

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYASAL EKSERJİ HESAPLAMA YÖNTEMLERİNİN
PETROL TÜREVİ HAFİF YAKITLARA UYGULANMASI**

Kimya Mühendisi Begüm TOPAÇ

**F.B.E. Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Fatma KARACA (MARMARA ÜNİ.)

İSTANBUL, 2008

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTIMA LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ	ix
ÖZET	x
ABSTRACT	xi
1. GİRİŞ	1
2. PETROL	3
2.1 Genel	3
2.2 Petrolün Fiziksel Özellikleri	4
2.2.1 Renk ve koku	4
2.2.2 Yoğunluk, özgül ağırlık ve API derecesi	4
2.2.3 Viskozite	5
2.2.4 Anilin noktası	6
2.2.5 Isıl özellikleri	7
2.2.6 Alevlenme noktası	7
2.3 Petrolün Bileşenleri	7
2.3.1 Açık zincir veya alifatik bileşikler	8
2.3.2 Halkalı bileşikler	8
3. PETROL TÜREVİ YAKITLAR	9
3.1 Gazlar	10
3.1.1 Sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG)	10
3.1.2 Doğal gaz	11
3.1.3 Rafineri gazı	12
3.2 Benzin	13
3.2.1 Parafinler	14
3.2.2 Olefinler	15
3.2.3 Sikloparafinler (naftenler)	15
3.2.4 Aromatikler	16
3.3 Nafta	16

4.	EKSERJİ KAVRAMI.....	18
4.1	Ekserji Bileşenleri.....	20
4.2	Kimyasal Ekserji.....	24
5.	KİMYASAL EKSERJİ HESAPLAMA MODELLERİ.....	27
5.1	Sussman Tarafından Önerilen Yöntem.....	27
5.2	Szargut, Moris ve Steward Tarafından Önerilen Yöntem	30
5.2.1	Atmosferik havadaki referans madde türleri	30
5.2.2	Standart kimyasal ekserji.....	31
5.2.3	Deniz suyunda çözülmüş referans madde türleri	36
5.2.4	Katı referans madde türleri	38
5.2.5	Çözeltilerin kimyasal ekserjisi.....	41
5.2.6	Yakıtların kimyasal ekserjisi	42
5.3	Bejan, Tsatsaronis ve Moran Tarafından Önerilen Yöntem.....	46
5.3.1	Gazların ve gaz karışımlarının standart kimyasal ekserjileri.....	46
5.3.2	Yakıtların standart kimyasal ekserjisi.....	48
5.4	Kabo, Govin ve Kozyro Tarafından Önerilen Yöntem	50
5.4.1	Referans çevre modeli	50
5.4.2	Alkanların ekserjilerinin hesaplanması	51
5.5	Rivero, Rendon ve Monroy Tarafından Önerilen Yöntem.....	53
5.5.1	Ham petrol karışım karakterizasyonu.....	54
5.5.2	Ham petrol karışımlarının kimyasal ekserji hesabı	54
5.6	Govin, Diky, Kabo ve Blokhin Tarafından Önerilen Yöntem	56
5.6.1	Kimyasal ekserji eşitliği	57
5.6.2	İdeal çözeltilerin karışma etkisi ve ideal çözeltiler olmamanın etkisi	57
5.7	Rivero, Montero ve Garfias Tarafından Önerilen Yöntemler	58
5.7.1	Szargut modeli	58
5.7.2	Kotas modeli.....	60
5.7.3	Sonuçlar	60
6.	PETROL TÜREVİ HAFİF YAKITLARA İLİŞKİN KİMYASAL EKSERJİ HESAPLAMALARI	62
6.1	Kimyasal Ekserji Hesaplamalarında Uygulanabilecek Yöntemler.....	62
6.2	Hesaplamalarda Kullanılacak Yöntemlerin Seçimi.....	63
6.3	Hesaplamalar ve Bulgular	73
6.3.1	Yakıtların kimyasal ekserjilerinin hesaplanması	76
6.3.2	Yakıt bileşenlerinin standart kimyasal ekserjileri	79
7.	SONUÇ ve ÖNERİLER	83
	KAYNAKLAR.....	85
	ÖZGEÇMİŞ.....	87

SİMGE LİSTESİ

a	Aktivite katsayısı
C_p	Sabit basınçta özgül ısı
e_{kim}	Birim mol temelinde kimyasal ekserji (kJ/mol)
e_{kim}^0	Birim mol temelinde standart kimyasal ekserji (kJ/mol)
E	Enerji (MW)
ΔE	Enerji değişimi (MW)
g	Yer çekimi ivmesi (m^2/s)
G	Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)
ΔG	Gibbs serbest enerjisi değişimi (kJ/mol)
G_f^0	Standart Gibbs serbest oluşum enerjisi (kJ/mol)
H	Entalpi (kcal/mol)
ΔH	Entalpi değişimi (kcal/mol)
H_0	Çevre şartlarında entalpi (kJ/mol)
H_f^0	Standart oluşum entalpisi (kJ/mol)
j	Referans iyonun element sayısı
L	Suyun buharlaşma ısısı (kJ/kg)
m	Standart molarite
n	Mol sayısı
P	Basınç (atm)
ΔP	Basınç değişimi (atm)
P_0	Çevre şartlarında basınç (atm)
Q	Isı (W)
ΔQ	Isı değişimi (W)
Q_c	Soğuk ısı kaynağının ısısı (kJ/kg)
Q_h	Sıcak ısı kaynağının ısısı (kJ/kg)
R	Gaz sabiti (kJ/kmol K)
S	Entropi (kJ/kg K)
ΔS	Entropi değişimi (kJ/kg K)
S_0	Çevre şartlarında entropi (kJ/kg K)
$S_{\text{üretim}}$	Entropi üretimi (kJ/kg K)
T	Sıcaklık (K)
ΔT	Sıcaklık değişimi (K)
T_0	Çevre şartlarındaki sıcaklık (K)
T_c	Soğuk ısı kaynağının sıcaklığı (K)
T_h	Sıcak ısı kaynağının sıcaklığı (K)
U	İç enerji (kJ)
ΔU	İç enerji değişimi (kJ)
v	Hız (m/s)
V	Hacim (m^3)
W	İş (kJ)
x	Mol kesri (katı ve sıvılar için)
y	Mol kesri (gazlar için)
z	Kütle kesri
z^+	Referans iyondaki artı elektrik yük sayısı.
η	Verim (%)
χ	Yükseklik (m)
Φ	Bağıl nem
Ξ	Ekserji (kJ/kg)
$\Delta \Xi$	Ekserji değişimi (kJ/kg)

E_a	Atalet ekserjisi (kJ/kg)
E_f	Fiziksel ekserji (kJ/kg)
E_i	İş ekserjisi (kJ/kg)
E_k	Kinetik ekserji (kJ/kg)
E_{kim}	Kimyasal ekserji (kJ/kg)
E_m	Maddesel ekserji (kJ/kg)
E_p	Potansiyel ekserji (kJ/kg)
E_Q	Isı ekserjisi (kJ/kg)

KISALTMA LİSTESİ

AID	Alt ısı değer
API	Amerika Petrol Enstitüsü (American Petroleum Institute)
BTEX	Benzen, toluen, etilbenzen, ksilen
ID	Isıl değer
KE	Kinetik enerji
LPG	Sıvılaştırılmış petrol gazı (liquified petroleum gas)
oz.ag	Özgül ağırlık
PE	Potansiyel enerji

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Petrolün viskozite, API derecesi ve sıcaklık ilişkisi	6
Şekil 3.1 Petrol rafinasyon aşamaları	9
Şekil 3.2 Pentan molekülü	14
Şekil 3.3 İsoptentan molekülü	15
Şekil 3.4 Penten molekülü	15
Şekil 3.5 Etil sikloheksan molekülü	16
Şekil 5.1 Tersinir prosesin sıcaklık-entropi diyagramı.....	28
Şekil 5.2 Szargut kimyasal ekserji hesaplama modelinin akış diyagramı (Szargut vd., 1988).33	
Şekil 5.3 Bir gazın kimyasal ekserjisini bulmak için kullanılan düzenek (Bejan vd., 1995)...	47
Şekil 5.4 Hidrokarbon yakıt C_aH_b 'nin standart kimyasal ekserjisini bulmak için kullanılan reaktör	48
Şekil 5.5 Proses akış diyagramı.....	52
Şekil 6.1 Katalitik dönüştürücü ünitesi.....	65
Şekil 6.2 Alkilasyon ünitesi.....	66
Şekil 6.3 Aromatik ekstraksiyon ünitesi.....	71
Şekil 6.4 Hafif yakıtlara uygulanan yöntemler ile elde edilen API derecesi ile yaklaşık kimyasal ekserji değerleri arasındaki ilişki.....	78

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Kaynama noktaları ve API derecelerine göre petrol kesirlerinin sınıflandırılması.	5
Çizelge 2.2 Bazı petrolere ait özgül ağırlık ve API dereceleri	5
Çizelge 2.3 Viskozite, yoğunluk ve API derecesinin hafif petrol, ağır petrol ve bitüm için değişim aralıkları	5
Çizelge 2.4 Anilin noktası	7
Çizelge 3.1 Petrol rafineri ürünleri ve karbon bileşiği aralıkları	9
Çizelge 3.2 Bir petrol kuyusundan çıkan serbest doğal gaz	12
Çizelge 3.3 Rafineri gazı bileşikleri ve kaynama noktaları	13
Çizelge 3.4 Benzinde bulunan parafin hidrokarbonlar	14
Çizelge 4.1 Enerji ve ekserji arasındaki temel farklılıklar	20
Çizelge 4.2 Ekserji bileşenleri	24
Çizelge 5.1 Gaz halde referans madde türlerinin kısmi basınçları ve kimyasal ekserji değerleri (T=298,15 K, P=101,325 kPa)	32
Çizelge 5.2 Deniz suyundaki referans madde türleri ve standart kimyasal ekserji değerleri	37
Çizelge 5.3 Dünya katmanının üst yüzeyinde bulunan bileşenler, litosferdeki referans madde türleri ve standart kimyasal ekserji değerleri	39
Çizelge 5.4 Farklı organik gruplar için β değerleri	43
Çizelge 5.5 Referans çevre modelindeki gaz referans madde türleri ve kuru hava ile %100 nemli havadaki kısmi basınçları	51
Çizelge 6.1 Kullanılabilecek kimyasal ekserji hesaplama modelleri ve ilgili eşitlikler	63
Çizelge 6.2 Fuel gas (yakıt gazı)-1 bileşimi	64
Çizelge 6.3 Fuel gas (yakıt gazı)-2 bileşimi	64
Çizelge 6.4 Reformat gaz bileşimi	65
Çizelge 6.5 Hafif hidrokarbonlar bileşimi	65
Çizelge 6.6 LPG (sıvılaştırılmış petrol gazı) bileşimi	66
Çizelge 6.7 LPG-1 (sıvılaştırılmış petrol gazı) bileşimi	66
Çizelge 6.8 LPG-2 (sıvılaştırılmış petrol gazı) bileşimi	66
Çizelge 6.9 Benzin-1 bileşimi	67
Çizelge 6.10 Benzin-2 bileşimi	70
Çizelge 6.11 Toluen bileşimi	71
Çizelge 6.12 Benzen bileşimi	71
Çizelge 6.13 SR Nafta bileşimi	72
Çizelge 6.14 Uygulanan kimyasal ekserji hesaplama yöntemleri	73
Çizelge 6.15 İncelenen yakıtların C, H, S, O ve N bileşimleri	73
Çizelge 6.16 İncelenen yakıtların hesaplanan β değerleri	74
Çizelge 6.17 İncelenen hafif yakıtların hesaplanan UID, AID ve yanma entalpisi değerleri	76
Çizelge 6.18 İncelenen hafif yakıtların hesaplanan kimyasal ekserji değerleri	76
Çizelge 6.19 İncelenen hafif yakıtların API dereceleri ve yaklaşık kimyasal ekserji değerleri	77
Çizelge 6.20 İncelenen yakıtlardaki bileşenlerin Eşitlik (5.17) ile hesaplanan standart kimyasal ekserji değerleri	79

ÖNSÖZ

Bitirme tezimizin hazırlanmasında bana yardımcı olan ve desteğini hiç eksik etmeyen hocam Sayın Doç.Dr. Fatma Karaca'ya teşekkür etmeyi bir borç bilir, mesleki ve özel hayatımda bilgi ve tecrübesiyle beni yönlendirerek bana kazandırdıklarından dolayı minnettarlığımı sunarım. Ayrıca, hocalarım Sayın Prof.Dr. Esen Bolat, Sayın Prof.Dr. Salih Dinçer, Prof. Dr. Olcay Kıncay, Yrd.Doç.Dr. Semra Özkan'a bilgi ve tecrübe aktarımları için teşekkür ederim.

Kimya Yüksek Mühendisi Ömer Faruk Dilmaç'a bilgi ve tecrübe aktarımlarının yanında, eksik etmediği desteği ve göstermiş olduğu sabrından dolayı özellikle çok teşekkür ederim. Ayrıca, bana destek olan tüm arkadaşlarıma ve eğitim hayatım boyunca emeği geçen tüm öğretmenlerime teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca maddi manevi desteklerini her an hissettiğim sevgili aileme, bana verdikleri emek için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET

Günümüzde, kullanılan enerjinin kalitesi ve verimli kullanımı, en önemli araştırma konularından birisidir. Fosil enerji kaynaklarının azalmasına bağlı olarak, bu kaynaklar için verimliliğin artırılmasına yönelik çalışmalar hızla devam etmektedir. Fosil enerji kaynaklarından elde edilen yakıtların kullanıldığı proseslerin verimleri, kaynakların azalması sebebi ile daha da önemli hale gelmektedir.

Proseslerin verimi, termodinamiğin birinci ve ikinci yasaları kullanılarak hesaplanır ve bu termodinamik kurallar ekserji analizinde uygulanır. Yapılan çalışmalarla enerji sistemlerinin daha verimli hale getirilmesi amaçlanır. Yanma reaksiyonlarının ve konsantrasyon değişimlerinin gerçekleştiği prosesler gibi kimyasal değişim proseslerinin analizinde kimyasal ekserji analizi önemli bir yer tutar. Kimyasal ekserji analizi ile, bir kimyasal değişim prosesinden elde edilebilecek maksimum yararlı iş hesaplanabilir. Bu tip bir analizin yapılabilmesi için, tüm kimyasal maddelerin kimyasal ekserji değerlerine ihtiyaç duyulur. Bu nedenle, petrol türevi yakıtlara ait kimyasal ekserji değerlerinin bilinmesi son derece önemlidir.

Bu çalışmada, kimyasal ekserji hesaplama yöntemleri ile, petrol ve petrol türevi yakıtlara uygulanabilen yöntemler verilmiştir. Yapılan çalışmada, kimyasal ekserji hesaplamalarında termodinamik verilerin çok önemli olduğu ve bu tip verilerin eksikliğinin uygulanabilecek yöntemleri kısıtladığı görülmüştür. Burada açıklanan yöntemler uygulanarak, termodinamik verilerine ulaşılan petrol türevi yakıtların kimyasal ekserji değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca, petrol türevi yakıtların bileşenlerinin de kimyasal ekserji değerleri hesaplanmış ve çizelgeler halinde sunulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Kimyasal ekserji, kimyasal ekserji hesaplamaları, petrol, petrol türevi yakıtlar, petrol türevi yakıtların kimyasal ekserji hesaplamaları.

ABSTRACT

These days the quality of energy and the its usage efficiently is one of the most important research subjects. Due to the decreasing of the fossil energy sources, studies are continued to increase the efficiency of these sources. The efficiency of the processes applied to use the fuels obtained from fossil energy sources is getting more important due to decrease of these sources.

Calculation of efficiency of processes is based on first and second laws of thermodynamics and these thermodynamic laws are used for exergy analysis. The aim of these studies is to make more efficiently of the energy systems. The chemical exergy analysis of chemical change processes like the processes where combustion reactions or concentration change reactions take place, have high importance. The maximum useful work obtainable from a chemical change process can be calculated by a chemical exergy analysis. To do this type of analysis, the chemical exergy values of all related chemical substances are needed. Therefore, the knowledge of the chemical exergy values of petroleum derived fractions have an important value.

In this work, the chemical exergy calculation methods and also the methods that can be applied to petroleum and petroleum derived fuels were given. The importance of the thermodynamic data in the calculation of chemical exergies and the limitations in applications encountered at the absence of this kind of data were also determined in this work. Chemical exergy values were calculated for petroleum derived fuels for which thermodynamic data were available, by using methods given here before. Furthermore, the values of chemical exergy were calculated and tabulated for the components of petroleum derived fuels.

Keywords: Chemical exergy, chemical exergy calculations, petroleum, petroleum derived fuels, chemical exergy calculations of petroleum derived fuels.

1. GİRİŞ

Günümüzde temel ihtiyaçlardan biri olan enerjinin kullanımı, toplumlar için bir gelişmişlik ölçütü sayılmaktadır. Sınırlı doğal kaynaklardan elde edilen enerji, talep artışına bağlı olarak daha da değerli hale gelmektedir. Günlük yaşamda kullanılan enerjinin büyük bir bölümü enerji dönüşüm sistemleriyle elde edilir. Ancak; petrol, doğal gaz ve kömür gibi dönüşümü sağlanan enerji kaynakları sınırlıdır ve zamanla azalmaktadır, bu nedenle, enerji kaynaklarının verimli bir şekilde kullanımını sağlayacak enerji sistemlerinin geliştirilmesi oldukça önemlidir.

Enerji dönüşümlerinin gerçekleştiği ya da enerjinin aktarıldığı sistemlerde ve cihazlarda termodinamik bilimi önemli bir rol oynamaktadır ve enerji ile ilgili çalışmalar termodinamik kurallar çerçevesinde yapılmaktadır. Yapılan çalışmalarda enerji dönüşüm sistemlerinin daha verimli hale getirilmesi amaçlanmaktadır. Enerjilerin değerlendirilmesinde son kullanım noktasındaki makinaların verimi ne kadar önemli ise, elde edilme amacıyla uygulanan dönüşüm prosesinin verimi de o kadar önemlidir. Kullanılan yakıtın enerjisinin elde edilmek istenen enerji türüne olabildiğince yüksek oranda dönüştürülmesi istenir; ancak enerji dönüşümünün %100 olması mümkün değildir. Çevre faktörleri ve dönüşümü gerçekleştiren sistemlerin verimleri düşünüldüğünde, yakıtın enerjisinin tamamının mekanik ya da ısı enerjisine dönüştürülmesi imkansızdır. Bu durumda, yakıttan elde edilebilecek maksimum enerji (ekserji) sınırlıdır. Bütün enerji dönüşümleri, tersinmezliklerin sebep olduğu sınırlar dahilinde gerçekleşmektedir ve enerji üretim sistemlerinin ve bu sistemleri oluşturan elemanların bu sınırlara göre analizi yapılmaktadır. Bu şekilde yapılan analiz yöntemi "ekserji analizi" olarak adlandırılır. Ekserji analizi ile sistemde ya da sistem bileşenlerinde ekserji kaybına neden olan tersinmezliklerin miktarları ve yerleri saptanabilir. Enerji analizinde çevre faktörleri tamamen göz ardı edildiğinden, sistemler karşılaştırılırken enerji yönünden karşılaştırma yeterli olmamaktadır. Bu nedenle, sistemlerin ekserji analizi ile elde edilen ekserjik verim yönünden karşılaştırması daha uygun olmaktadır. Ekserji veriminin arttırılabilmesi için tersinmezliklerin azaltılması gerekmektedir ve yapılan analiz ile, belirlenen tersinmezliklerin azaltılabilmesine yönelik alınabilecek önlemler belirlenmekte ve verim bu önlemler çerçevesinde mümkün olan en yüksek değere çıkartılmaktadır.

Ekserji analizi (kullanılabilirlik analizi), enerji kaynaklarının daha verimli kullanılması amacıyla yapılır; bu analiz ile, israf ve kayıpların yeri, nedeni ve büyüklüğü de saptanabilir. Bu tip bilgiler, enerji yönünden verimli yeni sistemlerin tasarımında ve var olan sistemlerin veriminin arttırılmasında kullanılabilir.

Enerji sistemlerinin pekçoğunda bazı petrol ürünleri yakıt olarak kullanılmaktadır. Petrol, günlük yaşantımızda sıkça karşımıza çıkan ürünlerin çıkış noktasını oluşturmakla beraber, sınırlı bir kaynaktır ve petrol için yapılan harcamalar gün geçtikçe artmaktadır. Petrol ve petrol ürünlerinin yakıt olarak kullanıldığı sistemlerde verim büyük bir önem teşkil etmektedir. Yapılacak enerji çalışmalarında yakıtın verimli bir şekilde dönüşümünün sağlanabilmesi için yakıtın sahip olduğu enerjinin bilinmesi gerekmektedir ve yakıtın ancak kullanılabilir olan kısmının (ekserjisinin) dönüştürülebilir olduğu bilindiğine göre, yakıtın sahip olduğu kimyasal ekserjinin bilinmesine ihtiyaç vardır. Bu durumda, petrol ürünlerinin kimyasal ekserji değerleri, enerji sistemleri için önemli veriler haline gelmektedir. Ancak, petrolün karmaşık bir yapıya sahip olması ve çıkarıldığı kaynağa göre farklı özellikler göstermesinden dolayı, petrol ürünlerinin kimyasal ekserjilerinin hesaplanması zordur.

Bu çalışmada, enerji verimliliği projelerine kaynak teşkil edecek; petrol, petrol türevi yakıtlar, ekserji, kimyasal ekserji ve kimyasal ekserji hesaplama yöntemlerine ilişkin bilgilere yer verilmiş; incelenen kimyasal ekserji hesaplama yöntemleri arasından seçilen hesaplama yöntemleri ile bazı petrol türevi yakıtların kimyasal ekserjileri hesaplanmıştır.

2. PETROL

2.1 Genel

Tam olarak neft yağı anlamına gelen petrol (Speight vd., 2001), yer altı rezervlerinde birikmiş sayısız hidrokarbon akışkanı tanımlamak için kullanılır ve orijinine göre renk, koku ve akış özellikleri bakımından farklılıklar gösterir. Tarihte petrol tanımlanırken kaynama noktası, gravite, koku ve viskozite gibi fiziksel özellikler kullanılmıştır. Düşük kaynama noktasına sahip bileşenler ve özgül ağırlığına göre hafif veya ağır petrol olarak tanımlanabilmektedir. Benzer şekilde koku özelliği, tatlı (düşük kükürt) veya ekşi (yüksek kükürt) ham petrolü ayırt etmek için kullanılmaktadır. Hafif - ağır veya tatlı - ekşi terimleri bileşime dayalı olarak türetilmese de, petrolü tanımlamak için kullanılır. Örneğin; hafif petrol (genelde konvansiyonel petrol olarak da bilinir), düşük kaynama noktasına sahip bileşenler ile balmumu benzeri moleküllerden oluşurken, ağır petrol, aromatik ve hetero-atom içeren yüksek kaynama noktasına sahip bileşenlerden oluşur; konvansiyonel petrole nazaran daha viskoz olmakla birlikte, yapı itibariyle bitum katı veya katıya yakındır.

Petrol üniform bir malzeme değildir, esasında kimyasal ve fiziksel (fraksiyonel) bileşimi bulunduğu yere ve petrol alanının yaşına göre değişmektedir. Birbirine bitişik iki kaynaktan belirgin şekilde farklı bileşimde petrol çıkarılabilmektedir. Petrolün oluşma şekli onun çeşitliliğini ve bölgesel oluşunu dikte ederek geniş ölçüde bileşim farklılığına yol açar. Bölgesel terimi ile ifade edilmek istenen, protopetrolün tabii olduğu sıcaklık ve basınca göre petrolün bileşiminin bölgesel ve yerel değişimlere bağlı olmasıdır. Bu sebeple, parafinik petrolde saf hidrokarbon içeriği %90'dan fazlayken, ağır ham petrolde bu içerik %50'dir ve katran ile bitümden bu miktarlardan çok daha azdır. Karbon ve hidrojen içeriği yaklaşık olarak ham petrolden ham petrole sabittir; fakat çeşitli hidrokarbon tiplerinin ve izomerlerin miktarı geniş aralıkta farklılık göstermektedir.

Başlangıçta petrol rafinasyonu, ham petrolde bulunan bileşenlerin basit bir fraksiyonundan ibaret olmuştur. Fakat daha özel ürünler için pazarlar geliştikçe ve daha fazla ham petrol veren alanlar buldukça, petrolde başlangıcından beri bulunan bileşiklerin molekül yapılarını değiştirmek için, kimyasal reaksiyonların kullanılması gerekli ve ekonomik olmaya başlamıştır. Böylelikle petrol endüstrisine, büyük oranda genişletilmiş ve duruma uyulabilir pazarlar açılmıştır. Petrol endüstrisi, karbon siyahı ve amonyaktan, etil alkol ve gliserine ve onlardan da sentetik lastik, sentetik elyaf ve plastiklere kadar pek çok kimyasal maddeyi üretmek amacıyla gerekli olan en ucuz hammaddeleri sağlamaktadır.

2.2 Petrolün Fiziksel Özellikleri

2.2.1 Renk ve koku

Petrol genellikle kahverengi, koyu yeşil ya da siyah renktedir. Hafif (yüksek graviteli) petroler açık kahverengi, sarı ya da yeşil renkte olurken, ağır (düşük graviteli) petroler koyu kahverengi ya da siyah renktedir (Speight vd., 2001).

Petrolün içeriğinde daha çok hafif hidrokarbonlar mevcut ise, hoş kokuludur; ancak, içeriğindeki doymamış hidrokarbonlar, kükürt ve azot oranı arttıkça kokusu ağırlaşır.

2.2.2 Yoğunluk, özgül ağırlık ve API derecesi

Petrolün yoğunluğu ve özgül ağırlığı tüm özelliklerinde olduğu gibi, kimyasal bileşimine bağlıdır; dolayısıyla, petrol içerisindeki toplam hidrokarbon oranı, gaz oranı, asfalt gibi ağır hidrokarbon bileşiklerinin oranı, kükürt oranı bu değerleri etkiler. Petrolün yoğunluk ve özgül ağırlık değerleri, petrolün kalitesi, aromatik, naftanik, parafinik karakterinin belirlenmesinde kullanılır. Özgül ağırlık aromatik petroler için yüksek değerlerde iken, parafinik petroler için düşük değerlerde olur. Hafif parafinik ham petrolerin özgül ağırlık değerleri, yaklaşık 0,8, ağır ham petrolerin yaklaşık 0,98, bitümün ise 1,00-1,03 arasındadır (Speight vd., 2001). Rus petrolü en hafif petrol olarak bilinir ve özgül ağırlığı 0,65 iken, en ağır petrol olarak bilinen Meksika petrolünün özgül ağırlığı 1,08 değerindedir (Speight vd., 2001).

Petrol endüstrisinde yoğunluk ve özgül ağırlık verileri yerine, yaygın olarak özgül ağırlık değerinden elde edilen API (American Petroleum Institute) derecesi kullanılmaktadır. Petrol kuyuları API derecesi ile sınıflandırılmakta, petrol fiyatları API derecelerine göre belirlenmektedir. API derecesi, Eşitlik 2.1 ile verilmektedir (Speight vd., 2001).

$$API = \left(\frac{141,5}{\text{oz.ag.}(15,6^{\circ}\text{C})} \right) - 131,5 \quad (2.1)$$

API derecesine göre petrol kesirlerinin sınıflandırılması Çizelge 2.1’de verilmektedir.

Dünya petroleri genel olarak 27°-35° API derecesine sahiptir. Bazı petrolere ait özgül ağırlık ve API dereceleri Çizelge 2.2’de verilmektedir.

Çizelge 2.1 Kaynama noktaları ve API derecelerine göre petrol kesirlerinin sınıflandırılması (Speight vd., 2001).

SINIF	250-270°C		275-300°C	
	API derecesi	TÜR	API derecesi	TÜR
Parafinik- Naftanik	>44,0	Parafinik	<20,0	Naftanik
Parafinik-Ara bölge	>40,0	Parafinik	20,1-29,9	Ara bölge
Parafinik	>40,0	Parafinik	>30,0	Parafinik
Ara bölge- Naftanik	33,1-39,9	Ara bölge	<20,0	Naftanik
Ara bölge	33,1-39,9	Ara bölge	20,1-29,9	Ara bölge
Ara bölge-Parafinik	33,1-39,9	Ara bölge	>30,0	Parafinik
Naftanik	<33,0	Naftanik	<20,0	Naftanik
Naftanik -Ara bölge	<33,0	Naftanik	20,1-29,9	Ara bölge
Naftanik – Parafinik	33,0	Naftanik	>30,0	Parafinik

Çizelge 2.2 Bazı petrolere ait özgül ağırlık ve API dereceleri (Speight vd., 2001).

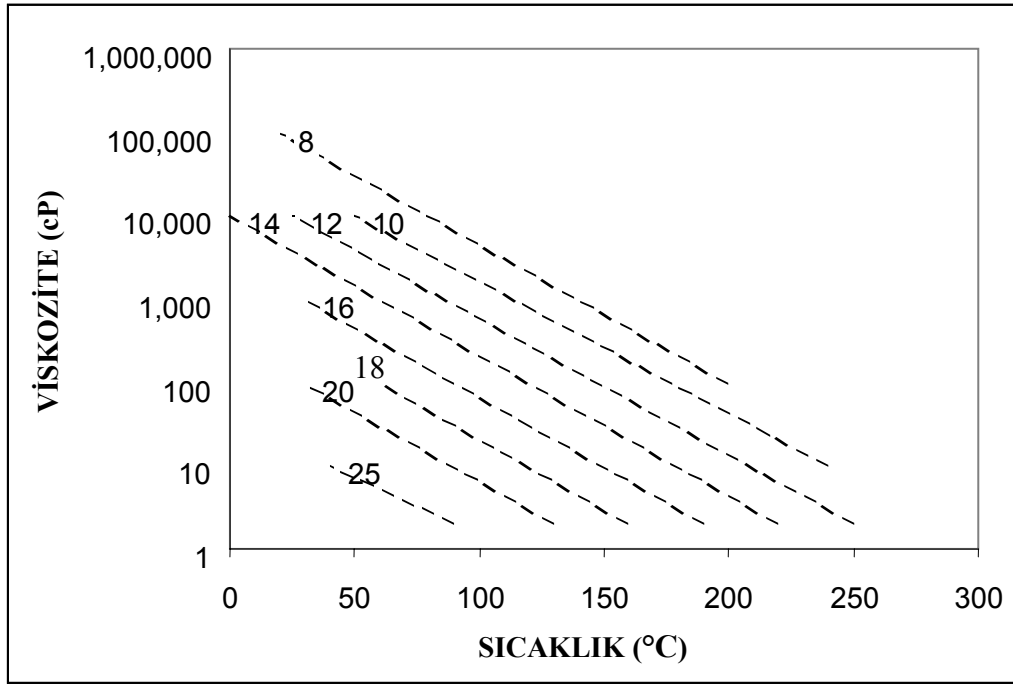
HAM PETROLÜN ÇIKARILDIĞI YER	ÖZGÜL AĞIRLIK	API DERECESESİ
PENSİLVANYA	0,800	45,4
OKLAHOMA	0,816	41,9
TEKSAS	0,827	39,6
İRAN	0,836	37,8
SUUDİ ARABİSTAN	0,840	37,0
İRAK	0,844	36,2
KALİFORNİYA	0,858	33,4
KUVEYT	0,860	33,0
BAHREYN	0,861	32,8
VENEZUELLA	0,950	17,4

2.2.3 Viskozite

Viskozite, bir akışkanın akmaya karşı gösterdiği dirençtir. Petrolün viskozitesi bileşimine göre değişmektedir ve ağır bileşenlerin oranı arttıkça viskozite artmaktadır. Ayrıca sıcaklık, basınç ve yüzey gerilim etkileri petrolün viskozite değerini etkilemektedir. Ham petrolün farklı koşullardaki viskozite değerlerinin bilinmesi; ham petrolün elde edilmesi, taşınması ve işlenmesi esnasında önemlidir. Viskozite, yoğunluk ve API derecesinin hafif petrol, ağır petrol ve bitüm için değişim aralıkları Çizelge 2.3 ile verilmektedir. Şekil 2.1’de viskozite, API derecesi ve sıcaklık ilişkisi gösterilmektedir.

Çizelge 2.3 Viskozite, yoğunluk ve API derecesinin hafif petrol, ağır petrol ve bitüm için değişim aralıkları (Speight vd., 2001).

	VİSKOZİTE (cP)	YOĞUNLUK (kg/m ³)	API DERECESESİ
HAFİF PETROL	10 - 1.000	880 - 950	35 - 15
AĞIR PETROL	1.000 - 100.000	950 - 1.000	15 - 10
BİTÜM	100.000 - 1.000.000	>1.000	<10



Şekil 2.1 Petrolün viskozite, API derecesi ve sıcaklık ilişkisi (Speight vd., 2001).

2.2.4 Anilin noktası

Anilin noktası petrolün bileşimi hakkında genel bilgi veren önemli bir özelliktir. Anilin, yakıtların bileşimindeki alifatikler, naftenler ve aromatikler ile farklı sıcaklıklarda farklı karışma özellikleri gösterir. Aromatikler anilinde kolayca çözüldükleri halde, naften ve alifatikler sadece yüksek sıcaklıkta çözünürler. Bu bilgiler doğrultusunda anilin noktası, eşit hacimdeki petrol ürünü ile anilin karışımının homojen ve saydam bir karışım meydana getirdiği minimum sıcaklık olarak tanımlanır. Alifatikler, naftenler ve aromatikler için anilin noktaları Çizelge 2.4'te verilmiştir.

Çizelge 2.4 Anilin noktası (Speight vd., 2001).

ANİLİN NOKTASI	
ALİFATİKLER	>50°C
NAFTENLER	30°C – 50°C
AROMATİKLER	<0°C

2.2.5 Isıl özellikleri

Petrolün özgül ısı değeri, petrolü işleme almadan önce ön ısıtma istendiğinde, verilmesi gereken ısı miktarının hesaplanması için gerekli olan bir bilgidir. Ayrıca tüm ısıtma ve soğutma proseslerinde net ısı akılarının hesaplanabilmesi için, petrol kesirlerinin özgül ısı değerleri önemli verilerdir.

Kritik sıcaklıkta gizli ısı sıfırdır. Buharlaşma ısısı petrol endüstrisinde daha önemli bir veridir ve molekül ağırlığı arttıkça buharlaşma ısısı da artar. Parafinler için sıcaklık ve basınç arttıkça buharlaşma ısısı azalır.

Petrol ürünlerinin kullanıldığı tüm sistemlerde enerji denkliklerinin yapılabilmesi için ısı özellikler bilinmelidir.

2.2.6 Alevlenme noktası

Alevlenme noktası petrolün saflığının belirlenmesinde önemli bir veridir. Örneğin; kerosen jet yakıtının alevlenme noktası 37,78°C'dir. Alevlenme noktasının bilinmesi petrolün taşınması, depolanması gibi durumlarda güvenlik tedbirleri için de oldukça önem taşır.

2.3 Petrolün Bileşenleri

Ham petrol, metandan asfalta kadar uzanan, yüzlerce farklı kimyasal maddeden oluşmuştur. Bileşenlerin çoğunluğunu hidrokarbonlar (%83-87 karbon ve %11-14 hidrojen) oluşturmasına karşın, yapılan kantitatif analizler az miktarlarda azot (%0-6) ve oksijen (%0-3,5) bulunduğunu göstermektedir.

Ham petroler bileşim yönünden farklılıklarıyla karakterize edilirler ve üç sınıfa ayrılırlar:

1. Parafin esaslı olanlar: Bu ham petroler öncelikle açık zincirli bileşiklerden oluşurlar. Düşük oktan sayılı normal (ham petrolden doğrudan elde edilen) benzin verirler. Çok üstün niteliklere sahip olup, mumlu kaydırıcı yağ stoklarını oluştururlar.

2. Ara kademe esaslı olanlar: Bu ham petroler hem parafinik ve hem de naftanik bileşiklere sahiptirler. Orta kalitede normal benzin ve yağlama yağı (lubrikant) elde edilir. Bu petrolerde, mum ve asfalt bir arada bulunur.

3. Naftalin esaslı olanlar: Yüksek oranda siklik (naftanik) bileşiklere sahiptirler. Oldukça yüksek oktan sayılı, normal benzin verirler. Kaydırıcı yağ fraksiyonları, çözücü ekstraksiyonu ile rafine edilir ve içerisinde asfalt mevcuttur.

Petrolde bulunan hidrokarbonlar, aşağıda açıklandığı şekilde, iki temel sınıfa ayrılabilirler.

2.3.1 Açık zincir veya alifatik bileşikler

C_nH_{2n+2} n-parafin sınıfı hidrokarbonlar, pek çok ham petrolde diğer sınıfların her birinden daha büyük bir bölümünü oluştururlar. Örneğin normal benzinde n-parafinler çoğunluğu oluştururlar. C_nH_{2n+2} isoparafin serileri katalitik reforming, alkilasyon ve izomerizasyon prosesleri ile üretilirler.

C_nH_{2n} olefin serileri, ham petrol içerisinde ya hiç yoktur veya çok az miktarlarda bulunurlar. Kraming prosesi ile büyük miktarlarda olefin elde edilir. Olefinler, normal parafinlerden daha iyi; fakat dallanmış parafin ve aromatiklerden daha zayıf vuruntu önleme özelliğe sahiptirler. Ham petrolden elde edilen olefinler, kimyasal prosesler ve dönüşümler yoluyla diğer ürünlerin eldesinde kullanılan en önemli bileşikler sınıfıdır. Düşük molekül ağırlıklı üyelerine örnek olarak etilen, propilen ve bütülen gösterilebilir. Kraming yapılmış benzinler ve artık ürünlerinde, serinin daha yüksek ürünleri bulunur.

2.3.2 Halkalı bileşikler

C_nH_{2n} naftalin serileri, olefin serileri ile aynı ampirik formüle sahiptirler ve tümüyle doyurulmuş üyelerinden farklıdır. Pek çok ham petrolde, ikinci en çok bulunan bileşik serisini oluştururlar. Her tip ham petrolden elde edilen distile petrol ürünleri ve kaydırıcı yağlarda bu naftalinler mevcuttur.

C_nH_{2n-6} aromatik veya benzen serileri, pek çok ham petrolde yalnızca az bir miktar bulunmalarına rağmen, Borneu ve Sumatra ham petrolerinde oldukça fazla miktarda bulunurlar. Bu bileşikler, kimyasal proseslerle elde edilirler ve yüksek vuruntu önleme özelliğine sahiptirler.

Çizelge 3.1 (devam).

Yağlayıcı Yağ	>C20		>343	
Asfalt	>C20		>343	
Kok	>C50*		>1000*	

*Karbon sayısı ve kaynama noktasının belirlenmesi çok zordur, verilen değerler örnek olarak verilmiştir.

Bu çalışmada da bu ürünlerden yakıt olarak kullanılan rafineri gazı, sıvılaştırılmış petrol gazı, benzin ve naftanın ayrıntılı açıklamalarına yer verilmiştir.

3.1 Gazlar

Petrol gazı ve rafineri gazı tanımı genellikle sıvılaştırılmış petrol gazını (LPG) veya rafineri destilasyon kolonundan aynı seviyede çıkan gazı tanımlamak için kullanılır. Burada ‘‘petrol gazı’’ sıvılaştırılmış petrol gazını tanımlamakla beraber; doğal gaz ve rafineri gazını da tanımlamaktır ve her gaza sırasıyla petrol gazı yerine kendi adlarıyla atıfta bulunmaktadır. Yine de, her gazın bileşimi değişiklik göstermektedir (Çizelge 3.1).

3.1.1 Sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG)

Sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG), doğal gaz rafinajı, petrol stabilizasyonu ve petrol arıtma esnasında üretilen, ve temel olarak propan ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$, kaynama noktası: -42°C , -44°F) ve bütandan ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ kaynama noktası: 0°C , 32°F) oluşan gaz halindeki hidrokarbon karışımıdır (Speight vd., 2001). Bu hidrokarbonlar taşıma ve depolama amaçlı olarak basınç altında sıvılaştırılır. Propan ve bütan; doğal gaz ve rafineri operasyonlarından elde edilir, ancak, sonraki aşamalarda önemli miktarlarda ortamdan ayrılması gereken olefinler ortaya çıkmaktadır.

Isıtma amaçlı kullanılan sıvılaştırılmış petrol gazındaki propilen ve bütilenlerin varlığının kritik bir önemi yoktur. Bu olefinlerin buhar basıncı propan ve bütandan biraz daha yüksek olmakla birlikte, alevlenme hızı oldukça yüksektir. Propan ve bütanın alevlenme hızı düşük olduğundan dolayı bu bir avantaj olabilmektedir. Yine de, olefinlerin sıvılaştırılmış petrol gazı içerisinde istenmiyor olmasının nedeni, olefinlerin is yapma eğilimidir.

Bunlara ek olarak, sıvılaştırılmış petrol gazı değişik sınıflarda bulunabilmektedir. Bunlardan ticari propan ağırlıklı olarak propan ve/veya propilenden oluşmakta iken, ticari bütan ağırlıklı olarak bütanlar ve/veya bütilenlerden oluşmaktadır. Ticari propan-bütan karışımları özel gereksinimleri karşılamak için üretilmektedirler ve bu karışımlar düşük ortam sıcaklığı ile

karşılaşıldığında yakıt olarak kullanılmaktadırlar.

Sıvılaştırılmış petrol gazı ve sıvılaştırılmış doğal gaz için aynı tesis depolama amaçlı olarak kullanılabilir. Sıvılaştırılmış gazlar, sıvı fazda taşındıktan sonra buharlaştırılır ve tekrar gaz olarak kullanılırlar. Bunun için, sıvılaştırılmış petrol gazı uygun basınç ve ortam sıcaklığında tutulmalı ve -1 ila 60°C arasında saklanmalıdır. Bazı uygulamalarda sıvılaştırılmış petrol gazının sıvı fazda kullanımı ekonomik ve uygundur. Normal (gaz halde) kullanımı için, sıvılaştırılmış petrol gazı içerisindeki kirleticilerin, sistemde korozyona sebep olmamaları ve gaz akışını engellemeleri için belli bir seviyenin altında tutulmaları gerekir. Örneğin, hidrojen sülfür (H₂S) ile karbonil sülfür (COS) içermemelidirler. Dimetil sülfür (CH₃SCH₃) ve etil merkaptan (C₂H₅SH) gibi organik kükürtler ise, kokulandırma amacıyla genellikle 50ppm'e kadar olan konsantrasyonlarda kullanılmaktadırlar.

Sıvılaştırılmış petrol gazındaki (veya doğal gazda) suyun varlığı hidratların oluşumuna neden olabileceğinden, istenmeyen bir durumdur. Ortamda suyun varlığı, suyun çığ noktasına ulaşıldığı şartlarda hat tıkanmalarına sebebiyet vermektedir. Eğer su miktarı kabul edilebilir değerlerin üzerinde ise, az miktarda metanol ilavesi ile bu tür etkilerin önüne geçilir. Ayrıca, yağlama yağı ve orta distilat bileşenleri gibi yüksek kaynama noktasına sahip bileşenler sıvılaştırılmış petrol gazını kirletebileceklerinden, istenmeyen seviyelere ulaşmadan engellenmelidirler. Özellikle diolefinler olmak üzere, olefinler polimerizasyona yatkındırlar ve ortamdan giderilmeyi gerektirirler.

3.1.2 Doğal gaz

Doğal gaz, petrol rezervlerinde serbest gaz, rezervde petrol ile eriyik halde veya sadece gaz bileşenleri içeren rezervlerde bulunmaktadır. Hidrokarbon içeriği, diğer bileşenlerden az da olsa metan ve etan karışımından (kuru gaz) oluşabilir. Diğer bir türü, metandan pentana ve hatta hekzan ve heptana kadar olan hidrokarbonları içermektedir (ıslak gaz). Her iki durumda da biraz karbondioksit ve helyum içeren inert gazlar, hidrojen sülfür ve az miktarda organik kükürt bir arada bulunmaktadır.

Buradaki gaz faz ve sıvı faz karışımları ham petrol ve doğal gaz içinde metandan bütana (C₁ den C₄'e) kadar olan hidrokarbonları kapsadığı gibi, ham petrolün diğer ürünlere dönüştürüldüğü ısıl prosesler esnasında üretilen gazları da içermektedir. Hidrokarbonlara ek olarak karbondioksit, hidrojen sülfür ve amonyak gibi gazlar da petrol rafinasyonu esnasında üretilirler ve bunların uzaklaştırılması gerekmektedir. Çeşitli proseslerin gaz akımlarında olefinler de bulunmaktadır. Ancak, petrokimyasal işlemlerde kullanılmak üzere

uzaklaştırıldıklarından, sıvılaştırılmış petrol gazında olefinler bulunmazlar.

Ham doğal gaz bileşimi çok çeşitlidir. Bileşenler çeşitli hidrokarbon grupları ve hidrokarbon olmayan gruplardan oluşurlar (Çizelge 3.2).

Çizelge 3.2 Bir petrol kuyusundan çıkan serbest doğal gaz (Speight vd., 2001).

Kategori	Bileşik	Miktar (%)
Parafinik	Metan (CH ₄)	70-98
	Etan (C ₂ H ₆)	1-10
	Propan (C ₃ H ₈)	İz-5
	Bütan (C ₄ H ₁₀)	İz-2
	Pentan(C ₅ H ₁₂)	İz-1
	Hekzan(C ₆ H ₁₄)	İz-0,5
	Heptan ve üstü(C ₇ ⁺)	İz yok
Siklik	Siklopropan (C ₃ H ₆)	İz
	Sikloheksan (C ₆ H ₁₂)	İz
Aromatik	Benzen (C ₆ H ₆), diğerleri	İz
Hidrokarbon olmayan	Azot (N ₂)	İz-15
	Karbon dioksit (CO ₂)	İz-1
	Hidrojen sülfür(H ₂ S)	Bazen iz
	Helyum (He)	İz-5
	Diğer sülfür ve azot bileşikleri	Bazen iz
	Su (H ₂ O)	İz-5

3.1.3 Rafineri gazı

Rafineri gazı petrolün destilasyonu esnasında elde edilen yoğunlaştırılmayan gazlardır (Speight vd., 2001). Çoğunlukla, hidrojen (H₂), metan (CH₄), etan (C₂H₆), propan (C₃H₈), bütan (C₄H₁₀) ve olefinlerden (RCH=CHR¹, R ve R¹ hidrojen veya metil grubu) oluşmakla birlikte, petrokimyasal proseslerden çıkan gazları da içerebilmektedir (Çizelge 3.3). Etilen (eten, CH₂=CH₂, kaynama noktası: -104°C), propen (propilen, CH₃CH=CH₂, kaynama noktası: -47°C, -53 °F), bütlen (bütlen-1, CH₃CH₂CH=CH₂, kaynama noktası: -5°C, 23°F), iso-bütülen[(CH₃)₂C=CH₂, kaynama noktası-6°C, 21°F], cis- ve trans-2- bütlen (CH₃CH=CHCH₃, kaynama noktası: ~1°C, 30°F), ve bütadien (CH₂=CHCH=CH₂, kaynama noktası: -4°C, 24°F) gibi olefinlere ek olarak yüksek sıcaklıkta kaynayan olefinler çeşitli rafinasyon prosesleri ile üretilmektedirler.

Tüm durumlarda, uygulama çerçevesinde gazın hidrokarbon tipine dayanılarak bilinen bileşimi diğerlerinden daha önemlidir. Örneğin, petrokimyasal uygulamalarda propilen ve bütülenin %10'dan fazla bulunması (v/v), buhar reforming öncesinde hidrosülfürizasyon

üzerinde ters etki yaratmaktadır. Diğer taraftan, örneğin iso-oktanın, iso-bütan ve bütilenden üretilmesi şeklindeki petrokimyasal proseslerde, doymuş hidrokarbonların varlığı istenmemektedir.

Çizelge 3.3 Rafineri gazı bileşikleri ve kaynama noktaları (Speight vd., 2001).

GAZLAR	KAYNAMA NOKTASI (°C) (1 atm)
Metan	-161,5
Etilen	-103,7
Etan	-88,6
Propilen	-47,7
Propan	-42,1
İzo-Bütan	-11,7
İzo-Büten	-6,9
1-Büten	-6,3
1,3-Bütadien	-4,4
n-Bütan	-0,5
trans-2-Büten	0,9
cis-2-Büten	3,7
1,2-Bütadien	10,9

3.2 Benzin

Benzin, petrolden türetilen uçucu, yanıcı hidrokarbonların bir karışımıdır ve uçak hariç motorlu araçların içten yanmalı motorlarında yakıt olarak kullanılmaktadır. Motor benzininin kaynama noktası -1°C ila 216°C arasındadır. Bu kaynama aralığındaki hidrokarbon bileşenler molekül yapılarında 4-12 karbon içermektedirler.

Benzin neredeyse tüm hidrokarbonları içeren bir karışımıdır ve muhtemelen herhangi bir karışımda farklı oranlarda yüzlerce çeşitte hidrokarbon bulunmaktadır. Bunlar, özellikleri bakımından birbirlerinden farklılıklar göstermektedirler ve bu farklılıklar molekül içerisindeki karbon ve hidrojen sayıları ile bu atomların moleküldeki farklı dizilimlerinden kaynaklanır. Temel molekül yapısı, benzin içindeki hidrokarbonları farklı sayılarda karbon ve hidrojen atomlarının bileşiklerini içeren dört kimyasal seriye ayırır. Küçük moleküller az sayıda atom içerir ve düşük kaynama noktasına sahiptirler, büyük moleküller ise yapılarında daha fazla atom bulundurlar. Bu dört kimyasal seri veya hidrokarbon tipleri; parafinler, olefinler, sikloparafinler (naftenler), aromatikler olarak gruplandırılırlar.

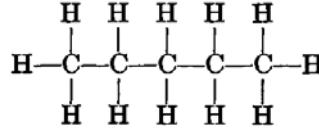
3.2.1 Parafinler

Parafinlerin genel formülü C_nH_{2n+2} şeklindedir ve her karbon atomu için iki tane hidrojen atomu ile her molekül için ekstra ikişer adet hidrojen atomu bulunmaktadır. Bu serinin en bilinen üyesi bizlerin de çok tanıdık olduğu marsh gazı olarak da bilinen metandır (CH_4). Metan, etan (C_2H_6) ve propan (C_3H_8) gaz halde bulunmaktadır ve genellikle benzinde bulunmamaktadırlar. Benzinde bulunan parafinler ise, Çizelge 3.4'te listelenmiştir.

Çizelge 3.4 Benzinde bulunan parafin hidrokarbonlar (Guthrie, 1960).

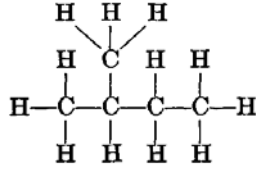
Bütan	C_4H_{10}
Pentan	C_5H_{12}
Hekzan	C_6H_{14}
Heptan	C_7H_{16}
Oktan	C_8H_{18}
Nonan	C_9H_{20}
Dekan	$C_{10}H_{22}$
Undekan	$C_{11}H_{24}$
Dodekan	$C_{12}H_{26}$

Parafin serilerinde karbon atomları zincir şeklinde birbirlerine bağlanmışlardır. Örneğin pentan molekülü Şekil 3.2 ile gösterilmiştir.



Şekil 3.2 Pentan molekülü (Guthrie, 1960).

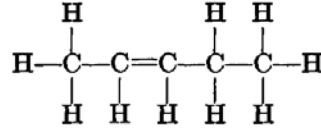
Eğer zincir yukarıdaki şekildeki gib düz ise, bileşik ‘normal’ (n-pentan) olarak tanımlanır. Eğer zincir aşağıdaki gibi dallanmış ise parafin ‘iso-’ (isopentan) şeklinde tanımlanır. Serinin yüksek molekül ağırlığına sahip üyelerinde çok yüksek oranda dallanmış zincirli bileşikler (18 farklı oktan ve 75 farklı dekan gibi) bulunmaktadır.



Şekil 3.3 İsoptentan molekülü (Guthrie, 1960).

3.2.2 Olefinler

Bunlar genel olarak C_nH_{2n} formülüne sahiptirler ve parafinler gibi zincirli bileşiklerdir; fakat molekülün bir yerinde iki karbon atomu arasında çift bağ vardır ve iki hidrojen atomu ortadan kaldırılmıştır. Bileşik isimlerinin sonuna -an eki yerine -en eki getirilmiştir, bütan ve penten gibi. Pentenlerden herhangi birinin yapısal formülü Şekil 3.4 ile gösterilmiştir.

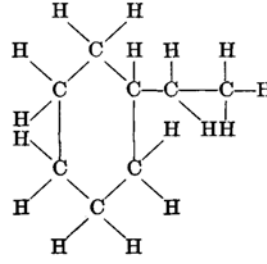


Şekil 3.4 Penten molekülü (Guthrie, 1960).

Moleküldeki çift bağ çok yüksek miktarlarda farklı karbon ve hidrojen atomları dizilimine olanak vermektedir, 18 oktan'a karşılık 66 çeşit okten bulunmaktadır.

3.2.3 Sikloparafinler (naftenler)

Bunların da genel formülü olefinlerdeki gibi C_nH_{2n} şeklindedir; fakat sikloparafinlerde karbon atomları arasında çift bağ yerine bir veya birden fazla parafin zincirinin bağlanabileceği beş veya altı karbon atomlarından oluşan halka mevcuttur. Örneğin; Etil sikloheksan, C_8H_{16} gibi. C_8H_{16} genel formülü için dört sikloheksan ve dört siklopentan veya toplam sekiz adet sikloparafin bulunmaktadır (Beşten az veya altıdan fazla karbon atomu içeren hidrokarbon halkaları eser miktarda bulunmuştur; fakat burada önem arz etmemektedirler).



Şekil 3.5 Etil sikloheksan molekülü (Guthrie, 1960).

3.2.4 Aromatikler

Aromatiklerin genel formülü C_nH_{2n-6} şeklindedir ve bu moleküller benzen halkası olarak bilinen karakteristik bir yapı içermektedirler. Bu halkada her bir karbon atomuna bağlı sadece bir tane hidrojen atomu bulunmaktadır. Bu hidrojen atomlarının bir veya birkaçı parafin zincirleri ile yer değiştirebilir. Aromatiklerin en bilinen üyeleri benzen (C_6H_6), toluen (C_7H_8), ksilen (C_8H_{10})'dir. Dört farklı ksilen ve sekiz tane C_9 aromatikleri vardır, bunlardan birisi de II. Dünya savaşında uçak yakıtı olarak kullanılan kümendir.

Bu dört seri halindeki hidrokarbonların haricinde, diğer serilere ait eser miktarda önemsiz hidrokarbonlar da bulunmaktadır. Ayrıca kükürt, oksijen ve azot içeren bileşiklerden de az miktarda mevcuttur.

3.3 Nafta

C_5 ve C_{17} karbon bileşiklerinin karışımı olan nafta, $-30^\circ C$ ile yaklaşık olarak $200^\circ C$ aralığında kaynayan sıvı petrol ürünüdür. Kimyasal temelde, naftanın tam olarak tanımlanması çok zordur; çünkü nafta ile aynı kaynama aralığında yer alan parafin izomerlerine ek olarak; parafinler, naftenler, aromatikler ve olefinler de değişen oranlarda bulunmaktadır. Bu aralıkta farklı kaynama noktalarına sahip nafta çeşitleri bulunmaktadır. Nafta ile eşanlamlı olarak kullanılan petrol çözücüsü terimi, naftadan elde edilen özel sıvı hidrokarbon fraksiyonlarıdır ve endüstriyel proseslerde kullanıldığından endüstriyel nafta olarak da tanımlanır. Diğer fraksiyonlar endüstriyel ispiroto ($30^\circ C - 200^\circ C$ arasında destile edilir) ve beyaz ispiroto ($135^\circ C - 200^\circ C$ arasında destile edilir) olarak alt bölümlere ayrılan beyaz ispiroto olarak oluşmaktadır. Naftayı bu kadar değerli kılan ise çözücü olarak kararlı ve saf olmasıdır.

Nafta üretiminde en fazla kullanılan yöntem destilasyondur. Destilasyon biriminin tasarımına bağlı olarak bir veya iki nafta akımı üretilir. Rafineri benzinine benzeyen ve bitiş noktası

205°C civarında olan tek bir nafta veya aynı fraksiyonun hafif ve ağır nafta akımları üretilebilir. Çeşitli yöntemlerle kükürt bileşikleri uzaklaştırılır veya zararsız hale getirilir. Kimyasal işlemlerin yerine hidrojen reformlama prosesleri de kullanılmaktadır. Düşük kükürt içeriği sebebiyle nafta solvent olarak tercih edilmektedir ve bilinen yöntemlerle kükürt bileşikleri uzaklaştırılabilmektedir. Az miktarda aromatikler naftaya çok az koku vermektedir; fakat aromatikler naftanın çözme gücünü arttırmaktadır ve kokusuz nafta aranmadığı sürece aromatiklerin uzaklaştırılmasına gerek yoktur. Naftanın çeşitli alanlardaki kullanımını onun çok yönlülüğünü gösterir niteliktedir. Örneğin; boya, baskı mürekkebi ve cila üretimi ile kauçuk ve yapıştırıcı endüstrileri, yenibilen yağlar, parfümler, uhuların üretiminde nafta kullanılmaktadır. Bu kullanım alanlarındaki nafta ihtiyacını karşılamak için kaynama noktası aralıklarına göre nafta sınıfları oluşturulmuştur, bunlar genel olarak:

1. 30°C -165°C sınırlarında destile edilen alkoller (ispirtolar).
2. Benzen, toluen, ksilen gibi saf aromatik bileşikler.
3. Mineral ispirto ve nafta olarak ta bilinen beyaz ispirto (150°C -210°C).
4. Yüksek sıcaklıkta kaynayan petrol fraksiyonları (160°C -325°C).

şeklinde sıralanabilir.

4. EKSERJİ KAVRAMI

Enerjinin insan hayatındaki önemi her geçen gün artmaktadır. Günlük yaşamda kullanılan elektrik, ısı, mekanik gibi çeşitli şekillerdeki enerjiler, termodinamik yasaları temel alarak çalışan enerji üretim sistemleri yardımı ile, birincil enerji kaynaklarından dönüşümle elde edilen ikincil enerjilerdir.

Enerjinin korunumu olarak adlandırılan termodinamiğin birinci yasası, enerjinin bir şekilden diğerine dönüşebileceğini, bir sistemden diğer bir sisteme aktarılabilmesini; fakat bu dönüşümler ve aktarımlar sırasında toplam enerjinin sabit kalacağını ifade eder. Bu yasa, enerjinin niceliği üzerinde durup, enerjinin bir biçimden diğerine dönüşümü sırasındaki değişimleri sayısal değerler ile ifade eder. Sayısal değer olarak eşit, fakat biçim ve kaynak açısından farklı enerjiler arasında ayırım gözetmez. En geniş haliyle, "sistemle çevrenin etkileşimi sırasında, sistem tarafından kazanılan enerji çevre tarafından kaybedilen enerjiye eşit olmak zorundadır" şeklinde tanımlanır (Çengel vd., 1996). Etkileşim esnasında hal değişimleri belirli bir yönde gerçekleşirken, tersi yönde gerçekleşmez. Oysa birinci yasa, hal değişiminin yönü üzerinde bir kısıtlama koymaz. Birinci yasanın bu yetersizliği başka bir yasa ile yani termodinamiğin ikinci yasası ile kapatılır.

İkinci yasa, enerjinin niteliğini ve bir hal değişimi sırasında bu niteliğin nasıl azaldığını hesaplamak için somut yöntemler ortaya koyar. Bu yasa, bazı enerji dönüşümleri için sadece sistemden çıkan enerjinin iş potansiyelinin, sisteme giren enerjinin iş potansiyelinden daha küçük olduğunu ifade etmekle yetinmektedir. Aradaki iş potansiyel farkı, söz konusu dönüşümde meydana gelen tersinmezliklere bağlıdır. Bu tersinmezlikler ortadan kaldırılabilirse, yani enerji dönüşümü tersinir bir şekilde gerçekleşirse, sisteme giren ve çıkan enerjilerin iş potansiyelleri birbirine eşit olur. Termodinamiğin ikinci yasası, ısı enerjisinin sadece belirli bir kısmının işe çevrilebileceğini ve çevrenin iç enerjisinden yararlanarak iş elde edilemeyeceğini belirterek enerji dönüşümlerini sınırlamaktadır. Ayrıca, bütün doğal olayların tersinmez olduğuna dikkat çekerek, enerjinin bir şekilden diğer bir şekle her dönüşümünde veya bir sistemden diğer sisteme aktarılmasında faydalanılabilecek kısmının azalacağını ve bu nedenle sürekli olarak değer kaybedeceğini ifade etmektedir. Bu yasa, ışın, ısı veya iç enerjiye dönüşümü için herhangi bir kısıt önermezken, iç enerjinin tanı olarak işe dönüştürülemeyeceğini ifade etmektedir. Herhangi bir enerji türünün ne kadarının işe yarayan enerji olduğunun belirlenebilmesi için ekserjinin tanımlanması gerekir. Ekserjinin ilk tanımı Beahr tarafından "enerjinin diğer enerji türlerine dönüştürülebilir kısmı" olarak yapılmıştır. Bu tanım nitel olup, nicel hesaplamalar için kullanılabilecek tanım ise Bosnjakoviç tarafından " ekserji, tersinir bir

süreç sonunda çevre ile denge sağlandığı takdirde kuramsal olarak elde edilebilecek maksimum yararlı iş miktarıdır" şeklinde yapılmıştır. Diğer enerji türlerine dönüştürülmesi olanak dışı olan enerji ise kullanılmaz enerji ya da "anerji" adını alır. Enerji, ekserji ile enerjinin toplamından oluşmaktadır, dolayısıyla enerji ile ekserji birbirlerinden farklı kavramlardır (Arıkol, 1985).

Birbiriyle etkileşim halindeki farklı iki sistemden her zaman yararlı iş elde edilebilir. Prensip olarak, bu iki sistem kendi aralarında denge konumuna kadar iş üretirler. Sistemden bir tanesi "çevre" diye adlandırılan ideal sistem, diğeri de bununla etkileşim halinde bir sistem olursa, sistemler dengeye gelinceye kadar elde edilebilecek teorik maksimum yararlı işe "ekserji" denilir. Bir başka deyişle, çevre şartlarından belirli bir şarta sistemi getirebilmek için gerekli minimum teorik yararlı işe "ekserji" denilmektedir. Ekserji, incelenmekte olan enerji taşıyıcıları ile doğadaki referans malzemeler arasındaki serbest entalpi (Gibbs enerjisi) farklılığı sonucunda oluşmaktadır ve incelenmekte olan maddeler ile doğadaki referans maddelerin termodinamik durum fonksiyonudur. Bir başka deyişle ekserji, incelenmekte olan maddeler ile doğadaki referans maddeler arasındaki etkileşim sonucunda oluşmaktadır. Ekserjinin hesaplanabilmesi için, çevrenin sıcaklığı, basıncı ve kimyasal bileşiminin mutlaka bilinmesi gerekmektedir. Ancak, çevre belirtildiğinde, ekserjiye sadece sistem özelliklerinin değerleri cinsinden bir değer verilebilir; böylece, ekserji, sistemin ekstensif bir özelliği sayılabilir ve sistemler arasında aktarılabilir (Bejan vd., 1995).

Ekserji yok edilebilir ve genelde korunmaz. Bir sistemin çevre ile aniden dengeye geldiği ve hiç bir işin elde edilemediği durum, ekserjinin tamamen yok edildiği, sınır bir durumdur. Başlangıçta var olan iş yapabilme kapasitesi ani bir proseste tamamen harcanır. Ayrıca, böyle ani bir değişikliğin sağlanmasında iş gerekmediği için, ekserjinin (elde edilebilir maksimum teorik iş) değeri en azından sıfırdır ve negatif olamaz (Bejan vd., 1995).

Endüstriyel proseslerde ve diğer enerji gerektiren operasyonlarda verimliliğin saptanması için ekserjinin kullanımı son yıllarda oldukça artmıştır ve ekserji analizi, enerji politikası geliştirilmesi için rol oynamaya başlamıştır. Enerji tasarrufunun ön plana çıkmasıyla, ikinci yasayı temel alan analiz teknikleri geliştirilmiştir. Özellikle de ekserji kavramı belirginlik kazanmıştır. Çizelge 4.1'de ekserji ile enerji arasındaki bazı temel farklar verilmiştir.

Ekserji dengesi en çok ısı sistemlerinin analizinde kullanılır ve enerji dengesine benzemesine rağmen, aralarında bazı temel farklılıklar vardır. Enerji dengesi, enerji dönüşüm yasasına,

ekserji dengesi ise enerjinin tersinmezliği yasasına dayanır. Ekserji dengesi, prostedeki tersinmezliklerin hesabında ve genel verimi azaltıcı etkisi olan birimlerin tanımlanmasında rol oynar. Ekserji analizi, enerji kaynaklarının daha verimli kullanımı amacıyla yapılır. Bunun için, sistemin ekserji kaybı miktarı iyi saptanmalıdır. Çünkü yeni tasarlanan enerji sistemlerinin veriminin ya da var olan sistemlerin verimlerinin artırılmasında bu bilgi kullanılır.

Çizelge 4.1 Enerji ve ekserji arasındaki temel farklılıklar (Çengel vd., 2001).

ENERJİ	EKSERJİ
Kütle akışına bağlı, çevresel parametrelerden bağımsızdır.	Enerji ve kütle akışına bağlı olmakla birlikte çevresel parametrelere de bağlıdır.
0'dan farklı değerlere sahiptir (Einstein eşitliğine göre mc^2 'ye eşittir. Tüm proseslerde termodinamiğin 1. kanununa göre yönlendirilir).	Çevre ile dengeye geline ölü hallerde 0'a eşittir (Sadece tersinir proseslerde termodinamiğin 1. kanununa göre yönlendirilir. Tersinmez proseslerde tümüyle veya kısmi olarak yok edilir).
Tüm proseslerde termodinamiğin 2. kanunu ile kısıtlanır.	Tüm proseslerde termodinamiğin 2. kanununa göre kısıtlanmaz.
Hareket yaratmak için hareket veya kabiliyettir.	İş yaratmak için iş veya kabiliyettir.
Tüm proseslerde korunur, vardan yok edilemez, yoktan var edilemez.	Tersinir proseslerde korunur, tersinmez proseslerde harcanır.
Miktarla ölçülebilen nicel bir kavram.	Entropiye bağlı olarak miktarın ve niteliğin ölçüsüdür.

4.1 Ekserji Bileşenleri

Yukarıda bahsedildiği gibi, ekserji termodinamiğin ikinci yasasına dayanır ve ekserji analizi yapılmak istenen sistem her zaman çevresi ile birlikte değerlendirilir. Çevre, herhangi bir sistem, geniş bir sistemin bir bileşeni (güç santralinde bir buhar türbini) ya da sistemin kendisi (güç santrali) olarak, bir ortam içinde çalışır. Ortam, sisteme dahil olmayan her şeyi kasteder. Çevre ise ortamın bir bölümü için kullanılır. Sistem her zaman çevresi ile birlikte değerlendirilir. Bu nedenle, sistemin bulunduğu çevrenin özelliklerinin de (sıcaklık, basınç ve kimyasal bileşim) iyi tanımlanmış olması gerekir.

Çevreyi tanımlamak için çeşitli türde modeller önerilmiştir. Çevrenin, genelde, yer kabuğunda, okyanuslarda ve atmosferde bol miktarda bulunan alışılmış maddelerden oluştuğu kabul edilir. Maddeler doğadaki kendi kararlı hallerinde bulunur ve çevrenin kısımları arasındaki fiziksel ya da kimyasal etkileşmelerden iş eldesi olanaksızdır. Çevrenin intensif özelliklerinin değişmediği kabul edilse de, başka sistemlerle etkileşmelerin bir sonucu olarak, ekstensif özellikleri değişebilir. Kinetik ve potansiyel enerjiler, tüm kısımları birbirine göre hareketsiz sayılan çevredeki koordinatlara göre değerlendirilir. Dolayısıyla, çevrenin enerjisindeki bir

değişiklik, sadece kendi iç enerjisindeki bir değişikliktir.

Burada çevre, sıcaklık T_0 ve basınç P_0 bakımından üniform, basit sıkıştırılabilir ve geniş bir sistem şeklinde modellenmektedir. Çevrenin gerçek fiziksel dünya ile uygun olması bakımından, T_0 ve P_0 değerleri sırasıyla 25°C (298,15 K) ve 1 atm olarak alınabilir. Kimyasal bileşim sabit olmadığından, ekserji hesaplama yöntemleri farklılıklar gösterir. Örneğin, Szargut'ın ekserji hesaplama yöntemine göre çevre, dünyadaki atmosfer, hidrosfer ve litosferde (karada) bol miktarda bulunan maddelerin bileşiminden oluşan bir sistemdir (Szargut vd., 1988). Bu maddeler çevre içerisinde dengededir.

Bir sistemin basıncı, sıcaklığı ve kimyasal potansiyeli çevreninkilerle aynı değerlerde ise ve sistemin çevre koordinatlarına göre hızı ve yüksekliği sıfır ise iş yapma olanağı yoktur. Yani sistem çevresiyle tam olarak dengededir. Sistemin bu hali "ölü hal" olarak tanımlanır. Ölü halde, sistem ve çevre içinde ani değişiklikler yer almaz, ya da aralarında herhangi bir etkileşme olmaz. Eğer sistem çevresi ile sadece mekanik ve ısıl dengede ise, ancak, kimyasal bir denge yoksa kısıtlı bir denge hali söz konusudur ve sistemin bu hali "kısıtlı ölü hal" olarak tanımlanır.

Sistemlerde toplam ekserji farklı biçimlerde bileşenlerine ayrılabilir. Burada ise, iki farklı yaklaşım şekli anlatılacaktır.

Birinci yaklaşıma göre, nükleer, manyetik ve yüzey gerilimlerinin etkileri yok kabul edilerek, ekserji dört ana bileşene ayrılmaktadır. Bunlar, kinetik ekserji, potansiyel ekserji, fiziksel ekserji ve kimyasal ekserjidir.

$$\Xi = \Xi_k + \Xi_p + \Xi_f + \Xi_{kim} \quad (4.1)$$

Kinetik ve potansiyel ekserjilerin toplamına "termodinamik ekserji" adı verilir. Sistemin sahip olduğu kinetik ve potansiyel enerjisi prensip olarak %100 verimle işe dönüştürülebilir. Dolayısıyla, sistemin kinetik ve potansiyel ekserjileri, sahip olduğu kinetik ve potansiyel enerjilere eşittir. Bu ekserjiler aşağıdaki gibi yazılır:

$$\Xi_k = \frac{1}{2} v^2 \quad (4.2)$$

$$\Xi_p = g \cdot \chi \quad (4.3)$$

Fiziksel ekserji, bir sistemin bulunduğu P ve T koşullarından, çevrenin tanımlanmış standart P_0 ve T_0 koşullarına ulaşana kadar elde edilebilecek maksimum yararlı iştir ve Eşitlik (4.4) ile gösterilir.

$$\Xi_f = (U - U_0) + P_0(V - V_0) - T_0(S - S_0) \quad (4.4)$$

Birçok mühendislik uygulamalarında, kinetik ve potansiyel ekserji, fiziksel ve kimyasal ekserjinin yanında ihmal edilebilmektedir. Bu durumda, kimyasal tepkimeler haricinde bir sistemin iki hal değişimi arasındaki ekserji dengesi şöyle yazılabilir:

1. hal için ekserji denkliği:

$$\Xi_1 = (U_1 - U_0) + P_0(V_1 - V_0) - T_0(S_1 - S_0) + \Xi_{k1} + \Xi_{p1} \quad (4.5)$$

2. hal için ekserji denkliği:

$$\Xi_2 = (U_2 - U_0) + P_0(V_2 - V_0) - T_0(S_2 - S_0) + \Xi_{k2} + \Xi_{p2} \quad (4.6)$$

İki hal arasındaki ekserji dengesi:

$$\Xi_2 - \Xi_1 = (U_2 - U_1) + P_0(V_2 - V_1) - T_0(S_2 - S_1) + (\Xi_{k2} - \Xi_{k1}) + (\Xi_{p2} - \Xi_{p1}) \quad (4.7)$$

Yukarıdaki ekserji denge denkleminde kinetik ve potansiyel ekserji farkları ihmal edildiğinde, iki hal arasındaki ekserji farkı fiziksel ekserjiler arasındaki farka eşittir.

Kapalı sistemlerde ekserji dengesinin yazılabilmesi için öncelikli olarak enerji ve entropi dengesinin yazılması gerekmektedir.

Enerji dengesi:

$$(U_2 - U_1) + (KE_2 - KE_1) + (PE_2 - PE_1) = \int \partial Q - W \quad (4.8)$$

Entropi dengesi:

$$(S_2 - S_1) = \int \left(\frac{\partial Q}{T} \right)_{T_b} + S_{\text{üretim}} \quad (4.9)$$

İki denklem kullanılıp gerekli düzeltmeler yapıldığında;

$$\Xi_2 - \Xi_1 = \int \left(1 - \frac{T_0}{T_b} \right) \partial Q - [W - P_0(V_2 - V_1)] - T_0 S_{\text{üretim}} \quad (4.10)$$

denklemini elde edilir.

Eşitlik (4.10) dört bileşenden oluşmaktadır:

- $\Xi_2 - \Xi_1$: Sistemin iki hal arasındaki ekserji farkı olup, tamamen prosese ve prosesin yapılış şekline bağlı olan ekserji değişimi.

- $\Xi_Q = \int \left(1 - \frac{T_0}{T_b}\right) \delta Q$: Isı aktarımı ile ilgili ekserji. (4.11)

- $\Xi_i = [W - P_0(V_2 - V_1)]$: İş aktarımı ve hacim değişikliği ile ilgili ekserji. (4.12)

- $\Xi_D = T_0 S_{\text{üretim}}$: Sistemdeki tersinmezliklerden oluşan ekserji kaybı. (4.13)

Açık sistemler için, ekserji dengesine giren ve çıkan maddelerin ekserjileri de dahil edilmelidir. Denklemin zamana göre türevi alınıp giren (m_g) ve çıkan (m_ζ) madde akımlarının ekserjileri (4.10) denkleminde yerine yazılırsa:

$$\frac{d\Xi}{dt} = \sum 1 - \left(\frac{T_0}{T_b}\right) Q - \left(W - P_0 \frac{dV}{dt}\right) - T_0 S_{\text{üretim}} + \sum m_g e_g - \sum m_\zeta e_\zeta \quad (4.14)$$

Yatışkın şartlarda:

$$0 = \sum \Xi_Q - W - \Xi_D + \sum \Xi_g - \sum \Xi_\zeta \quad (4.15)$$

Sisteme girenlerin ekserjileri çıkanların ekserjilerinden fazladır. Bu fark, sistem içerisindeki tersinmezliklerden kaynaklanmaktadır. Giren ve çıkan madde akımlarının ekserjileri bunların fiziksel ve kimyasal ekserjilerinin toplamına eşittir.

$$\Xi = \Xi_f + \Xi_{kim} \quad (4.16)$$

$$\Xi_f = (U - U_0) + P_0(V - V_0) - T_0(S - S_0) \quad (4.17)$$

$$\Xi_{kim} = (H - H_0) - T_0(S - S_0) \quad (4.18)$$

Sistem kısıtlı ölü hale geldikten sonra ölü hale geçerken elde edilebilecek ekserji, "kimyasal ekserji" olarak tanımlanmaktadır. Kimyasal ekserjinin hesaplanabilmesi için, sistemi oluşturan maddelerin ve çevrenin içeriğinin bilinmesi gerekmektedir ve çevrenin kendi içerisinde dengede olduğu kabul edilir. Ancak, çevre şartları her yerde aynı olmadığı için, standart bir çevre durumu kabul edilmiştir. Çevrenin standart sıcaklığı (T_0) 298 K, basıncı (P_0) ise 1 atm alınır. Bu durumda hesaplanan kimyasal ekserji "standart kimyasal ekserji" olarak tanımlanmaktadır.

İkinci yaklaşıma göre, ekserji iki şekilde kendini gösterir. Birincisi, madde ile taşınmayan bir enerji aktarımı ile ilgilidir; diğeri, maddenin içinde var olan ve madde ile taşınan enerji ile ilgilidir. Çizelge 4.2’de ekserji bileşenleri verilmektedir.

Birinci durumda, ekserji bir transfer fonksiyonudur ve iki şekildedir: iş ekserjisi (Ξ_i), ve ısı ekserjisi (Ξ_Q). İkinci durumda, ekserji bir durum fonksiyonudur ve maddenin bir özelliğidir. İki kısımdan oluşur: atalet ekserjisi (Ξ_a) madde miktarına bağlıdır; maddesel ekserji (Ξ_m) ise maddenin tipine bağlıdır. Ξ_a kinetik ve potansiyel ekserjilerden oluşur, Ξ_m ise fiziksel ve kimyasal ekserjilerden oluşur.

Çizelge 4.2 Ekserji bileşenleri (Rivero vd., 2002).

Enerji Aktarımı Ekserjisi	
İş Ekserjisi	$\Xi_i=W$
Isı Ekserjisi	$\Xi_Q=Q(1-T_0/T)$
Madde Ekserjisi	
Atalet Ekserjisi	$\Xi_a= \Phi_k+ \Phi_p$
Kinetik Ekserji	$\Xi_k=1/2 (v^2-v_o^2)$
Potansiyel Ekserji	$\Xi_p= g (\chi- \chi_o)$
Maddesel Ekserji	$\Xi_m= \Phi_f+ \Phi_{kim}$
Fiziksel Ekserji	$\Xi_f=[(H-H_o) - T_o(S-S_o)]_{sabit x}$
Kimyasal Ekserji	$\Xi_{kim}=[(H-H_o) - T_o(S-S_o)]_{sabit T,P}$

Fiziksel ekserji, sistemi sabit bileşimde çevre ile aynı sıcaklık (ısı ekserji) ve basınca (mekanik ekserji) çekerken elde edilebilecek maksimum iş olarak tanımlanmakta, kimyasal ekserji ise, sistemi sabit sıcaklık ve basınçta çevre ile kimyasal dengeye getirirken elde edilebilecek maksimum iş olarak tanımlanmaktadır. Ayrıca, kimyasal ekserji, reaksiyon ekserjisi ve konsantrasyon ekserjisi olarak iki kısmın toplamıdır. Reaksiyon ekserjisi çevrede bulunan referans madde türlerinin ürün olarak elde edildiği kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği proses iken, konsantrasyon ekserjisi, bu ürünlerin konsantrasyonlarının çevredeki konsantrasyonlarına değiştiği procestir.

4.2 Kimyasal Ekserji

Kimyasal ekserji, sistem çevre ile sıcaklık ve basınç bakımından dengeye ulaştıktan (yani yarı ölü hale geldikten) sonra, kimyasal dengeye ulaşırken (ölü hale geçerken) elde edilebilecek maksimum yararlı iş olarak tanımlanmaktadır. Daha açık bir ifade ile, çevre ile aynı sıcaklık ve basınca sahip olan bir sistemin kimyasal bileşiminin, çevre ile dengeye gelirken elde

edilebilecek maksimum yararlı iş kimyasal ekserji olarak tanımlanmaktadır (Szargut vd., 1988). Buradaki kimyasal dengelenme, reaksiyon ekserjisi ve konsantrasyon ekserjisi olarak iki procesten oluşur.

Kimyasal ekserji eşitliği Eşitlik (4.19) ile verilmektedir.

$$\Xi_{kim}=[(H-H_0) - T_0(S-S_0)]_{sabit T,P} \quad (4.19)$$

Ekserji analizlerinde çevre tanımlama yaklaşımı eldeki verilere ve tercihlere göre değişmektedir. Ancak, hangi yaklaşım kullanılırsa kullanılsın, ekserji girdisini oluşturan kimyasal maddelerden bir veya birkaçı, tanımlanan çevrenin kimyasal bileşiminde yer almayabilir. Bu gibi durumlarda genel olarak, kimyasal ekserji, bu maddeleri çevrenin kimyasal bileşiminde yer alan maddelere dönüştüren kimyasal tepkimelerden elde edilebilecek maksimum iş şeklinde tanımlanır.

Örneğin, T sıcaklığı ve P basıncında saf A maddesinin açık ve yatışkın bir sistemde çevre sıcaklığı ve basıncına getirildiği fiziksel bir süreç ele alınsın. A maddesi için çevrenin referans kompozisyonunda yer alan referans madde B olsun. Bu durumda, söz konusu sürecin ekserji girdisi hesaplanırken, A'yı B'ye dönüştüren kimyasal tepkime de göz önünde tutulmalıdır.

Bir madde akımının çevresi ile kimyasal potansiyel farkına dayanarak iş potansiyelini (ekserji) hesaplamak için çevreden uygun olarak seçilen bazı maddeler bu akımı oluşturan kimyasal elementler için referans olmalıdır. Bu referans maddelerde gerekli olan en önemli özellik, tüm çevre ile dengede olmalıdırlar. Nitekim; CO₂, C için uygun referans madde olurken, fosil yakıt birkimlerinde bulunan oksitlenmemiş C veya çevrede nadiren bulunan CO uygun olmamaktadır. Çevrede bulunan çeşitli maddeler arasında en düşük kimyasal potansiyele sahip olan element en uygun referans madde olacaktır. Ayrıca, çevrede bulunan söz konusu madde yeterli doğrulukta bilinmelidir (Kotas, 1995).

Kimyasal ekserjinin değerlendirilmesinde farklı modeller önerilmiştir. Bu modellerde kullanılan standart kimyasal ekserji değerleri, standart çevre sıcaklığı (T₀) ve basıncı (P₀) şartlarındaki (298 K ve 1 atm) değerlerdir. Standart çevre, doğal çevreyi olabildiğince yansıtan standart bileşimde referans maddelerden oluşan bir sistem olarak tanımlanır. Standart kelimesi yanıltıcıdır; çünkü tüm uygulamalar için yeterli bir çevre tanımı yoktur. Referans maddeler genelde üç gruba ayrılmaktadır:

1. Atmosferdeki gaz madde türleri.

2. Litosferdeki (karadaki) katı madde türleri.
3. Hidrosferdeki (okyanuslardaki) iyonik ve iyonik olmayan madde türleri.

Birçok madde için standart kimyasal ekserji değerleri tablolar halinde bulunmaktadır. Ancak, her kimyasal madde için bu değerler, çevrenin tanımlanan kimyasal kompozisyonuna bağlı olarak, farklılıklar gösterebilir. Standart kimyasal ekserji tablolarının kullanılması, ekserji hesaplamalarını kolaylaştırmaktadır. Ancak, bir uygulama boyunca, sadece aynı modele karşılık gelen kimyasal ekserji değerleri kullanılmalıdır.

5. KİMYASAL EKSERJİ HESAPLAMA MODELLERİ

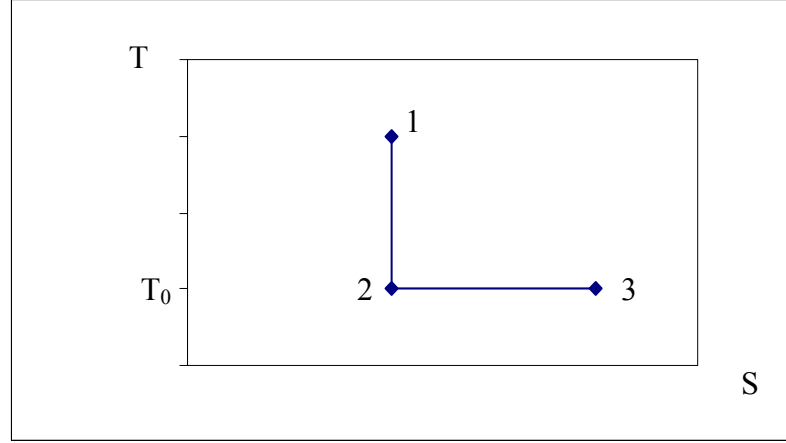
Kimyasal ekserji hesaplanırken, sistemi oluşturan maddeler, uygun olarak seçilen çevredeki referans maddelerin özelliklerini kapsamalıdır. Çevre bölümleri arasındaki iş gelişimi-fiziksel veya kimyasal- olasılığını ortadan kaldırmak için bu referans maddeler kendi aralarında da dengede olmalıdır. İçinde bulunduğumuz doğal çevre dengede değildir ve fiziksel dünya karmaşık olduğu için; çevreyi tanımlamak için farklı özelliklerde modeller geliştirilmiştir (Bejan vd., 1995).

Bir sistemin kimyasal ekserjisinin hesaplanması, sistem bileşenlerinin hesaplama yönteminin tanımladığı çevre modelinde olup olmamasına bağlıdır. Eğer sistemdeki bileşenler modelin standart çevre tanımında bulunuyorsa, modelin standart kimyasal ekserji tablosundaki değerler kullanılarak, sistemin kimyasal ekserjisi rahatça hesaplanabilir. Eğer sistemdeki bileşenler modelin çevre tanımında bulunmuyorsa, sistemin kimyasal ekserjisi, çevre bileşenlerini elde edecek şekilde gerçekleşecek standart reaksiyon üzerinden hesaplanır.

Sistem bileşenlerinin tanımlanan çevrede mevcut olup olmamasının yanında, sistemi oluşturan karışım bileşenlerinin karışma etkilerini ve ideal karışım olmamanın etkilerini hesaba katan hesaplama yöntemleri de geliştirilmiştir. Bu yöntemlerle sunulan modeller, entalpi ve entropi değerleri yanı sıra, Gibbs serbest enerji değerleri, alt ya da üst ısı değerleri gibi farklı verilerle hesaplama yapma olanağı da verir. Yapılan çalışmalar, hep daha fazla elementin, bileşiğin ya da karışımın kimyasal ekserji değerlerine ulaşmayı hedefler.

5.1 Sussman Tarafından Önerilen Yöntem

Enerjinin maliyeti sahip olduğu nicelik kadar, niteliğine de bağlıdır ve enerjinin sahip olduğu Btu ve kalori değerleri aynı değildir. Enerjinin niteliği ondan elde edilebilecek iş miktarıdır. Sussman'ın 1979 yılında yapmış olduğu çalışma, burada incelenen çalışmalar arasında en eskisidir (Sussman, 1979). Sussman, herhangi bir sistemden elde edilebilecek maksimum yararlı işe, ekserji değil "kullanılabilirlik" demiştir. Kullanılabilirlik ise, bir sistemdeki maddenin atmosfer ile dengeye geldiği tamamen tersinir bir prosesten geçtiğinde elde edilebilecek maksimum teorik iş (tersinir iş) olarak tanımlanmıştır. Bu prosesler sıcaklık-entropi diyagramı ile şu şekilde tanımlanabilir (Şekil 5.1): birinci durumdaki T sistem sıcaklığı izentropik olarak ikinci durumdaki T_0 çevre sıcaklığına değişmektedir. İkinci durumdaki sistem basınç ve konsantrasyonu izotermal izotermal bir proses ile üçüncü durumdaki çevre basıncı ve konsantrasyonuna değişmektedir.



Şekil 5.1 Tersinir prosesin sıcaklık-entropi diyagramı (Sussman, 1979).

Sussman'a göre, bu prosesteki enerji denkliği:

$$Q - W = \Delta H \quad (5.1)$$

Burada;

Q = Proseşe giren enerji.

W = Prosesten çıkan mil işi.

ΔH = Prosesi geçen maddenin entalpisindeki değişim.

Buradaki W , yani mil işi, tersinirdir. Bu durumda, prosesten elde edilebilecek maksimum iştir, yani kullanılabilirlik.

$$W_{\text{mil}} = W_{\text{tersinir}} = W_{\text{maksimum}} = -(\Delta H - Q) \quad (5.2)$$

Isı etkileri çevre sıcaklığında ve tersinir olarak gerçekleştiğinden, eşitlik aşağıdaki gibi yazılabilir ve bu da kullanılabilirlik eşitliğidir:

$$W_{\text{maksimum}} = \text{Kullanılabilirlik} = \Xi = -(\Delta H - T_0 \Delta S) \quad (5.3)$$

$$\Xi = -(\Delta H - T_0 \Delta S) = -((H_0 - H_1) - T_0(S_0 - S_1)) \quad (5.4)$$

Eşitlik (5.3) kullanılabilirlik adındaki termodinamik fonksiyonun resmi tanımıdır. Kullanılabilirlik yataşkın akışlı bir proseste enerji akımından elde edilebilecek işi ölçer ve bir madde atmosfer ile dengeye gelirken o maddenin birim külesinden elde edilebilecek maksimum mil işi miktarını verir. Bu iş her zaman pozitifdir (veya sıfırdır) ve maddeyi bir akış prosesinde çevreden yaratmak için gereken en düşük iş miktarıyla aynı büyüklüktedir.

Son durum çevre koşulları değil ise, kullanılabilirlikte değişimden bahsedilir:

$$\Delta \Xi = (\Delta H - T_0 \Delta S) = (H_2 - H_1) - T_0(S_2 - S_1) \quad (5.5)$$

Sussman, yaptığı çalışmada, kullanılabilirlik ile Gibbs serbest enerjisini ilişkilendirmiştir. Gibbs serbest enerjisi şöyle ifade edilmektedir:

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) \quad (5.6)$$

Gibbs serbest enerjisi eşitliği izotermal proses için yazılırsa ve bu izoterm sıcaklık çevre sıcaklığı olursa, Gibbs serbest enerjisi değişimi kullanılabilirlik değişimini vermektedir.

$$\Delta G = \Delta \Xi = \Delta H - T_0 \Delta S \quad (5.7)$$

Kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği proseslerin kullanılabilirlik analizinde, standart kimyasal kullanılabilirlikten söz edilir. Kimyasal reaksiyon proseslerinin kimyasal kullanılabilirlik değişimini ve maddelerin kimyasal kullanılabilirliklerini hesaplamak için, 1 atm basınç ve 25°C sıcaklıktaki çevre koşullarında $H_2O_{(siv)}$, $CO_{2(gaz)}$ gibi yanma ürünlerinin, saf maddelerin ve onların birleşmiş hallerinin bulunduğu bir standart çevre tanımlanır. Bu durumda, herhangi bir saf maddenin çevre ile dengelendiği bir proste, yanma reaksiyonunun gerçekleştiği bir işlem olur. Bu yanma reaksiyonu üzerinden, saf maddenin standart kimyasal kullanılabilirliği şöyle hesaplanabilir:

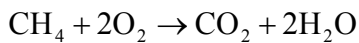
$$\Xi_{0(C_xH_yO_z)} = G_f^0 - xG_f^0(CO_2) - \frac{y}{2}G_f^0(H_2O) \quad (5.8)$$

Burada;

$$\Xi_{0(C_xH_yO_z)} = \text{Saf maddenin standart kimyasal kullanılabilirliği.}$$

G_f^0 = Standart Gibbs serbest oluşum enerjisi.

Yöntem metan için uygulanacak olursa, metanın yanma reaksiyonu aşağıdaki gibi gerçekleşecektir:



Kimyasal kullanılabilirlik eşitliğinde, standart Gibbs serbest oluşum enerji değerleri (Çengel vd, 1996) yerlerine konulursa;

$$\Xi_{0(CH_4)} = G_f^0(CH_4) - G_f^0(CO_2) - 2G_f^0(H_2O)$$

$$\begin{aligned}\Xi_{0(\text{CH}_4)} &= -50,79 - (-394,36) - 2(-237,180) \\ \Xi_{0(\text{CH}_4)} &= 817,93 \text{ kJ/kmol} = 195,49 \text{ kcal/kmol}\end{aligned}$$

değeri elde edilir.

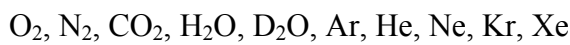
5.2 Szargut, Moris ve Steward Tarafından Önerilen Yöntem

Açık sistemlerin ekserji dengesi hesaplanırken referans çevrenin serbest olarak seçilmesi mümkün olmamaktadır. Eğer buradaki söz konusu prosesler kimyasal ise, referans çevre kimyasal reaksiyonlarda yer alan her bir kimyasal element için ayrı ayrı kabul edilmelidir. Eğer proseste içeriği sabit bir bileşen yer alıyorsa (örneğin içeriği değişmeyen bir çözücü), referans çevre bu bileşen için ayrı olarak kabul edilebilmektedir. Fakat referans türler keyfi olarak seçilemez. Eğer çevrede termodinamik denge sağlanmışsa referans türlerinin seçilmesinin hesaplama üzerinde etkisi olmayacaktır (buna ek olarak, referans türlerin konsantrasyonlarının kesin olarak hesaplandığı varsayılmaktadır). Fakat çevrede termodinamik dengede önemli sapmalar meydana gelmektedir.

Szargut ve arkadaşları, 1988 yılında yayımlamış oldukları çalışmada (Szargut vd., 1988), kimyasal ekserji hesaplamaları için önerdikleri referans çevre modelini, atmosferde bulunan referans madde türleri, deniz suyunda çözülmüş referans madde türleri ve katı referans madde türleri ile tanımlamışlardır. Çalışmalarında, atmosfer, hidrosfer ile litosferdeki türlerin, çözeltilerin ve yakıtların kimyasal ekserjileri için hesaplama yöntemleri önermektedirler. Organik ve inorganik bileşiklerin standart kimyasal ekserjilerini önerdikleri yöntemler ile hesaplamış ve tablolar halinde vermişlerdir.

5.2.1 Atmosferik havadaki referans madde türleri

Bu modelde, referans madde türlerinin havadaki konsantrasyonlarının tam olarak ölçülebilmesi ve hemen hemen sabit olmasından dolayı ($\text{H}_2\text{O}_{(\text{gaz})}$ hariç), kimyasal ekserji hesaplamalarında gaz haldeki referans madde türlerinin kullanımının en uygun olduğu belirtilmektedir. Ayrıca, gaz haldeki referans türlerin termodinamik fonksiyonları da kesin olarak hesaplanabilmektedir. Atmosferik havadaki şu bileşenler referans türler olarak seçilmiştir:



İncelenen madde sadece bu referans türleri içeriyorsa, kimyasal ekserjisi önerilen model ile hesaplanabilmektedir. Model, çevre ile ısı alış verişi yapabilen tersinir akış makineleri

içermektedir. Her makinede, akışkanın bir tek bileşeninin tersinir hal değişimleri gerçekleşmektedir. Makinelerin hem girişinde hem de çıkışında yarı geçirgen membranlar yerleştirilmiştir. Her yarı geçirgen membran, ele alınan tek bileşenin sürtünmesiz olarak akışına izin vermektedir. Gerçekleşen proseslerin tamamı, incelenen maddenin kimyasal ekserjisini ifade etmektedir. Kimyasal ekserji:

$$e_{kim} = h_0 - \sum x_i h_{0i} - T_0 (s_0 - \sum x_i s_{0i}) \quad (5.9)$$

olarak verilmektedir. Burada,

x_i : i bileşenin kütle ya da mol kesri.

h_{0i}, s_{0i} : çevredeki referans i madde türünün kısmi özgül entalpi ve entropisi.

İncelenen referans gaz madde ideal gaz olarak ele alınabildiğinden, bir mol gazın kimyasal ekserjisi aşağıdaki şekilde ifade edilebilmektedir:

$$e_{kim} = RT_0 \sum_i y_i \ln \frac{y_i}{y_{0i}} \quad (5.10)$$

Burada,

y_i, y_{0i} : Sırasıyla, bileşenin incelenen akışkandaki ve çevredeki mol kesirleridir.

Modelde, fiziksel hal değişimlerinden kaynaklanan ekserji bileşeni “kimyasal ekserji” olarak adlandırılmaktadır ve kimyasal denge haline karşılık gelen bir gazın kısmi basıncına her zaman yarıgeçirgen membranlar kullanılarak fiziksel hal değişimleri ile ulaşılabileceği belirtilmektedir.

Yakıtların ya da sadece C, H, O ve N içeren başka kimyasal bileşiklerin kimyasal ekserjilerinin daha önce belirtilen referans maddeler temelinde hesaplanabileceği; fakat tersinir bir kimyasal reaksiyonun da modele dahil edilmesi gerektiği belirtilmektedir.

5.2.2 Standart kimyasal ekserji

Kimyasal ekserji değerleri tablolaştırılmışsa, ekserji dengesi daha kolay hesaplanabilmektedir. Szargut'a göre standart kimyasal ekserji (Szargut vd., 1988), normal sıcaklıkta standart haldeki ($T_0=298,15$ K ve $P_0= 101,325$ kPa) madde ile ilgilidir ve hesaplamalarda, çevredeki referans türlerin kısmi basınçları ya da ortalama konsantrasyonları hesaba katılmaktadır. Modelde kabul edilen gaz referans türlerin ortalama basınçları Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çevredeki CO₂ mol kesri bu zamanın verilerine göre belirlenmiş; fakat bu değer, endüstriyel emisyonlar sebebiyle son yıllarda artış göstermiştir. Su buharının standart ortalama basıncı, 25 °C'deki havanın ortalama bağıl nemi $\Phi_0 = 0,7$ temelinde kabul edilmiştir. Başka konvansiyonel ortalama basınç değerleri; atmosfer basıncı ortalama (99,3 kPa) kabul edilerek, kuru hava bileşiminden (yerkabuğuna benzer) hesaplanmıştır. Çizelge 5.1'de, modelde alınan referans türlerin standart kimyasal ekserji değerleri verilmektedir. Gazın standart hali, incelenen gazın ideal gaz özelliklerine sahip olduğu, T₀ ve P₀'da varsayılan halini göstermektedir. Bu nedenle gaz halde referans türlerin standart kimyasal ekserjileri aşağıdaki formül ile hesaplanabilmektedir:

$$e_{kim}^0 = RT_0 \sum_i y_i \ln \frac{P_0}{P_{0i}} \quad (5.11)$$

Burada P_{0i} referans türün çevredeki kısmi basıncıdır.

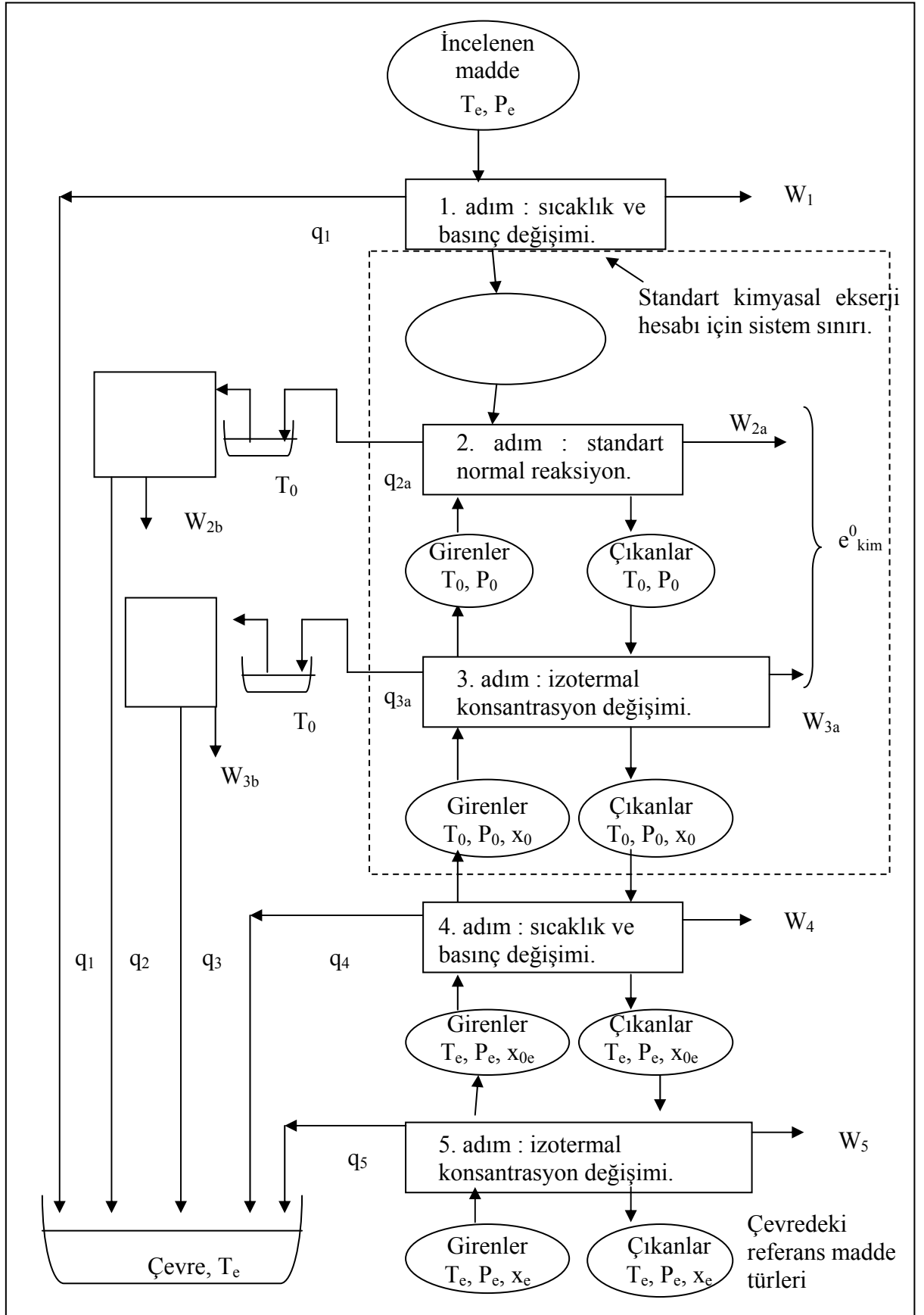
Çizelge 5.1 Gaz halde referans madde türlerinin kısmi basınçları ve kimyasal ekserji değerleri (T=298,15 K, P=101,325 kPa) (Szargut vd., 1988).

Kimyasal Element	Referans Türler				Elementin Standart Kimyasal Ekserjisi (kJ/mol)
	Kimyasal Formül	Kuru Havadaki Mol Kesri	Çevredeki Kısmi Basıncı (kPa)*	Standart Kimyasal Ekserji (kJ/mol)	
Ar	Ar	0,00933000	0,9060000	11,69	11,69
C (grafit)	CO ₂	0,00034500	0,0335000	19,87	410,26
D ₂	D ₂ O	-	0,0003420	31,23	263,79
H ₂	H ₂ O	-	2,2000000	9,49	236,09
He	He	0,00000500	0,0004850	30,37	30,37
Kr	Kr	0,00000100	0,0000970	34,36	34,36
N ₂	N ₂	0,78030000	75,7800000	0,72	0,72
Ne	Ne	0,00001800	0,0017700	27,19	27,19
O ₂	O ₂	0,20990000	20,3900000	3,97	3,97
Xe	Xe	0,00000009	0,0000087	40,33	40,33
Atmosferik azot**		0,78980000	76,7050000	0,69	0,69

*Ortalama atmosferik basınç 99,31 kPa.

** Oksijen ve karbondioksit hariç, kuru havanın tüm bileşenlerini içerir.

Szargut ve arkadaşları, standart kimyasal ekserji hesabı için bir model oluşturmuşlardır. Modelde, bir maddenin kimyasal ekserjisinin hesaplanması için, beş adımlı bir proses gerçekleştirilmektedir (Şekil 5.2).



Şekil 5.2 Szargut kimyasal ekserji hesaplama modelinin akış diyagramı (Szargut vd., 1988).

Birinci adımda, incelenmekte olan maddenin başlangıç T_e sıcaklığı ve P_e basıncı, tersinir bir proses ile, proses ortamının standart T_0 sıcaklığına ve P_0 basıncına değişmektedir.

İkinci adımda, standart reaksiyon gerçekleşmektedir. Çevrede bulunan referans madde türlerinin de bulunduğu bu proseste, incelenen maddenin tersinir olarak gerçekleşen standart reaksiyonu sonucunda, ürün olarak referans madde türleri meydana gelmektedir. Yardımcı bir ısı kaynağı, standart reaksiyonun tersinir ve standart T_0 sıcaklığında gerçekleşmesini sağlamaktadır. Bir tersinir Carnot makinesi, çevre ile ısı değişimini gerçekleştirmektedir.

Üçüncü adımda, referans madde türlerinin konsantrasyonları ya da kısmi basınçları tersinir ve izotermal olarak, saf maddelerin standart halleri ile konvansiyonel çevre şartları arasında değişmektedir. Hal değişikliklerinin yönleri, giren ve çıkan referans türleri için zıttır. Yardımcı ısı kaynağı ve Carnot ısı makinesi bu adımda da bulunur.

İkinci ve üçüncü adımda elde edilen maksimum işin, standart kimyasal ekserji değerini verdiği belirtilmektedir (Szargut vd., 1988).

$$e_{kim}^0 = W_{2a} + W_{3a} \quad (5.12)$$

Dördüncü adımda, referans madde türlerinin sahip oldukları T_0 sıcaklık ve P_0 basınçları, çevre T_e sıcaklığına ve P_e basıncına değişmektedir.

Beşinci adımda ise, referans madde türlerinin konsantrasyonları, izotermal olarak çevre değerlerine değişmektedir. Sonuçta, incelenen maddenin kimyasal ekserjisi aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$e_{kim} = e_{kim}^0 + W_1 + (q_{2a} + q_{3a}) \left(\frac{T_0 - T_e}{T_0} \right) + W_4 + W_5 \quad (5.13)$$

$W_1 + W_4$ toplamı göreceli olarak küçüktür ve ihmal edilebilir.

$$e_{kim} = e_{kim}^0 + (q_{2a} + q_{3a}) \left(\frac{T_0 - T_e}{T_0} \right) + W_5 \quad (5.14)$$

Eğer kimyasal ekserji değerinde yüksek doğruluk gerekmiyorsa, bütün düzeltmeler ihmal edilerek kimyasal ekserji standart kimyasal ekserji değerine eşit alınabilir.

$$e_{kim} = e_{kim}^0 \quad (5.15)$$

Buhar veya sıvı su durumunda (5.15) eşitliği kullanılmamalıdır; çünkü bunların kimyasal

ekserjileri atmosferin sıcaklık ve nem değerlerinden etkilenmektedir. Bu durumda eşitlik yeterli olmadığından farklı yöntemler kullanılmaktadır (Szargut vd., 1988).

Eşitlik (5.16) tersinir çok sayıda prosesin kimyasal ekserji hesabında kullanılabilir.

$$e_{kim}^0 = \Delta G^0 + \sum_{\text{ç}} n_{\text{ç}} e_{kim\text{ç}}^0 - \sum_{\text{g}} n_{\text{g}} e_{kim\text{g}}^0 \quad (5.16)$$

Burada,

ΔG^0 : Referans reaksiyonun standart Gibbs serbest enerjisindeki değişimi.

$n_{\text{ç}}, n_{\text{g}}$: Referans reaksiyondan çıkan ve referans reaksiyona giren referans madde türlerinin mol sayıları.

$e_{kim\text{ç}}^0, e_{kim\text{g}}^0$: Referans reaksiyondan çıkan ve referans reaksiyona giren referans madde türlerinin mol temelinde standart kimyasal ekserjileri.

Standart kimyasal ekserjinin eşitlik (5.16) ile hesaplanması genellikle uygun değildir. Sadece basit referans reaksiyonlara sahip bazı saf kimyasal elementlerin, standart kimyasal ekserjisinin hesaplanmasında Eşitlik (5.16)'nın kullanılması yeterli olmaktadır. Bu eşitlikten elde edilen değerlerin kullanıldığı Eşitlik (5.17) diğer elementler ve bileşiklerin standart kimyasal ekserji değerlerini vermektedir. Bu eşitlikte, standart Gibbs serbest oluşum enerjisi verileri ile hesap yapılıyor olması ve bu verilerin tablolar halinde ulaşılabilir olması, eşitliği kullanışlı hale getirmektedir.

$$e_{kim}^0 = \Delta G_f^0 + \sum_i n_i e_{kim,i}^0 \quad (5.17)$$

Burada,

ΔG_f^0 : Standart Gibbs serbest oluşum enerjisi.

n_i : İncelenen bileşikteki i elementinin mol sayısı.

$e_{kim,i}^0$: Elementlerin standart kimyasal ekserji değerleri.

ΔG_f^0 'nın değerleri termokimyasal tablolarda verildiği için Eşitlik (5.17) kolaylıkla uygulanabilmektedir.

Herhangi bir kimyasal reaksiyonun standart serbest enerjisinin hesaplanması için, standart kimyasal ekserji tabloları ters yönde kullanılabilir; çünkü böyle bir tersinir reaksiyonun

ekserji dengesinden hareketle,

$$\Delta G^0 = \sum_{\zeta} n_{\zeta} e_{kim,\zeta}^0 - \sum_g n_g e_{kim,g}^0 \quad (5.18)$$

yazılabilir.

Burada,

n_g, n_{ζ} : İncelenen reaksiyonun giren ve çıkan maddelerinin mol sayıları.

Eşitlik 5.16 ve 5.17 referans madde türlerinden bağımsızdır ve bu sayede referans madde türü olmayan element ya da bileşiğin standart kimyasal ekserji değerleri, çizelgeler halinde verilen standart kimyasal ekserji verileri ile kolayca hesaplanabilir.

5.2.3 Deniz suyunda çözülmüş referans madde türleri

Atmosfer sadece 10 kimyasal element için uygun referans hal olarak kullanılabilir. Başka elementler için uygun referans türler, yer kabuğunda çok bulunan (oksitler, karbonatlar ve sülfatlar) katı türler olabilir. Ancak, toprak yüzeyinin kimyasal kompozisyonu oldukça kötü tanımlanmıştır ve bu tip katı referans türlerin termodinamik fonksiyonlarının kesin hesaplarını tutarlı bir şekilde yapmak zordur. Dolayısıyla, Morris ve Steward'ın yanı sıra Szargut, deniz suyunun içinde çözünen iyonlar veya bileşikler bazı elementler için referans türler olarak kullanmayı önermiştir. Ancak iyonik referans türler, tek ya da çift yüklü iyonlar olabilir. İncelenmekte olan elementi içeren bazı iyonlaşmayan bileşikler de, deniz suyunda yeterli konsantrasyona sahip olmaları sebebi ile, referans madde olarak alınabilir.

Çizelge 5.2'de, deniz suyundaki elementlerin kütle kesirlerinin çeşitli kaynaklardan alınan ortalama değerleri verilmektedir ve genellikle aralarında çok büyük farklar olmadığı görülmüştür.

İncelenen elementin kimyasal ekserjisini hesaplamak için, element bir prosesten geçirilmektedir (Szargut vd., 1988). Bu proseste, incelenen element ve deniz suyunda çözülmüş referans madde türleri hidrojen elektrodlu bir standart elektrokimyasal membran hücresine verilmektedir. Bu membran hücresinde, incelenen elementten referans madde türü elde edilmektedir. Proses sonucu enerji etkileşimlerinden elde edilen elementin standart kimyasal ekserjisi, Eşitlik (5.19) ile verilmektedir.

Çizelge 5.2 Deniz suyundaki referans madde türleri ve standart kimyasal ekserji değerleri (Szargut vd., 1988).

Kimyasal Element	Referans Türler					Elementin Standart Kimyasal Ekserjisi kJ/mol
	Kimyasal Formül	Ortalama Molarite		Standart serbest oluşum enerjisi kJ/mol	Aktivite Katsayısı	
		Mol/kg H ₂ O	Kaynak			
Ag (k)	AgCl ₂ ⁻	2,70.10 ⁻⁰⁹	3	-215,500	0,60	70,2
As (k)	HAsO ₄ ²⁻	2,10.10 ⁻⁰⁸	2	-714,700	0,10	494,6
Au (k)	AuCl ₂	5,80.10 ⁻¹¹	3	-151,170	0,60	15,4
B	B(OH) ₃ (s)	3,40.10 ⁻⁰⁴	1	-968,840	1,00	628,5
Ba (k)	Ba ²⁺	1,40.10 ⁻⁰⁷	3	-561,000	0,20	747,7
Bi (k)	BiO ⁺	1,00.10 ⁻¹⁰	3	-146,400	0,60	274,5
Br ₂ (s)	Br ⁻	8,70.10 ⁻⁰⁴	1	-103,970	0,68	101,2
Ca (k)	Ca ²⁺	9,60.10 ⁻⁰³	1	-553,410	0,21	712,4
Cd (k)	CdCl ₂ (s)	6,90.10 ⁻¹¹	1	-359,400	1,00	293,8
Cl ₂ (g)	Cl ⁻	0,5657	1	-131,260	0,68	123,6
Co (s)	Co ²⁺	6,80.10 ⁻⁰⁹	3	-54,400	0,20	248,6
Cs (s)	Cs ⁺	2,30.10 ⁻⁰⁹	3	-282,230	0,60	404,4
Cu (s)	Cu ²⁺	7,30.10 ⁻¹⁰	1	+65,520	0,20	134,2
F ₂ (g)	F ⁻	3,87.10 ⁻⁰⁹	1	-278,820	0,68	466,3
Hg (s)	HgCl ₄ ²⁻	3,40.10 ⁻¹⁰	1	-446,900	0,10	115,9
I ₂ (k)	IO ₃ ⁻	5,20.10 ⁻⁰⁷	3	-128,000	0,60	174,7
K (k)	K ⁺	1,04.10 ⁻⁰²	1	-282,440	0,64	366,6
Li (k)	Li ⁺	2,50.10 ⁻⁰⁵	3	-294,000	0,68	393,0
Mg (k)	Mg ²⁺	4,96.10 ⁻⁰²	1	-456,320	0,23	611,0
Mn (k)	Mn ²⁺	7,50.10 ⁻⁰⁹	3	-228,000	0,20	422,0
Mo (k)	MoO ₄ ²⁻	1,10.10 ⁻⁰⁷	3	-836,400	0,10	730,3
Na (k)	Na ⁺	0,474	1	-262,048	0,68	336,6
Ni (k)	Ni ²⁺	1,20.10 ⁻⁰⁷	3	-45,600	0,20	232,7
P (k) beyaz	HPO ₄ ²⁻	4,90.10 ⁻⁰⁷	1,3	-1.089,300	0,10	861,4
Pb (k)	PbCl ₂ (s)	4,20.10 ⁻¹¹	1	-297,190	1,00	232,8
Rb (k)	Rb ⁺	1,42.10 ⁻⁰⁶	3	-282,400	0,60	388,6
S(k) rombik	SO ₄ ²⁻	1,17.10 ⁻⁰²	1	-744,630	0,11	609,6
Se (k)	SeO ₄ ²⁻	1,20.10 ⁻⁰⁹	3	-441,400	0,10	346,5
Sr (k)	Sr ²⁺	8,70.10 ⁻⁰⁵	1	-559,400	0,20	730,2
W (k)	WO ₄ ²⁻	5,60.10 ⁻¹⁰	2	-920,500	0,10	827,5
Zn (k)	Zn ²⁺	1,70.10 ⁻⁰⁸	1	-147,308	0,20	339,2

1:Dryssen ve Wedborg, 1974

2:Goldberg, 1963

3:Turekian, 1969

$$e_{kim}^0 = -j\Delta G_f^0 + \frac{1}{2} jze_{kim,H_2}^0 - j \sum_k n_k e_{kim,k}^0 - 2,303RT_0 jz^+(pH) - jRT_0 \ln m_0 a \quad (5.19)$$

Burada,

ΔG_f^0 = Referans iyonun (ya da iyonlaşmamış referans türün) standart Gibbs serbest oluşum enerjisi.

j = İncelenen elementin bir molekülünden elde edilen referans iyon sayısı.

z^+ = Referans iyondaki elementer pozitif elektrik yükü sayısı.

n_k = Referans iyondaki ek elementlerin mol sayısı.

$e_{kim,k}^0$ = k elementinin standart kimyasal ekserjisi.

m_0 = Deniz suyundaki referans madde türlerinin standart molariteleri.

a = Deniz suyundaki referans madde türünün aktivite katsayısı.

Hidrojen gazının ve referans türlerde bulunan ek elementlerin standart kimyasal ekserjisi hava kompozisyonundan bilinmektedir veya Eşitlik (5.19)'dan hesaplanabilmektedir. Eşitlik (5.19)'un sağ tarafındaki dördüncü bileşen aşağıdaki tanımdan gelmektedir:

$$pH = -\log(m_{H_3O^+} a_{H_3O^+}) = -\log(m_{H^+} a_{H^+}) \quad (5.20)$$

5.2.4 Katı referans madde türleri

Yapılan hesaplamalara göre deniz suyunda çözülmüş referans türlerin kabul edilmesi bazen yetersiz sonuçlar verebilmektedir. Toprak yüzeyindeki kimyasal türlerin termodinamik koşulları, deniz suyundakinden farklı olabilir. Yer yüzeyinde bulunan bazı mineraller su ve oksijen ile etkileşime girerek deniz suyu ile dengede olmayan hava ürünlerini vermektedir. Deniz suyunda çözülmüş referans türlerden hesaplanmış bazı elementlerin kimyasal ekserji değerleri, toprak yüzeyinde yaygın bazı hava ürünlerinde negatif değerler vermiştir. Bu gibi değerler, $CaCO_3$, $MgCO_3$, $Ca_3(PO_4)_2$, Co_3O_4 , mangan oksitler için elde edilmiştir. Mg, Mn, Co, ve P için, toprak yüzeyinde katı referans tür kabulü kaçınılmaz olmuştur. Bu şekilde elde edilen kimyasal ekserji değerleri, deniz suyu bileşimine ilişkin olarak elde edilen değerlerden daha büyüktür. Kimyasal ekserjinin negatif değerleri sadece nitratlar için ($Ca(NO_3)_2$, KNO_3 ve $NaNO_3$) kabul edilmelidir. Nitratlar, referans türler gibi kabul edilemezler; çünkü Ca, K ve

Na'un diğ er bileşikleri dünya yüzeyinde çok daha boldur.

Atmosferde veya hidrosfer ortamında varlığı rahatça belirlenemeyen 13 elementin (Al, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, P, Sb, Si, Sn, Ti, U ve V) her biri için, dünyanın toprak yüzeyinde var olan ve bu elementleri içeren katı referans türler kabul edilmiştir.

Bunun için 3 temel neden vardır;

1. Hidrosferdeki bir elementin şekli hakkında bilgi eksikliği.
2. Hidrosferdeki bir elementin şekli ile ilgili termodinamik veri eksikliği.
3. Hidrosferdeki bir elementin denge halindeki büyük sapmaları ve bu element çeşidinin yer yüzeyinde yaygın olma durumu.

Çizelge 5.3 Dünya katmanının üst yüzeyinde bulunan bileşenler, litosferdeki referans madde türleri ve standart kimyasal ekserji değerleri (Szargut vd., 1988).

Kimyasal Element	Litosfer Bileşenleri		Referans Madde Türleri			Elementin Standart Kimyasal Ekserjisi (kJ/mol)
	Formül	Kütle Kesri	Formül	Standart Mol Kesri	Standart Kimyasal Ekserji (kJ/mol)	
Al (k)	Al ₂ O ₃	0,152	Al ₂ SiO ₅	2,00.10 ⁻⁰³	15,4	888,4
Ba	BaO	5,10.10 ⁻⁰³				
Ca	CaO	5,10.10 ⁻⁰²				
Cl	Cl	4,50.10 ⁻⁰⁴				
Co (k)	Co	4,00.10 ⁻⁰⁵	Co ₃ O ₄	2,00.10 ⁻⁰⁷	38,2	265,0
Cr (k)	Cr ₂ O ₃	5,20.10 ⁻⁰⁴	Cr ₂ O ₃ (k)	4,00.10 ⁻⁰⁷	36,5	544,3
Fe (k)	FeO	3,72.10 ⁻⁰²	Fe ₂ O ₃ (k)	1,30.10 ⁻⁰³	16,5	376,4
	Fe ₂ O ₃	3,10.10 ⁻⁰²				
K	K ₂ O	3,11.10 ⁻⁰²				
Mg (k)	MgO	3,45.10 ⁻⁰²	CaCO ₃ .MgCO ₃	2,30.10 ⁻⁰³	15,1	633,8
Mn (k)	MnO	1,18.10 ⁻⁰³	MnO ₂	2,00.10 ⁻⁰⁴	21,1	482,3
Na	Na ₂ O	3,71.10 ⁻⁰²				
P (k)	P ₂ O ₅	2,85.10 ⁻⁰³	Ca(PO ₄) ₂	4,00.10 ⁻⁰⁴	19,4	875,8
S	SO ₃	2,60.10 ⁻⁰⁴				
Sb (k) ,III	Sb	1,00.10 ⁻⁰⁶	Sb ₂ O ₅	7,00.10 ⁻¹⁰	52,3	435,8
Si (k)	SiO ₂	0,591	SiO ₂ (k)	4,72.10 ⁻⁰¹	1,9	854,6
Sn(k),beyaz	Sn	4,00.10 ⁻⁰⁵	SnO ₂ (k)	8,00.10 ⁻⁰⁶	29,1	544,8
Ti (k),II	TiO ₂	1,03.10 ⁻⁰²	TiO ₂ (k)	1,80.10 ⁻⁰⁴	21,4	906,9
U (k),III	U	4,00.10 ⁻⁰⁶	UO ₃ (k)	2,00.10 ⁻⁰⁸	43,9	1190,7
V (k)	V ₂ O ₅	2,30.10 ⁻⁰⁴	V ₂ O ₃ (k)	2,00.10 ⁻⁰⁶	32,5	712,1

Bu nedenle dünyanın toprak yüzeyinde yaygın olarak bulunan basit bileşenler kabul edilir. Bu elementler Çizelge 5.3'te verilmiştir. Ancak bu maddeler için standart kimyasal ekserji değerleri tahmini olarak hesaplanabilir; çünkü bu elementler çeşitli karışımlar ya da çözeltiler

halinde bulunmaktadır. Szargut (Szargut vd., 1988), bu elementlerin bir ideal çözeltinin bileşenleri olduğu varsayımının yapıldığı, idealize edilmiş bir yöntem önermektedir. Böyle bir yaklaşımın gerekliliği aşağıdaki durumlardan kaynaklanmaktadır:

- Tüm saf katı referans türlerin bulunma derecelerinde önemli farklar olduğundan, standart kimyasal ekserjileri için sıfır değeri kabulü mantıksız olur. Eğer nadir referans türler için pozitif değerler kabul edilirse, çok bulunan referans türler için pozitif ama küçük değerler almak mantıklı olur.
- İyonik referans türlerden katı referans türler gibi kabul edilebilen ve yaygın olarak bulunabilen bazı katı bileşenler (NaCl, CaCO₃, CaSO₄.2H₂O) için pozitif değerler elde edilir. Bu nedenle, çevrede yaygın olarak bulunan diğer saf katı maddeler için standart kimyasal ekserji değeri sıfır olmalıdır.

Szargut tarafından önerilen idealize edilmiş yöntemle Eşitlik (5.21) kullanılarak standart kimyasal ekserji hesabı yapılmaktadır.

$$e_{kim}^0 = -RT_0 \ln x_{0i} \quad (5.21)$$

Burada;

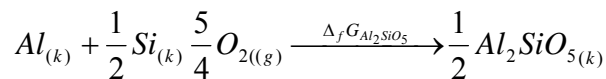
$$x_{0i} = \text{Litosferdeki referans madde türünün mol kesri.}$$

Silimanit incelenecek olursa, standart kimyasal ekserjisi aşağıdaki şekilde hesaplanır:

$$e_{kim, Al_2SiO_5}^0 = -8,314 \times 298,15 \times \ln 0,002$$

$$e_{kim, Al_2SiO_5}^0 = 15,4 \text{ kJ/mol}$$

Referans türün oluşum reaksiyonunda kurulacak olan ekserji denkliği de, elementin standart kimyasal ekserjisinin hesaplanmasını sağlar. Alüminyum elementinin standart kimyasal ekserjisini hesaplamak için, silimanitin oluşum reaksiyonundan yararlanılır. Silimanitin, oksijenin ve silisyumun standart kimyasal ekserji değerleri bilinmektedir; ekserji denkliği yazılarak alüminyumun standart kimyasal ekserji değeri elde edilir. Öncelikle silimanitin oluşum reaksiyonu yazılır:



Oluşum reaksiyonunun ekserji denkliği yazılır:

$$e_{kim,Al}^0 + \frac{1}{2}e_{kim,Si}^0 + \frac{5}{4}e_{kim,O_2}^0 + \frac{1}{2}\Delta_f G_{Al_2SiO_5}^0 = \frac{1}{2}e_{kim,Al_2SiO_5}^0$$

$$\Delta_f G_{Al_2SiO_5}^0 = -2625,8 \text{ kJ/mol}$$

$$e_{kim,Si}^0 = 854,6 \text{ kJ/mol (Çizelge 5.3)}$$

$$e_{kim,O_2}^0 = 3,97 \text{ kJ/mol (Çizelge 5.1)}$$

$$e_{kim,Al}^0 = \frac{1}{2}e_{kim,Al_2SiO_5}^0 - \frac{1}{2}e_{kim,Si}^0 - \frac{5}{4}e_{kim,O_2}^0 - \frac{1}{2}\Delta_f G_{Al_2SiO_5}^0$$

$$e_{kim,Al}^0 = 7,7 - 427,3 - 4,9625 + 1312,9$$

$$e_{kim,Al}^0 = 888,4 \text{ kJ/mol}$$

5.2.5 Çözeltilerin kimyasal ekserjisi

Klasik termodinamikte kısmi entalpi, kısmi entropi ve kısmi serbest enerjiler gibi kısmi kimyasal ekserji de tanımlanabilmektedir. Bir çözeltinin i bileşenlerinin kısmi molar kimyasal ekserjisi aşağıdaki eşitlik ile tanımlanabilir.

$$e_{kim,i}^{-0} = \left(\frac{\partial \Xi_{kim}}{\partial n_i} \right)_{T_0, P_0, n_j, j \neq i} \quad (5.22)$$

Eğer çözelti bileşenlerinin kısmi molar kimyasal ekserji değerleri biliniyorsa, çözeltinin kimyasal ekserjisi Eşitlik (5.23) ile hesaplanabilir:

$$\Xi_{kim} = \sum_i n_i e_{kim,i}^{-0} \quad (5.23)$$

Bir çözeltinin bir i bileşeninin kısmi molar standart kimyasal ekserjisi, aktivite katsayısı ile hesaplanabilir.

$$e_{kim,i}^{-0} = e_{kim,i}^0 + RT_0 \ln a_i \quad (5.24)$$

Eşitlik (5.24), Eşitlik (5.23)'nin içine yazılırsa;

$$\Xi_{kim} = \sum_i n_i e_{kim,i}^0 + RT_0 \sum_i n_i \ln a_i \quad (5.25)$$

İzotermal ve izobarik prosesler için, çözeltinin oluşumu her zaman tersinmezdir, bu sebeple

Eşitlik (5.25)'in sağındaki ikinci terim negatif olmak zorundadır. Bu terimin negatif olması çözelti oluşum prosesine bağlı olarak kimyasal ekserji kaybını ifade etmektedir. İdeal çözeltiler için, aktivite katsayıları mol kesirlerine eşittir ve ideal gaz çözeltiler için Eşitlik (5.26) kullanılırken, ideal sıvı veya katı çözeltiler için Eşitlik (5.27) kullanılır (Szargut vd., 1988). İdeal olmayan çözeltiler için aktivite katsayıları, kimyasal termodinamik yöntemlerle hesaplanır.

$$a_i = y_i \quad (5.26)$$

$$a_i = x_i \quad (5.27)$$

5.2.6 Yakıtların kimyasal ekserjisi

Bazı gaz ve sıvı yakıtların kimyasal ekserjileri, yakıtın kimyasal bileşimi biliniyor ise, standart kimyasal ekserji tablolarından elde edilebilmektedir. Ayrıca, basit kimyasal grupların kimyasal entalpi ve ekserjiye katkılarını hesaba katan, “grup katkı yöntemi” de kullanılabilir. Bu yöntem sadece maddenin kimyasal yapısı bilindiği zaman kullanışlıdır. Pekçok teknik sıvı ve katı yakıtlar, çok bileşenli çözeltiler ya da karışımlar halinde olup oldukça karmaşıklardır. Bu tip yakıtların kimyasal ekserjilerinin tam olarak hesaplanması mümkün değildir. Rant (Szargut vd., 1988), ayrı ayrı sıvı ve katı yakıtlar için, kimyasal ekserji ile ısı değer arasında sabit bir oran önermiştir, bu oran Eşitlik (5.28) ile verilmiştir.

$$\beta = \frac{e_{kim}^0}{ID} \quad (5.28)$$

Ancak, farklı organik maddeler için yapılan hesaplamalar, e_{kim}^0 / ID oranının kimyasal bileşime göre önemli ölçüde değiştiğini göstermektedir. Fratzscher (Szargut vd., 1988), karbon-hidrojen arasındaki bağ oluşumlarının entropiye etkisi temelinde, karbon-oksijen, karbon-azot ve karbon-kükürt bağları ile ilgili entropi değişimlerini ihmal etmektedir. Karbon-hidrojen bağlarının entropi değişimleri parafinler, siklo-parafinler ve benzen türevleri için hesaplanmıştır. Bitümlü kömürdeki siklo-parafin bağlarının çok önemli olmadığı ve çok önemli olan kondanse aromatik halkaların da hesaba katılmadığı vurgulanmaktadır. Szargut ve Styrylska (Szargut vd., 1988), Rant'ın önerdiği oranın H/C, O/C, N/C ve S/C atomik oranlarına bağlılığını gösteren istatistiksel bir yöntem önermiş ve β değerleri farklı organik madde grupları için elde edilmiştir. Bu eşitlikler Çizelge (5.4) ile verilmektedir.

Çizelge 5.4 Farklı organik gruplar için β değerleri (Szargut vd., 1988).

Eşitlik No	MADDE	EŞİTLİK	Uygulama Aralığı	Ortalama Doğruluk
(1)	Gaz Hidrokarbonlar	$\beta = 1,0334 + 0,0183 \frac{H}{C} - 0,0694 \frac{1}{N_C}$		$\pm\%0,27$
(2)	Sıvı Hidrokarbonlar	$\beta = 1,0406 + 0,0144 \frac{H}{C}$		$\pm\%0,21$
(3)	Katı Hidrokarbonlar	$\beta = 1,0435 + 0,0159 \frac{H}{C}$		$\pm\%0,05$
(4)	Sıvı C, H, O Bileşikleri	$\beta = 1,0374 + 0,0159 \frac{H}{C} + 0,0567 \frac{O}{C}$	$\frac{O}{C} \leq 1,000$	$\pm\%0,34$
(5)	Katı C, H, O Bileşikleri	$\beta = 1,0438 + 0,0158 \frac{H}{C} + 0,0813 \frac{O}{C}$	$\frac{O}{C} \leq 0,500$	$\pm\%0,10$
(6)		$\beta = \frac{1,0404 + 0,0177H/C - 0,3328O/C(1 + 0,0537O/C)}{1 - 0,4021O/C}$	$\frac{O}{C} \leq 2,000$	$\pm\%0,69$
(7)	Sıvı C, H, O, S Bileşikleri	$\beta = 1,0407 + 0,0154 \frac{H}{C} + 0,0562 \frac{O}{C} + 0,5904 \frac{S}{C} \left(1 - 0,175 \frac{H}{C} \right)$	$\frac{O}{C} \leq 1,000$	$\pm\%0,50$
(8)	Katı C, H, O, N Bileşikleri	$\beta = 1,0437 + 0,0140 \frac{H}{C} + 0,0968 \frac{O}{C} + 0,0467 \frac{N}{C}$	$\frac{O}{C} \leq 0,500$	$\pm\%0,38$
(9)		$\beta = \frac{1,044 + 0,0160H/C - 0,3493O/C(1 + 0,0531H/C) + 0,0493N/C}{1 - 0,4124O/C}$	$\frac{O}{C} \leq 2,000$	$\pm\%0,72$
(10)	Bitümlü kömür, linyit, kok, turba	$\beta = 1,0437 + 0,1896 \frac{z_{H_2}}{z_C} + 0,0617 \frac{z_{O_2}}{z_C} + 0,0428 \frac{z_{N_2}}{z_C}$	$\frac{z_{O_2}}{z_C} \leq 0,667$	$\pm\%1,00$
(11)	Odun	$\beta = \frac{1,0412 + 0,2160z_{H_2}/z_C - 0,2499z_{O_2}/z_C(1 + 0,7884z_{H_2}/z_C) + 0,0450z_{N_2}/z_C}{1 - 0,3035z_{O_2}/z_C}$	$\frac{z_{O_2}}{z_C} \leq 2,670$	$\pm\%1,50$
(12)	Sıvı Teknik Yakıt	$\beta = 1,0401 + 0,1728 \frac{z_{H_2}}{z_C} + 0,0432 \frac{z_{O_2}}{z_C} + 0,2169 \frac{z_S}{z_C} \left(1 - 2,0628 \frac{z_{H_2}}{z_C} \right)$		$\pm\%0,50$

Ayrıca, değerlerin çevre koşullarından etkilenmediği kabul edilmektedir. Nemli yakıt içinde mevcut yanıcı maddelerin alt ısı değeri ise Eşitlik (5.29) ile verilmektedir.

$$AID_y = AID + Lz_{su} = UID - 9Lz_{H_2} \quad (5.29)$$

Burada,

AID, UID = Nemli yakıtın alt ve üst ısı değerleri.

L = Suyun buharlaşma entalpisi.

z_{H_2}, z_{su} = Nemli yakıttaki hidrojen ve suyun kütle kesirleri.

β 'nın çevre parametrelerine bağlı olmadığı farzedilerek, az miktarda kül içeren sıvı teknik yakıtların kimyasal ekserjileri Eşitlik (5.30) ile gösterilebilir.

$$e_{kim} = \beta(AID + Lz_{su}) + e_{kim,su}z_{su} = \beta(UID - 9Lz_{H_2}) + e_{kim,su}z_{su} \quad (5.30)$$

Yakıtın nemli olmaması durumunda Eşitlik (5.30) Eşitlik (5.30a) halini alacaktır.

$$e_{kim} = \beta AID \quad (5.30a)$$

Burada, $e_{kim,su}$ sıvı haldeki suyun kimyasal ekserjisini göstermektedir. Suyun kimyasal ekserjisi, atmosferin bağıl nemine ve çevre sıcaklığına göre değişir. Bu değerler grafikler halinde verilir (Szargut vd., 1988).

Termokimyasal verilerin eksikliği sebebi ile, β 'nın S/C atomik oranına bağımlılığı katı organik bileşikler için elde edilememiştir. Bu nedenle, kükürtün kimyasal bağlarının oluşumu ile ilgili ekserji değişimi gözardı edilmektedir. Hesaplamalarda kükürt içeriğinin etkisi, kükürtün kimyasal ekserji değeri ile ısı değeri arasındaki farktan ortaya çıkan bağıntı ile eklenmektedir. Bu sonuçlar dikkate alınarak, katı yakıtların kimyasal ekserjisinin hesaplanmasına yönelik bağıntı Eşitlik (5.31) ve (5.32) ile verilmektedir.

$$e_{kim} = \beta(AID + Lz_{su}) + (e_{kim,S} - ID_S)z_S + e_{kim,kül}z_{kül} + e_{kim,su}z_{su} \quad (5.31)$$

$$e_{kim} = \beta(UID - 9Lz_{H_2}) + (e_{kim,S} - ID_S)z_S + e_{kim,kül}z_{kül} + e_{kim,su}z_{su} \quad (5.32)$$

Burada, $z_S, z_{kül}$ = kükürtün ve külün kütle kesirleri.

$e_{kim,S}, e_{kim,kül}$ = kükürt ve külün standart kimyasal ekserjisi (J/kg).

Kükürtün kimyasal ekserjisi ve ısı değeri arasındaki fark, standart değerlerinden hareketle sabit değer olarak elde edilmektedir.

$$e_{kim,S} - ID_S = \frac{607300 - 296830}{32,064} = 9683 \text{ kJ / kg}$$

Külün kimyasal ekserjisi genel olarak ihmal edilebilmektedir.

Bu durumda Eşitlik (5.31) ve (5.32), Eşitlik (5.33) ve (5.34) şeklinde olmaktadır.

$$e_{kim} = \beta(AID + Lz_{su}) + 9683z_S + e_{kim,su}z_{su} \quad (5.33)$$

$$e_{kim} = \beta(UID - 9Lz_{H_2}) + 9683z_S + e_{kim,su}z_{su} \quad (5.34)$$

Nemli bitümlü kömür için kimyasal ekserji hesabı yapılacak olursa, nemli bitümlü kömür ile ilgili veriler aşağıdaki gibidir.

Kütle kesirleri:

$$z_C = \%57,7 \quad z_{H_2} = \%4,1 \quad z_{O_2} = \%11,2 \quad z_{N_2} = \%0,7 \quad z_S = \%1,3 \quad z_{su} = \%10 \quad z_{kül} = \%15$$

$$AID = 21680 \text{ kJ /kg}$$

$$UID = 22852 \text{ kJ /kg}$$

$$L = 2442,3 \text{ kJ /kg}$$

$$T_0 = 298,15 \text{ K}$$

Atmosferin bağıl nemi: $\varphi_0 = 0,7$

Bu koşullarda suyun kimyasal ekserjisi, $e_{kim,su} = 50 \text{ kJ /kg}$ 'dır (Szargut vd., 1988). β değeri Çizelge (5.4)'de verilen 10 numaralı eşitlik ile hesaplanmakta ve külün etkisi ihmal edilmektedir.

Veriler Eşitlik (5.33)'de yerine konursa;

$$e_{kim} = \left[1,0437 + 0,1896 \frac{4,1}{57,7} + 0,0617 \frac{11,2}{57,7} + 0,0428 \frac{0,7}{57,7} \right] (21680 + 2442,3 \times 0,1) + (9683 \times 0,013) + (50 \times 0,1)$$

$$e_{kim} = 23583 \text{ kJ /kg}$$

Veriler Eşitlik (5.34)'de yerine konursa;

$$e_{kim} = \left[1,0437 + 0,1896 \frac{4,1}{57,7} + 0,0617 \frac{11,2}{57,7} + 0,0428 \frac{0,7}{57,7} \right] (22852 - 9.2442,3 \times 0,041) + (9683 \times 0,013) + (50 \times 0,1)$$

$$e_{kim} = 23611 \text{ kJ /kg}$$

değerleri elde edilir.

Sonuçlardan görüldüğü gibi, iki eşitlik sonucunda elde edilen değerler arasında %0,12 kadar bir fark vardır. Hesaplanan ekserji değerlerinin üst ısı değerden (diğer bir anlamda yanma entalpisinden) farkı ise, %3,1 - 3,21 arasında değişmektedir. Yakıtların kimyasal ekserjileri, yanma entalpilerinden daha yüksek bir değere sahiptir.

5.3 Bejan, Tsatsaronis ve Moran Tarafından Önerilen Yöntem

Bejan ve arkadaşlarının 1995 yılında yayımladıkları çalışmaları (Bejan vd., 1995), ekserji analizi konusunu da içermektedir. Ekserji analizi başlığı altında, ekserjiyi tanımlayarak, kinetik, potansiyel, fiziksel ve kimyasal olmak üzere 4 grup şeklinde açıklamaktadırlar. Ayrıca, iki önemli kavram olan çevre ve ölü hal tanımlamalarına da yer vermektedirler. Yöntemlerinde, referans çevre modeli olarak Szargut'un (Bölüm 5.2) çevre modeli kullanılmakta ve "Model II" olarak isimlendirilmektedir.

5.3.1 Gazların ve gaz karışımlarının standart kimyasal ekserjileri

Bu yöntemde, en belirgin özellik standart ekserji referans çevrelerinin, havayı temsilen N_2 , O_2 , CO_2 , H_2O (g) gazları ve diğer gazları da kapsayacak şekilde gaz fazında olmasıdır. Bu gaz fazında bulunan k gazı, T_0 sıcaklığında ve $P_k^e = x_k^e P_0$ kısmi basıncındadır. Buradaki e üst simgesi çevreyi ve x_k^e de k gazının çevresel gaz fazındaki mol kesrini göstermektedir. Şekil 5.2'de gösterildiği gibi proste referans madde türü olan bir gazın kimyasal ekserjisinin hesabı için önce proses tanımlanır. Referans madde türü k gazı, T_0 sıcaklığı ve P_0 basıncında sisteme girer, izotermal olarak genişler (sadece çevre ile ısı aktarımı vardır) ve T_0 sıcaklığı ve $x_k^e P_0$ kısmi basıncında çıkar. Proses sonucu elde edilebilecek maksimum teorik iş, tersinmezliklerin olmadığı genişlemede elde edilir. Referans madde türü k'nın standart kimyasal ekserji değeri, Eşitlik (5.35) veya Eşitlik (5.36) ile verilmektedir.

$$e_{kim,k}^0 = -RT_0 \ln \frac{x_k^e P_0}{P_0} \quad (5.35)$$

$$e_{kim,k}^0 = -RT_0 \ln x_k^e \quad (5.36)$$

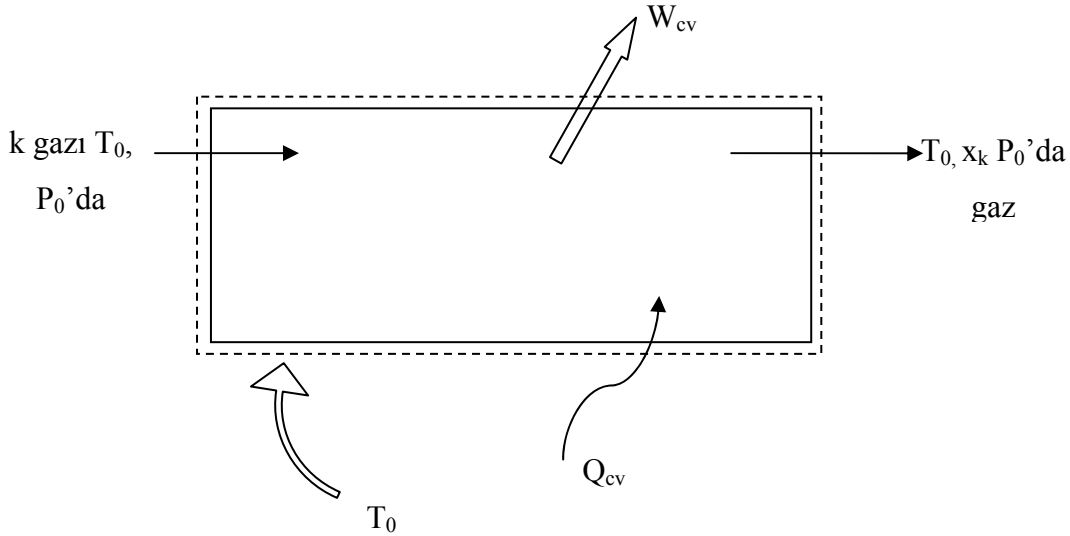
Karbondioksit gazı ele alınacak olursa, Szargut'un çevre modeline göre mol kesri (Çizelge 5.1), x_k^e , aşağıdaki şekilde hesaplanmaktadır.

$$x_{CO_2} = \frac{0,0335}{99,31} = 0,00033$$

Eşitlik 5.36'da yerine konursa,

$$e_{kim,CO_2}^0 = 8,314 \times 298,15 \times \ln 0,00033$$

$$= 19871 \text{ J/mol} = 19,87 \text{ kJ / mol}$$



Şekil 5.3 Bir gazın kimyasal ekserjisini bulmak için kullanılan düzenek (Bejan vd., 1995).

Referans madde türlerinden oluşan bir gaz karışımının kimyasal ekserji hesabı, yine aynı proses temelinde yapılmaktadır. T_0 ve P_0 'daki gaz karışımında mol fraksiyonu x_k olan karışımdaki k gazı, T_0 sıcaklığında $x_k P_0$ kısmi basıncında sisteme girer ve T_0 sıcaklığı ile $x_k^e P_0$ kısmi basıncında sistemden ayrılır. Bu durumda, referans madde türü olan gazlardan oluşan gaz karışımının kimyasal ekserji değeri, gazların kimyasal ekserji değerlerinin toplamı

olur ve Eşitlik (5.37) ile gösterilir.

$$e_{kim} = -RT_0 \sum x_k \ln \frac{x_k^e}{x_k} \quad (5.37)$$

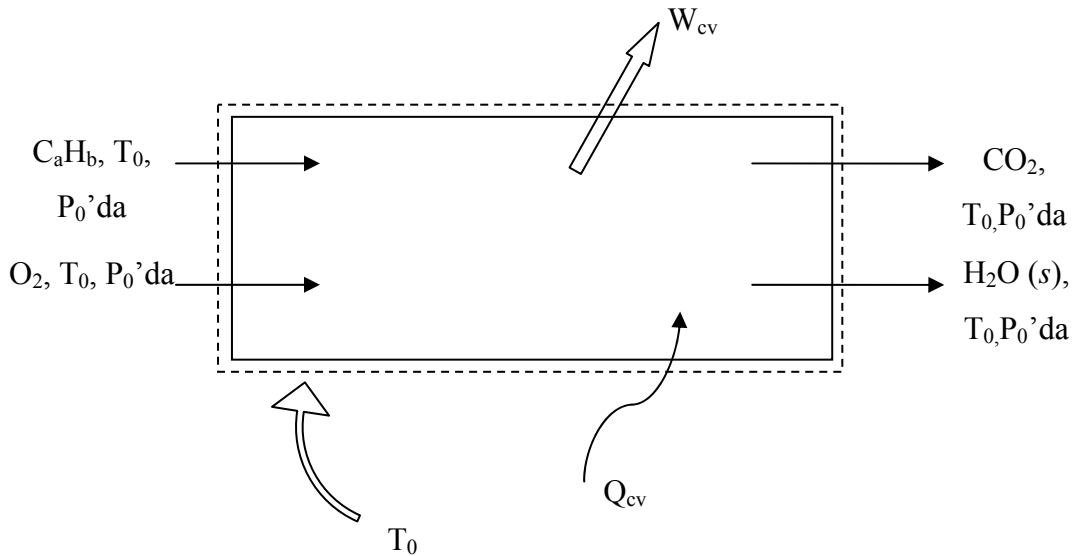
Logaritmik terim $x_k (\ln x_k^e - \ln x_k)$ şeklinde ifade edilerek Eşitlik (5.36)'da yerine konursa,

$$e_{Kim} = \sum x_k e_{Kim,k}^0 + RT_0 \sum x_k \ln x_k \quad (5.38)$$

Bu eşitliğin sadece referans madde türlerinden oluşan gaz karışımlarına değil, gaz yakıtlara da uygulanabileceği, hatta ideal gaz modeline uymayan karışımlar (ve çözeltiler) için de uygulanabileceği belirtilmektedir. Tüm bu uygulamalarda $e_{kim,k}$ terimleri, standart kimyasal ekserji tablolarından seçilebilmektedir.

5.3.2 Yakıtların standart kimyasal ekserjisi

Esas olarak, çevrede var olmayan bir maddenin standart kimyasal ekserjisi, bu maddenin kimyasal ekserjisi bilinen diğer maddelerle (genellikle referans maddeler) idealize edilmiş kimyasal reaksiyonu göz önüne alınarak hesaplanabilmektedir. Referans madde türü olmayan yakıtlar için referans reaksiyonun yanma reaksiyonu olarak gerçekleştiği proses üzerinden kimyasal ekserji hesabı yapılabilmektedir. Bu durum, Şekil (5.4)'de gösterilmektedir.



Şekil 5.4 Hidrokarbon yakıt C_aH_b 'nin standart kimyasal ekserjisini bulmak için kullanılan reaktör (Bejan vd., 1995).

Bu proseste, C_aH_b şeklinde gösterilen bir yakıt ve oksijen, T_0 standart sıcaklığında ve P_0 standart basıncında karışmadan prosese girer, yanma reaksiyonu gerçekleşir ve ürün olarak

referans madde türleri oluşur. Sonuç olarak, tersinmezliklerin gerçekleşmediği prosesin ekserji denkliği yazıldığında, yakıtın üst ısı değerinin de bulunduğu Eşitlik (5.39) ile standart kimyasal ekserji değeri hesaplanmaktadır.

$$e_{kim,y}^0 = UID - T_0 \left[S_y + \left(a + \frac{b}{4} \right) S_{O_2} - a S_{CO_2} - \frac{b}{2} S_{H_2O(s)} \right] + \left\{ a e_{kim,CO_2}^0 + \frac{b}{2} e_{kim,H_2O}^0 - \left(a + \frac{b}{4} \right) e_{kim,O_2}^0 \right\} \quad (5.39)$$

Burada,

UID = Yakıtın üst ısı değeri.

S_y = Yakıtın entropisi.

Ya da Gibbs serbest enerji değeri kullanılarak Eşitlik (5.40) ile hesaplanmaktadır.

$$e_{kim,y}^0 = \left[G_y + \left(a + \frac{b}{4} \right) G_{O_2} - a G_{CO_2} - \frac{b}{2} G_{H_2O(s)} \right] + \left\{ a e_{kim,CO_2}^0 + \frac{b}{2} e_{kim,H_2O}^0 - \left(a + \frac{b}{4} \right) e_{kim,O_2}^0 \right\} \quad (5.40)$$

G_y = Yakıtın Gibbs serbest enerjisi

Eşitlik (5.39) ve Eşitlik (5.40) ile C_aH_b hidrokarbonunun standart kimyasal ekserjisi; O_2 , CO_2 ve $H_2O(s)$ 'nin standart kimyasal ekserjileri ve yakıt üst ısı değeri ile mutlak entropileri veya Gibbs fonksiyonları gibi özellik verileri kullanılarak hesaplanabilir. Bu eşitliklerde {} parantezi içerisindeki terimlerin, seçilen modeldeki referans çevreden etkileneceğine dikkat edilmelidir. Eğer yakıt için gerekli veriler eksik ise, örneğin; kömür, char (gazı alınmış katı) ve fuel oil için, ölçülen veya tahmin edilen yakıt ısı değeri ve mutlak entropi değeri ile Eşitlik (5.39)'deki yaklaşım kullanılabilir.

Eşitlik (5.40)'dan yola çıkarak yakıtlar dışında referans madde türü olmayan maddeler için standart kimyasal ekserji değerleri Eşitlik (5.41) ile hesaplanmaktadır.

$$e_{kim}^0 = -\Delta G + \left\{ \sum_{\xi} n e_{kim}^0 - \sum_g n e_{kim}^0 \right\} \quad (5.41)$$

Burada ΔG , reaksiyonun Gibbs fonksiyonundaki değişimdir ve her madde T_0 sıcaklık ve P_0 basınçta ayrı ayrı ele alınmaktadır. {} parantezi içinde yer alan terimler Eşitlik (5.39) ve Eşitlik (5.40)'da yer alan terimlerle aynıdır ve bilinen standart kimyasal ekserji yöntemleriyle hesaplanmaktadır.

5.4 Kabo, Govin ve Kozyro Tarafından Önerilen Yöntem

Kabo ve arkadaşlarının 1998 yılında yayımladıkları bu çalışmada (Kabo vd., 1998), ekserji analizinin kimya mühendisliği proseslerinin termodinamik performanslarının değerlendirilmesi için etkili bir yöntem olduğu; fakat bunun kullanımının ekserji değerlerinin yokluğu sebebiyle sınırlandırıldığı belirtilmektedir.

Bu modelde, referans çevre şartları için standart bir termokimyasal model önerilmektedir. Önerilen bu modele göre; sıvı ve gaz alkanların kimyasal ekserjileri, katkı yöntemleri kullanılarak geniş bir sıcaklık aralığında hesaplanabilmektedir.

Sıvı haldeki her bileşenin termodinamik verileri farklı sıcaklık aralığında bulunmaktadır ve bu durum, ekserji hesaplamalarının geniş bir sıcaklık aralığında yapılmasını engellemektedir. Katkı sabitlerinin geniş bir sıcaklık aralığında hesaplanması için yeni bir yöntem önerilmekte ve bu yöntem sayesinde gaz ve sıvı alkanların kimyasal ekserjilerinin sırasıyla 200-1500 K ve 150-370 K aralıklarında hesaplanmasına olanak tanınmaktadır. Hesaplamalarda oluşum entalpisine (ΔH_f) ve entropiye (S^0) gerek duyulmaktadır. Bunlar, yanma entalpisini (ΔH_c), ısı kapasitesi c_p , hal değişimi entalpisini (ΔH_{tr}), doymuş buhar basıncı (P_s) ve termodinamik fonksiyonların istatistiksel hesaplamalarından hareketle bulunabilmektedir. Ancak, özellikle organik bileşiklerden alkanların sadece elli tanesi için termodinamik verilerin mevcut olduğunu belirtilmektedir. Bu noktada yeni yöntemlerin geliştirilmesinin önemli olduğu vurgulanmaktadır. Organik bileşik oluşum entalpisini (ΔH_f) hesaplamak için katkı yöntemleri kullanılmaktadır. Moleküllerin simetri sayıları için düzeltmeler gerekli olmasına rağmen, entropi hesaplamaları için de katkı yöntemi kullanılabilir. Burada dikkat edilmesi gereken konu, referans çevre koşullarının doğru seçilmesidir.

5.4.1 Referans çevre modeli

Kimyasal ekserji, referans çevre modeli kullanılarak hesaplanabilir. Referans çevre parametrelerinin ve modellerinin seçilmesinde farklı yöntemler mevcuttur. Burada referans çevre modelinin özellikleri şu şekilde sıralanmaktadır:

- Referans çevre modeli için sıcaklık ve basınç sırasıyla, $T_0 = 298,15$ K ve $P_0 = 101,325$ kPa olarak belirlenmiştir.
- Yanma entalpisini ($\Delta H_{c,298}^0$)'nin kalorimetrik hesaplamalarında kullanılan reaksiyonlar referans reaksiyonlar olarak kullanılır. Referans reaksiyonlarda oluşan ürünler kararlıdır ve termodinamik özellikleri iyi bilinmektedir. Organik bileşiklerin referans reaksiyonu çoğunlukla yanma reaksiyonudur.

- c) Referans reaksiyonların ürünleri, elementler için referans madde türleri olarak kabul edilir. Başlangıçtaki bileşiğin her elementi tek bir ürün ile temsil edilmektedir.
- d) Referans madde türünün konsantrasyonu bulunduğu hale göre değişmektedir. Gaz maddeler (CO_2 , N_2 , O_2) referans çevre modelinin atmosferine aittir ve dünya atmosferine (%100 nemli) benzer bir konsantrasyona sahiptir. Sıvı çözeltiler referans çevre modelinin hidrosferine aittir ve yanma kalorimetresinde kabul edilen konsantrasyona sahiptir. Sıvı su ve katı referans türlerin konsantrasyon ekserji bileşenleri sıfıra eşit olmaktadır.

Önerilen bu referans çevre modeli standart termokimyasal referans çevre modeli olarak tanımlanmaktadır. Bazı elementler için gaz referans madde türleri ve bu türlerin kuru hava ile %100 nemli havadaki kısmi basınçları Çizelge (5.5) ile verilmektedir (Kabo vd., 1998).

Çizelge 5.5 Referans çevre modelindeki gaz referans madde türleri ve kuru hava ile %100 nemli havadaki kısmi basınçları (Kabo vd., 1998).

Element	Referans Tür	Kuru Havadaki Kısmi Basıncı (kPa)	%100 Nemli Havada Kısmi Basıncı (kPa)
N	N_2	78,084000	76,646000
O	O_2	20,946000	20,560000
C	CO_2	0,032400	0,031800
Ar	Ar	0,934000	0,917000
He	He	0,000524	0,000514

5.4.2 Alkanların ekserjilerinin hesaplanması

T sıcaklığı ve P basıncındaki bir sistemin ekserjisi Eşitlik (5.42) ile gösterilmektedir.

$$\Xi(T, P) = -\Delta U + T_0 \Delta S - P_0 \Delta V \quad (5.42)$$

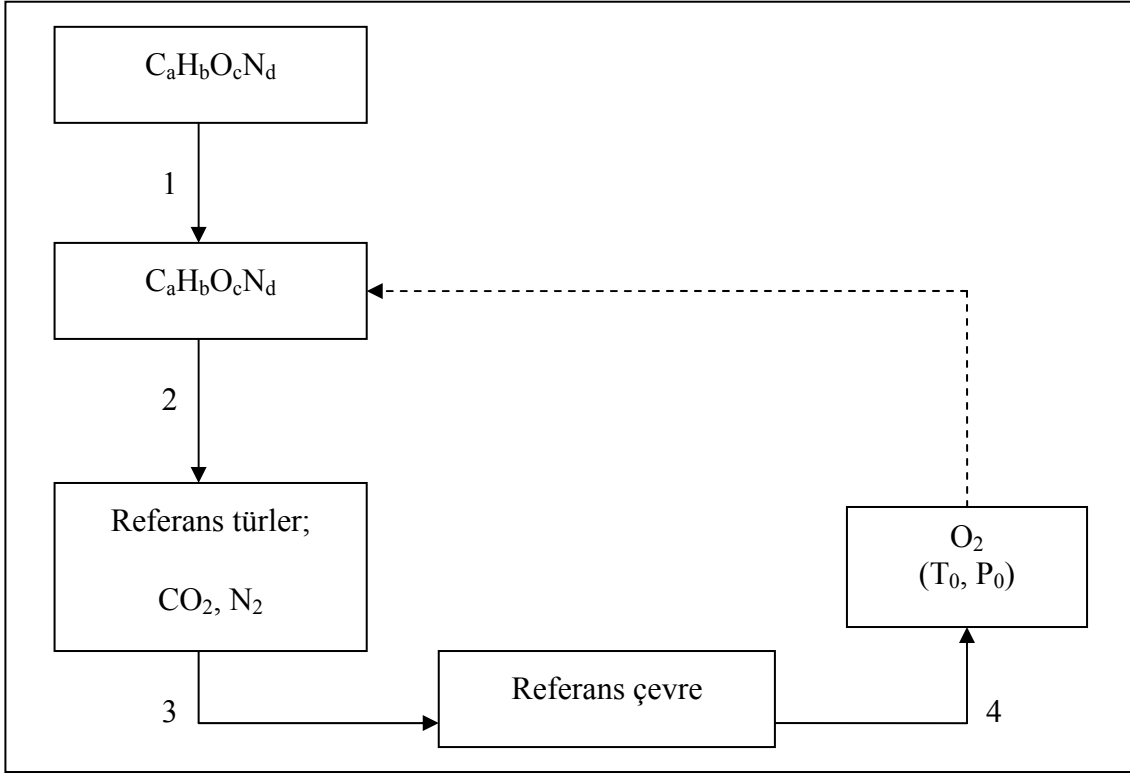
Burada, ΔU , ΔS ve ΔV sırasıyla, sistemin T ve P halinden referans çevre ile dengeye gelene kadar iç enerji, entropi ve hacimdeki değişimlerdir. ΔU ve ΔV değerleri genellikle zor hesaplandığı için basınç çevre basıncına ($P = P_0$) eşit alınarak kullanılır ve farklı sıcaklıktaki standart ekserji Eşitlik (5.43) ile verilir.

$$\Xi^0(T) = -\Delta H^0 + T_0 \Delta S^0 \quad (5.43)$$

Alkanların farklı sıcaklıklardaki ekserjilerinin hesaplanması için, $\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d$ gibi bir bileşiğin P_0 basıncında, T sıcaklığından T_0 çevre sıcaklığına geçtiği bir proses gerçekleşir. Proses

Şekil (5.5) ile verilmektedir. Birinci proses bileşiğin T sıcaklığından T_0 sıcaklığına ısıtılması veya soğutulması prosesidir, faz dönüşümü gerçekleşmemektedir ve prosesin ısı ekserjisi Eşitlik (5.44) ile verilmektedir.

$$\Xi_T^0 = \int_{T_0}^T C_p dT - T_0 \int_{T_0}^T \left(\frac{C_p}{T} \right) dT = H^0(T) - H^0(T_0) - T_0 [S^0(T) - S^0(T_0)] \quad (5.44)$$

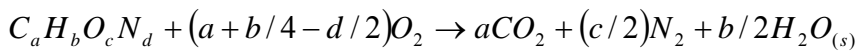


Şekil 5.5 Proses akış diyagramı (Kabo vd., 1998).

Eğer T sıcaklığından T_0 sıcaklığına dönüşümde faz değişimi gerçekleşiyorsa, ekserji değişimi Eşitlik (5.45) ile verilmektedir.

$$\Xi_{tr}^0 = \Delta_{tr} H_{tr}^0 \left[1 - \left(\frac{T_0}{T_{tr}} \right) \right] \quad (5.45)$$

İkinci proses referans reaksiyona karşılık gelmektedir ve burada referans madde türleri oluşmaktadır.



Reaksiyon ile gerçekleşen ekserji değişimi Eşitlik (5.46) ile verilmektedir.

$$\begin{aligned} \Xi_R^0 = & \Delta H_{f,298}^0(C_a H_b O_c N_d) - a \Delta H_{f,298}^0(CO_2) - b/2 \Delta H_{f,298}^0(H_2O_{(S)}) - \\ T_0 \left[& S_{298}^0(C_a H_b O_c N_d) + (a + b/4 - d/2) S_{298}^0(O_2) - a S_{298}^0(CO_2) - \right. \\ & \left. (c/2) S_{298}^0(N_2) - (b/2) S_{298}^0(H_2O)_{(S)} \right] \end{aligned} \quad (5.46)$$

Üçüncü proste, reaksiyon sonucu oluşan referans madde türlerinin basınçları P_0 'dan referans çevredeki kısmi basınçlara dönüşmektedir. Bu proses sonucu meydana gelen ekserji değişimi, Eşitlik (5.47) ile verilmektedir.

$$\Xi_{C1}^0 = RT_0 \left[a \ln \left(\frac{P_0}{P_{CO_2}} \right) + (c/2) \ln \left(\frac{P_0}{P_{N_2}} \right) \right] \quad (5.47)$$

Dördüncü proste, referans reaksiyon için gereken oksijen (O_2), referans çevreden kısmi basıncında elde edilir ve basıncı P_0 'a sıkıştırılır. İlgili ekserji değişimi Eşitlik (5.48) ile verilmektedir.

$$\Xi_{C2}^0 = -RT_0 (a + b/4 - d/2) \ln \left(\frac{P_0}{P_{O_2}} \right) \quad (5.48)$$

Ξ_{C1}^0 ve Ξ_{C2}^0 , referans reaksiyonun stokiyometrisine uygun olarak, konsantrasyon ekserji bileşeni E_C^0 ile birleştirilebilir. Sonuçta, $C_a H_b O_c N_d$ bileşiğinin T sıcaklığındaki kimyasal ekserjisi bu ekserji değişimlerinin toplamı olmaktadır.

$$\Xi_{kim}^0(C_a H_b O_c N_d) = \Xi_T^0 + \Xi_{tr}^0 + \Xi_R^0 + E_C^0 \quad (5.49)$$

5.5 Rivero, Rendon ve Monroy Tarafından Önerilen Yöntem

Rivero ve arkadaşlarının 1999 yılında yayımladıkları; ham petrol karışımlarının ve petrol fraksiyonlarının ekserjisi: hesaplama ve uygulama adlı çalışmalarında (Rivero vd., 1999), ham petrol ve türevlerinin fiziksel ve kimyasal ekserjilerinin hesabı için AspenPlus programının benzetim kodları ile birlikte çalıştırdıkları bilgisayar programı kullanılmıştır. Öncelikle deneysel sonuçlar temelinde ham petrol karışımının ayrıntılı karakterizasyonu için yöntem açıklanmaktadır. Daha sonra fiziksel ekserjinin hesaplanmasında gerekli olan referans koşullarının belirlenmesi için ihtiyaç duyulan adımlar gösterilmekte ve arkasından Fortran bilgisayar programında kullanılmak üzere bu değerlerin simülasyon programından elde edilmesi açıklanmaktadır. Son olarak; fiziksel ekserjiye katılarak karışım akımının toplam ekserjisini elde etmek için, karışımın her bileşeninin kimyasal ekserjisinin karışım

karakterizasyonundan belirlenmesi yöntemi sunulmaktadır. Burada önerilen yöntem Meksika Isthmus ve Maya ham petrol karışımlarına uygulanmıştır.

5.5.1 Ham petrol karışım karakterizasyonu

Ham petrol, yapısı tanımlanmış hidrokarbon bileşenler ve kimyasal yapısının belirlenmesi zor olan ve bazen de belirlenemeyen psödo-bileşen olarak adlandırılan başka bileşenlerin karışımlarından oluşmaktadır. Psödo-bileşenlerin kimyasal bileşimleri yerine, seri halde yığın özellikler tanımlanarak termodinamik özellikler hesaplanabilmektedir.

Ham petrolün karakterizasyonunu belirlemek için çok çeşitli bilgi kaynakları mevcut olmakla birlikte, en iyi yöntemin deneysel çalışmalar olduğu belirtilmektedir. Buradaki işlemlerde ham petrol ısıtılıp farklı sıcaklıklarda hafif bileşenlere ayrıştırılmaktadır. Destilasyon eğrileri gibi, elde edilen deneysel bulgular, AspenPlus bilgisayar benzetim programlarının veritabanına yüklenir. AspenPlus simülasyon programının sahip olduğu karakterizasyon yöntemlerinden biri ile, ham petrol içeriğindeki psödo-bileşenler saptanmaktadır. Karakterizasyon sonucunda, ham petrol karışımının belirlenen bileşenlerinin ve psödo-bileşenlerinin detaylı kimyasal bileşimi yanısıra, ekserji hesabında gerekli olan termodinamik özellikleri de hesaplanabilir hale gelmektedir.

5.5.2 Ham petrol karışımlarının kimyasal ekserji hesabı

Daha önce belirtildiği gibi, bir madde akımının kimyasal ekserjisi, çevresiyle kimyasal dengeye gelirken elde edilebilecek maksimum iş (yararlı iş) olarak tanımlanmıştır.

$$\Xi_{kim} = (H - H_0) - T_0(S - S_0) \quad (5.50)$$

Burada, entalpi ve entropi, maddenin x bileşimi ve referans madde türleri ile reaksiyonu sonucu üretilen referans madde türlerinin çevredeki x_0 bileşimi için hesaplanmaktadır. Akım ve çevre bileşimlerinin entalpi ve entropileri aynı sıcaklık ve basınçta (çevre sıcaklığı ve basıncında (T_0, P_0)) hesaplanmaktadır.

Bir çok madde için standart kimyasal ekserji değerlerinin tablolar halinde yayımlandığı ve ulaşılabilir olduğu belirtilmektedir. Psödo-bileşenlerin kimyasal ekserji değerleri ise Szargut'un önermiş olduğu (Bölüm 5.2) elementel bileşim ve ısı değerinin bir fonksiyonu olarak elde edilmektedir. Szargut'un önermiş olduğu eşitlikte yapılan bir değişiklik her psödo-bileşenin standart kimyasal ekserjisi Eşitlik (5.51) ile verilmektedir.

$$e_{kim,psödo}^0 = AID_i \beta_i + \sum z_j e_{kim,j}^0 \quad (5.51)$$

Burada;

$e_{kim,psödo}^0$ = Psödo-bileşenin standart kimyasal ekserjisi.

AID_i = Psödo-bileşen i'nin alt ısııl değeri.

β_i = C, H₂, O₂, S ve N₂ kütle kesirlerinin bir fonksiyonu olarak kimyasal ekserji düzeltme faktörü.

z_j = Psödo-bileşende bulunan metallerin (Fe, Ni, V,...) ve suyun kütle kesirleri.

$e_{kim,j}^0$ = Psödo-bileşende bulunan metallerin (Fe, Ni, V, ...) ve suyun standart kimyasal ekserji değerleri.

Düzeltilme faktörü Eşitlik (5.52) ile verilmektedir.

$$\beta = 1,041 + 0,1728 \frac{z_{H_2}}{z_C} + 0,0432 \frac{z_{O_2}}{z_C} + 0,2169 \frac{z_S}{z_C} \left(1 - 2,0628 \frac{z_{H_2}}{z_C} \right) + 0,0428 \frac{z_{N_2}}{z_C} \quad (5.52)$$

Buradaki ham petrol karışımı ve bunun karakterizasyonuna ait deneysel verilerin kullanılmasıyla elde edilen 38 adet psödo-bileşenin kimyasal ekserji düzeltme faktörünün 1,068 ile 1,075 arasında değiştiğini ve bu sebeple bazı uygulamalarda psödo-bileşenlerin alt ısııl değerlerinin kimyasal ekserji değerleri için başlangıç yaklaşımında kullanılabileceğini belirtmektedirler.

Ham petrol akımının kimyasal ekserjisi, ham petrol akımında belirlenen bileşenlerin tablolardan elde edilmiş standart kimyasal ekserji değerleri ile psödo-bileşenlerin hesaplanmış standart kimyasal ekserji değerlerinin toplamı (eşitliğin sağ tarafındaki birinci terim) ve karışma ekserjisi toplamından (eşitliğin sağ tarafındaki ikinci terim) oluşan Eşitlik (5.53) ile verilmektedir.

$$e_{kim} = \sum x_i e_{kim,i}^0 + RT_0 \sum x_i \ln x_i a_i \quad (5.53)$$

Burada a_i , i bileşeninin aktivite katsayısını temsil etmektedir. Burada yapılan çalışmada aktivite katsayısının kimyasal ekserji üzerindeki etkisini incelemişlerdir. AspenPlus ile hesaplanan aktivite katsayısı temelinde hesap edilen kimyasal ekserji ile, karışımın ideal olduğu kabul edilip aktivite katsayısının bire eşit alınarak hesap edilen kimyasal ekserji değerleri arasında çok da yüksek olmayan %0,0052 hata değerinin oluştuğunu

belirtmektedirler.

Psödo-bileşenler için hesaplanan β değerlerinin 1,068 ile 1,075 arasında değiştiğini ve bazı uygulamalarda psödo-bileşenlerin AID'lerinin kimyasal ekserji değerleri olarak alınabileceği belirtilmektedir. Ayrıca, psödo-bileşenlere ulaşılamıyorsa, ham petrol karışımının yığın AID ve yığın elementel bileşimi ile kimyasal ekserjinin hesaplanabileceğini belirtirler. Bu varsayım ile yapılan hesaplamalarda %0,69 değerinde hata elde ettiklerini belirtmektedirler.

Rivero ve arkadaşlarının (Rivero vd., 1999) çalışmalarında sundukları yöntem, Szargut ve arkadaşlarının (Szargut vd., 1988) sundukları yöntemden farklı olarak, psödo-bileşenler de dahil olmak üzere, bileşenlerin tek tek kimyasal ekserjilerini hesaplama imkanı sunmaktadır.

5.6 Govin, Diky, Kabo ve Blokhin Tarafından Önerilen Yöntem

Govin ve arkadaşları tarafından yayımlanan çalışmada (Govin vd., 2000), petrol kesirlerinin ve yakıt karışımlarının kimyasal ekserjisinin, yanma entalpileri ve atomik bileşimlerinden hareketle hesaplanabilmesi için bir korelasyon bağıntısı geliştirilmiştir. Burada 10 hidrokarbonlu karışımın ısı kapasitesi, 5 K – 290 K (-268 ile 17°C) arasındaki sıcaklıklarda ölçülmüştür. Karışma entropisinin tipik petrol kesirlerinin ekserjisine etkisinin, ideal çözeltiler için %0,11 ve gerçek bir çözelti için yaklaşık %0,18 olduğu gösterilmektedir.

Kimyasal ekserji eşitliği Eşitlik (5.54) ile verilmektedir.

$$\Xi_{kim} = \Delta H - T_0 \Delta S \quad (5.54)$$

Eğer sadece yanma ısı biliniyorsa, ekserji eşitliği, Rant eşitliği ile verilmektedir.

$$\Xi_{kim} = -0,975 \Delta H_{yanma} \quad (5.55)$$

Burada elementel bileşim de biliniyorsa Szargut'un önerdiği korelasyon eşitliğinin de uygulanabileceği belirtilmektedir. Szargut ve arkadaşlarının 1965 yılında yayımlamış oldukları çalışmalarındaki bu eşitlik Eşitlik (5.56) ile verilmektedir.

$$-\frac{\Xi_{kim}}{\Delta H_{yanma}} = a + b \frac{H}{C} + c \frac{O}{C} + \dots \quad (5.56)$$

Buradaki oranlar, karışımdaki farklı kimyasal elementlerin atomik oranlarını ifade etmektedir. Moleküler bileşim biliniyor ise, bir karışımın kimyasal ekserjisi ideal çözelti yaklaşımı ile, her bileşenin termodinamik eşitlikleri temelinde hesaplanabilmektedir.

Eşitlik (5.56)'daki a, b, c, gibi katsayılar tekrar hesaplanarak yeni bir eşitlik önerilmiştir. Ayrıca, ideal çözelti halindeki yakıtların kimyasal ekserji değerlerine karışma etkilerini ve hidrokarbon karışımlarının ideal olmamasının kimyasal ekserjilerine etkisinin kestirilmesi, burada yapılan çalışmaların amaçlarını oluşturmaktadır.

5.6.1 Kimyasal ekserji eşitliği

Govin ve arkadaşları (Govin vd., 2000) çalışmalarını, yakıt karışımlarında en önemli elementler olan C, H, O, N, S ile sınırlamışlardır. Bu durumda Eşitlik (5.56) şu şekli almaktadır:

$$-\frac{e_{kim}}{\Delta H_{yanma}} = a + b \frac{H}{C} + c \frac{O}{C} + d \frac{N}{C} + e \frac{S}{C} \quad (5.57)$$

Bu çalışmada karışma entropisi gözardı edilmiştir. Bu durumda, karışımın ekserjisi saf bileşenlerin ekserjilerinin toplamı olarak alınabilir. Her saf madde için kimyasal ekserjiler, oluşum entalpileri ve mutlak entropi ile "standart termokimyasal çevre" parametreleri temelinde hesaplanmıştır. Eşitlik (5.57)'deki katsayıların bulunması için 485 adet hidrokarbon, 510 adet oksijen bileşiği, 51 adet azot bileşiği, 7 adet azot-oksijen bileşiği ve 123 adet kükürt bileşiği dahil 1176 adet sıvı maddenin termodinamik verileri kullanılmıştır. Bu maddelerin kimyasal ekserji değerleri, bir bilgisayar programının veribankasına girilmiş, sonuçta Eşitlik (5.58)'de a-e arasındaki katsayıları elde etmişlerdir.

$$-\frac{e_{kim}}{\Delta H_{yanma}} = 1,02034 - 0,01381 \frac{H}{C} + 0,03374 \frac{O}{C} + 0,02593 \frac{N}{C} - 0,08408 \frac{S}{C} \quad (5.58)$$

İlgili bileşikler ve bu bileşiklerin karışımlarının karışma etkisi göz ardı edilerek Eşitlik (5.58) ile elde edilen kimyasal ekserji değerlerinin, genel olarak %0,8 ve hidrokarbonlarda %0,1 değerini aşmayan bir sapma gösterdiği belirtilir.

Govin ve arkadaşlarının (Govin vd., 2000) bu çalışmaları, yakıtların kimyasal ekserji hesabında Szargut ve arkadaşlarının (Szargut vd., 1988) önerdikleri yöntemlerden daha pratik bir eşitlik sunmaktadır.

5.6.2 İdeal çözeltinin karışma etkisi ve ideal çözelti olmamanın etkisi

İdeal çözeltinin karışma etkisini incelemek için yapılan çalışmada (Govin vd., 2000), moleküler bileşimi bilinen ve kaynama aralığı 28-50°C olan, Ostashkovitchi ve Retchitza gibi Beyaz Rusya petroleri ile bir çalışma yapılmıştır. Bileşimler temelinde ideal çözelti yaklaşımı

ile entropiler hesaplanmıştır. Ayrıca, her bir fraksiyon için, karışma entropilerinin kimyasal ekserjilere katkısı da değerlendirilmiştir. İdeal çözelti varsayımı yapılarak ideal çözelti karışma terimi hesaplanmış; hesaplamalar sonucunda ideal çözelti karışma teriminin kimyasal ekserjiye etkisinin $\% -0,11 \pm 0,02$ olduğu belirtilmiştir.

Hidrokarbon karışımlarının ideal olmamasının kimyasal ekserjilere etkisini inceleyebilmek için bir model karışım oluşturmuşlardır. Yapılan hesaplamalar sonucunda, ideal olmamanın kimyasal ekserjiye olan etkisinin $\% -0,07$ değerinde olduğu belirtilmiştir.

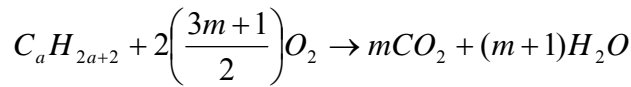
5.7 Rivero, Montero ve Garfias Tarafından Önerilen Yöntemler

Hidrokarbonlar için en önemli ekserji bileşeni kimyasal ekserjidir ve literatürde 25°C ve 1 atm standart koşullarında belirtilmektedir. Rivero ve arkadaşlarının 2002 yılında yayımladıkları çalışmalarında (Rivero vd., 2002), hidrokarbonlar için önemli olan kimyasal ekserji değerlerinin sıcaklığın en düşük -40°C ile en yüksek 50°C arasında değiştiği çevre şartlarında aldığı değerleri incelemişlerdir. Çalışmalarını C1-C8 karbon sayılı hidrokarbonlar ile yapmışlar ve aşağıda verilen Szargut ile Kotas tarafından önerilen yöntemleri kullanmışlardır.

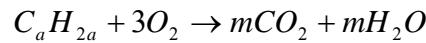
5.7.1 Szargut modeli

Rivero ve arkadaşlarının Szargut modeline (Bölüm 5.2.2) göre yaptıkları çalışmalarında, ikinci adımdaki referans normal reaksiyon aşağıdaki şekilde gerçekleşmektedir.

Parafinler için;



Olefinler için;



Modele göre kimyasal ekserji Eşitlik (5.59) ile verilmektedir.

$$e_{kim} = e_{kim}^0 + W_1 + (q_2 + q_3)\left(\frac{T_0 - T_e}{T_0}\right) + W_4 + W_5 \quad (5.59)$$

Burada e_{kim}^0 , Szargut çizelgelerinde yayımlandığı gibi, maddenin normal şartlardaki standart kimyasal ekserjisidir. İncelenen maddenin bulunduğu çevre T_e sıcaklığı ve P_e basıncının

standart sıcaklık T_0 ve basınç P_0 'a dönüştüğü birinci adımda elde edilen iş W_1 , Eşitlik (5.60) ile verilmektedir.

$$W_1 = (H_e - H_0) - T_0(S_e - S_0) \quad (5.60)$$

İkinci basamaktaki standart referans reaksiyon sonucu gerçekleşen ısı değişiminin, entropi üretimi ile orantılı olduğu ve aktarılan ısının, referans reaksiyonun standart entalpi değişimi ile standart Gibbs serbest enerjisi arasındaki farka eşit olduğu belirtilmektedir.

$$q_2 = \Delta H^0 - \Delta G^0 = T^0 \Delta S^0 \quad (5.61)$$

Standart Gibbs serbest enerjisi değişimi referans reaksiyonda yer alan maddelerin standart kimyasal ekserjilerinden elde edilmektedir. Örneğin, parafinler için Eşitlik (5.62)'ye göre belirlenmektedir.

$$\Delta G^0 = \sum n_{\zeta} e_{kim,\zeta}^0 - \sum n_g e_{kim,g}^0 - e_{kim,C_aH_{2a+2}}^0 \quad (5.62)$$

Referans reaksiyon yanma reaksiyonudur ve ΔH^0 değeri, söz konusu hidrokarbonun 25°C 'deki standart yanma ısısıdır. Bu da literatürde bildirilmektedir.

Üçüncü basamakta gerçekleşen ısı değişimi ise, referans normal reaksiyon için giren ve çıkan maddelerin standart kimyasal ekserjileri arasındaki farktan elde edilmektedir.

$$q_3 = \sum n_g e_{kim,g}^0 - \sum n_{\zeta} e_{kim,\zeta}^0 \quad (5.63)$$

Dördüncü basamaktaki etkileşimin ise, referans normal reaksiyona giren ve çıkan maddelerin fiziksel ekserjileri arasındaki farka eşit olduğu belirtilmektedir.

$$W_4 = \sum n_g e_{f,g} - \sum n_{\zeta} e_{f,\zeta} \quad (5.64)$$

Beşinci adımda elde edilebilecek maksimum işin, W_5 , standart normal reaksiyona giren ve çıkan maddelerin konsantrasyon ekserjileri arasındaki farka eşit olduğu belirtilmektedir. Eğer referans maddelerin ideal gaz davranışı gösterdiği kabul edilirse, karışımın bir molü için ekserji değişimi Eşitlik (5.65) ile gösterilmektedir.

$$W_5 = RT_0 \left(\sum n_g \ln \frac{x_{e,g}}{x_{0,g}} - \sum n_{\zeta} \ln \frac{x_{e,\zeta}}{x_{0,\zeta}} \right) \quad (5.65)$$

Buradaki proseslerden görülmektedir ki, standart normal koşullarının sıcaklığı, basıncı ve

bileşimi standart çevre tanımı değerlerine eşit alınırsa, W_4 ve W_5 sifira eşit olmaktadır. Rivero ve arkadaşlarının çalışmasında, sıcaklık dışında aynı standart normal koşullar kullanılmıştır. Sıcaklık -40°C ile 50°C arasında değişmektedir ve W_4 hesaba katılmaktadır.

Önerilen yöntem, Kabo ve arkadaşlarının (Kabo vd., 1998) çalışmalarındaki yöntem kadar pratik değildir.

5.7.2 Kotas modeli

Kotas, Szargut modelinin basitleştirilmiş ifadesini sunmaktadır ve Szargut'un önerdiği yöntemden daha basittir. Çevre sıcaklığındaki değişimler ile kimyasal ekserji hesaplanmaktadır.

$$e_{kim} = e_{kim}^0 \left(\frac{T_0}{T_e} \right) - \Delta H_r^0 \left(\frac{T_e - T_0}{T_e} \right) \quad (5.66)$$

Burada;

e_{kim} = Çevre sıcaklığındaki kimyasal ekserji değeri.

e_{kim}^0 = Standart kimyasal ekserji değeri.

T_e = Çevre sıcaklığı.

ΔH_r^0 = Referans reaksiyon için standart entalpi değişimi.

Önerilen yöntem, Szargut (Szargut vd., 1988) ve Kabo (Kabo vd., 1998) tarafından önerilen yöntemlerden çok daha pratiktir.

5.7.3 Sonuçlar

Rivero ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmanın sonuçlarına göre (Rivero vd., 2002), parafinlerin kimyasal ekserjileri çevre sıcaklığıyla artmaktadır. Szargut'un önerdiği modele göre, uç çevre sıcaklıklarında bile, 25°C 'deki standart değerlere göre maksimum sapma nispeten azdır.

Kotas tarafından önerilen basitleştirilmiş model, benzer davranışlar göstermektedir; fakat parafinlerin moleküler ağırlıkları arttıkça her iki modeldeki farklılıklar artmaktadır.

Yine Rivero ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmadan çıkan sonuçlarda; Szargut modeline göre olefinler ve aromatiklerin kimyasal ekserjileri de parafinler gibi sıcaklıkla artmaktadır.

Sonuç olarak, eğer çevrenin kimyasal bileşimi ve basıncı sabit olarak alınırsa, burada ele alınan hidrokarbonlardan elde edilebilecek maksimum iş sıcaklık arttıkça artacaktır. Fakat, hem Kotas modelinde hem de Szargut modelinde, evre sıcaklığının kimyasal ekserji üzerinde önemli etkisinin olmadığı, en azından dünya üzerinde standart evre koşullarındaki değerler ile hesaplama yapılabileceği; fakat gelecekte uzayda yapılacak tasarımlarda kimyasal ekserjinin sıcaklıkla değişiminin önem teşkil edebileceği belirtilmektedir.

6. PETROL TÜREVİ HAFİF YAKITLARA İLİŞKİN KİMYASAL EKSERJİ HESAPLAMALARI

Petrol farklı sıcaklıklarda kaynayan ve destilasyon ile farklı fraksiyonlara ayrılabilen bileşiklerden oluşan bir karışımdır. Modern toplumlarda tüketilen en önemli maddelerden biridir ve yer altı rezervlerinde birikmiş sayısız hidrokarbon akışkanı tanımlamak için kullanılır. Orijinine göre renk, koku, ve akış özellikleri bakımından önemli farklılıklar gösterir.

Bu çalışmada, petrol türevi hafif yakıtlara ilişkin kimyasal ekserji hesabı yapılmıştır. Hesaplamalar; önerilen yöntemlerden uygun olanlarının seçimi ve seçilen yöntemlerin petrol türevi hafif yakıtlara uygulanmasından oluşmaktadır.

6.1 Kimyasal Ekserji Hesaplamalarında Uygulanabilecek Yöntemler

Bu çalışmanın amacı, petrol türevi hafif yakıtların kimyasal ekserjilerinin hesaplanmasında önerilen yöntemlerin uygulanmasıdır. Beşinci bölümde kimyasal ekserji hesaplama modelleri başlığı altında yer verilen çalışmalar saf maddelerin, karışımların, çözeltilerin, yakıtların, gazların ve gaz karışımlarının, alkanların geniş bir sıcaklık aralığında kimyasal ekserjilerinin hesaplanması yöntemleriyle beraber, ham petrol karışımlarının kimyasal ekserjilerinin hesaplanması yöntemlerini de kapsamaktadır. Petrol türevi hafif yakıtların kimyasal ekserjilerinin hesaplanması amacıyla önerilen yöntemler ve bunlara ilişkin eşitliklere Çizelge 6.1’de yer verilmektedir.

Szargut ve arkadaşlarının (Szargut vd., 1988) yakıtların kimyasal ekserjilerinin hesaplanmasına yönelik önerdikleri yöntem, Çizelge 6.1’de Eşitlik (5.30) ile verilmiştir. Yakıtın nemli olmaması durumunda bu eşitlik, Eşitlik (5.30a) halini alacaktır. Bu eşitlikte kullanılan β değeri, gaz haldeki hafif yakıtlar için aşağıda da bulunan Çizelge 5.4’te Eşitlik (1) ile verilen eşitlikle, sıvı haldeki hafif hidrokarbonlar için ise aşağıda da yer alan ve Çizelge 5.4’te Eşitlik (12) ile verilen eşitlik ile hesaplanabilir.

$$\beta = 1,0334 + 0,0183 \frac{H}{C} - 0,0694 \frac{1}{N_C}$$

$$\beta = 1,0401 + 0,1728 \frac{Z_{H_2}}{Z_C} + 0,0432 \frac{Z_{O_2}}{Z_C} + 0,2169 \frac{Z_S}{Z_C} \left(1 - 2,0628 \frac{Z_{H_2}}{Z_C} \right)$$

Bejan ve arkadaşlarının (Bejan vd., 1995) yakıtın kimyasal ekserjilerinin hesaplanmasına

yönelik önerdikleri yöntem Eşitlik (5.39) ile gösterilmektedir. Burada herhangi bir C_aH_b hidrokarbonunun standart kimyasal ekserjisi; O_2 , CO_2 ve $H_2O(s)$ 'nin standart kimyasal ekserjileri ve yakıt üst ısıl değeri, mutlak entropileri veya Gibbs fonksiyonu verileri kullanılarak hesaplanabilmektedir.

Rivero ve arkadaşları (Rivero vd., 1999) tarafından önerilen yöntem Eşitlik (5.53) ile verilmiştir. Ancak, yakıt karışımının ideal varsayılabilirliği belirtilmektedir ve bu durumda eşitlik, Eşitlik (5.53a)'ya dönüşür. Eşitlik (5.53a)'nın uygulanabilmesi için yakıt bileşenlerinin tümünün standart kimyasal ekserji değerlerinin bilinmesi gerekmektedir. Eşitlik (5.17)'den de görülebileceği gibi, standart kimyasal ekserji değerlerinin hesaplanabilmesi için, Gibbs serbest oluşum enerjisi değerlerine ihtiyaç vardır.

Govin ve arkadaşlarının (Govin vd., 2000) önermiş oldukları yöntem Eşitlik (5.58) ile verilmektedir. İlgili bileşikler ve bu bileşiklerin karışma etkisi göz ardı edilerek elde edilen kimyasal ekserji değerlerinin genel olarak %0,8, hidrokarbonlarda ise %0,1 değerini aşmayan bir sapma gösterdiği belirtilmektedir.

Çizelge 6.1 Kullanılabilecek kimyasal ekserji hesaplama modelleri ve ilgili eşitlikler.

YÖNTEM	EŞİTLİK	NO
SZARGUT vd., 1988	$e_{kim} = \beta(AID + Lz_{su}) + e_{kim_{su}} z_{su}$	(5.30)
	$e_{kim} = \beta AID$	(5.30a)
BEJAN vd., 1995	$e_{kim}^0 = UID - T_0 \left[S_y + \left(a + \frac{b}{4} \right) S_{O_2} - a S_{CO_2} - \frac{b}{2} S_{H_2O} \right]$ $+ \left[a e_{kim_{CO_2}}^0 + \frac{b}{2} e_{kim_{H_2O}}^0 - \left(a + \frac{b}{4} \right) e_{kim_{O_2}}^0 \right]$	(5.39)
RIVERO vd., 1999	$e_{kim} = \sum x_i e_{kim_i}^0 + RT_0 \sum x_i \ln x_i a_i$	(5.53)
	$e_{kim} = \sum x_i e_{kim_i}^0 + RT_0 \sum x_i \ln x_i$	(5.53a)
GOVIN vd., 2000	$e_{kim} = -\Delta H_{yanma} \left(1,02034 - 0,01381 \frac{H}{C} + 0,03374 \frac{O}{C} \right. \\ \left. + 0,02593 \frac{N}{C} - 0,08408 \frac{S}{C} \right)$	(5.58)

6.2 Hesaplamalarda Kullanılabilecek Yöntemlerin Seçimi

Bu çalışmada, kimyasal ekserji hesaplama yöntemlerinin petrol türevi hafif yakıtlara uygulanması için hafif yakıtların bileşimleri araştırılmıştır. Genel olarak literatürde, yakıtların karbon, hidrojen, azot ve kükürt bileşimleri verilmekte, bileşenler hakkında detaylı bilgi verilmemektedir.

Rafineri gazı, destilasyon kolonunun en tepesinden elde edilen üründür ve ham petrolün destilasyonu sırasında veya rafinerilerde petrol ürünlerinin işlenmesi sırasında ortaya çıkan yoğunlaştırılmayan gazlardan oluşmaktadır. Literatürde, rafineri gazı bileşimleri araştırılmış ve bu çalışmada yararlanılmak üzere Amerikan petrol enstitüsü tarafından yayımlanan rapordan yararlanılmıştır (API, 2002). Bu raporda yer alan bileşenler Çizelge 6.2, Çizelge 6.3, Çizelge 6.4 ve Çizelge 6.5'te verilmektedir. Çizelge 6.2'de verilen fuel gas (yakıt gazı) bileşenleri bozundurucu gaz ünitesinden elde edilmiştir ve Fuel gas (yakıt gazı)-1 olarak isimlendirilmiştir. Çizelge 6.3'te yer alan fuel gas (yakıt gazı) bileşenleri kükürt tesisinden elde edilirken (Fuel gas (yakıt gazı)-2 olarak isimlendirilmiştir), Çizelge 6.4'te yer alan reformat gaz bileşenleri katalitik dönüştürücüden elde edilmiştir ve reformat gazın elde edişi Şekil 6.1'de şematik olarak yer almaktadır. Destilasyon kolonunun en tepesinden elde edilen ve light ends olarak tanımlanan hafif hidrokarbonlara ilişkin bileşimler Çizelge 6.5'te yer almaktadır (API, 2002).

Çizelge 6.2 Fuel gas (yakıt gazı)-1 bileşimi (API, 2002).

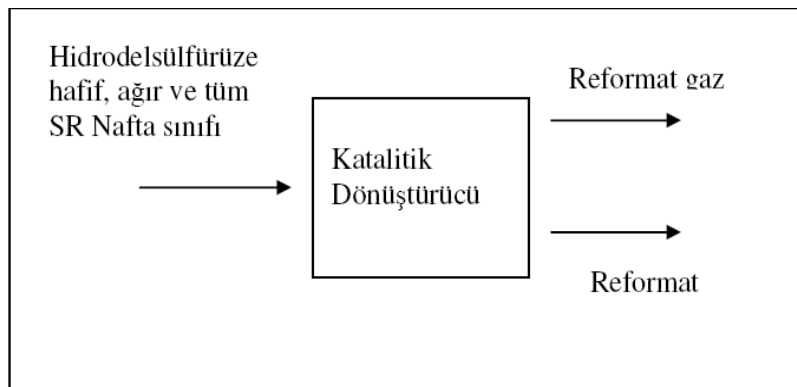
BİLEŞEN	Bileşim (%ağ./ağ.)	C	H	S
1,3-Bütadien	0,0430	4	6	
Hidrojen sülfür	0,4660		2	1
n-Hekzan	0,0940	6	14	
2,2,4-Trimetilpentan	0,0170	8	18	
Ksilenler	0,0260	8	10	
Etan	20,2440	2	6	
Etilen	11,1580	2	4	
Propan	2,2830	3	8	
Propilen	4,6000	3	6	
n-Bütan	0,1470	4	10	
Diğer	60,9220			
TOPLAM	100			

Çizelge 6.3 Fuel gas (yakıt gazı)-2 bileşimi (API, 2002).

BİLEŞEN	Bileşim (%ağ./ağ.)	C	H	S
1,3-Bütadien	0,0580	4	6	
Hidrojen sülfür	0,0630		2	1
n-Hekzan	0,7320	6	14	
Etan	20,1660	2	6	
Etilen	0,5880	2	4	
Propan	19,7180	3	8	
Propilen	0,0820	3	6	
n-Bütan	2,3020	4	10	
Diğer	56,2910			
TOPLAM	100			

Çizelge 6.4 Reformat gaz bileşimi (API, 2002).

BİLEŞEN	Bileşim (%ağ./ağ.)	C	H
Benzen	0,6120	6	6
1,3-Bütadien	0,0140	4	6
n-Hekzan	0,3860	6	14
Etan	11,9640	2	6
Propan	29,0220	3	8
Propilen	0,044	3	6
n-Bütan	15,3850	4	10
Diğer	42,5730		
TOPLAM	100		



Şekil 6.1 Katalitik dönüştürücü ünitesi (API, 2002).

Çizelge 6.5 Hafif hidrokarbonlar bileşimi (API, 2002).

BİLEŞEN	Bileşim (%ağ./ağ.)	C	H
Benzen	0,2040	6	6
Bifenil	0,0160	12	10
1,3-Bütadien	0,0170	4	6
n-Hekzan	2,4450	6	14
Etan	5,7160	2	6
Propan	10,4610	3	8
n-Bütan	8,5300	4	10
Etilen	1,8000	2	4
Toluen	0,0930	7	8
Naftalen	0,0120	10	8
Diğer	70,706		
TOPLAM	100		

Bu çalışmada kullanılmak üzere LPG (sıvılaştırılmış petrol gazı) bileşimleri araştırılmıştır. LPG ağırlıklı olarak bütan veya propan, ya da her ikisinin birleşiminden oluşmaktadır. Burada

Amerikan petrol enstitüsü (API) tarafından yayımlanan raporda yer alan LPG bileşimi (API, 2002) (Çizelge 6.6) ve Aygaz'a ait bileşimlere yer verilmiştir (Çizelge 6.7) ve (Çizelge 6.8). Şekil 6.2'de ise LPG'nin alkilasyon ünitesinden elde edilişi şematik olarak gösterilmektedir.

Çizelge 6.6 LPG (sıvılaştırılmış petrol gazı) bileşimi (API, 2002).

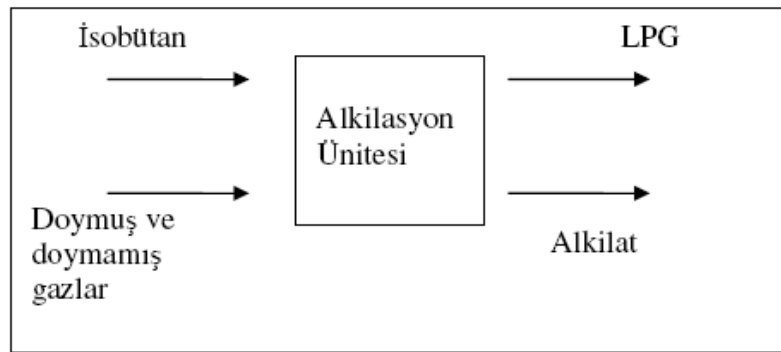
BİLEŞEN	Bileşim (%ağ./ağ.)	C	H
n-Etan	1,4020	2	6
Etilen	0,0200	2	4
n-Propan	89,1380	3	8
Propilen	1,3650	3	6
n-Bütan	0,0700	4	10
Diğer	8,005		
TOPLAM	100		

Çizelge 6.7 LPG-1 (sıvılaştırılmış petrol gazı) bileşimi [2].

BİLEŞEN	Bileşim (%ağ./ağ.)	C	H
n-Propan	30	3	8
n-Bütan	70	4	10
TOPLAM	100		

Çizelge 6.8 LPG-2 (sıvılaştırılmış petrol gazı) bileşimi [2].

BİLEŞEN	Bileşim (%ağ./ağ.)	C	H
n-Propan	50	3	8
n-Bütan	50	4	10
TOPLAM	100		



Şekil 6.2 Alkilasyon ünitesi (API, 2002).

Benzinde yer alan bileşenler için araştırmalar yapılmıştır. Bu çalışmada, benzinin bileşimi olarak kullanılmak üzere iki ayrı model sunulmaktadır. Bu modellerden ilkinde Gustafson ve arkadaşlarının (Gustafson vd., 1997) yayımlamış oldukları çalışmadan yararlanılmıştır.

Gustafson ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada, benzinin içerdiği bileşenler ağırlıkça yüzde aralığı şeklinde yer almaktadır ve LUFT 1988 kaynaklıdır. Burada, benzinin kimyasal ekserjisinin hesaplanması amacıyla, her bileşenin ağırlık yüzdesinin ortalama değerinin yer aldığı bir model oluşturulmuştur ve Benzin-1 olarak adlandırılmıştır (Çizelge 6.9).

Çizelge 6.9 Benzin-1 bileşimi (Gustafson vd., 1997).

BİLEŞEN	Bileşim (%ağ./ağ.)	C	H
Propan	0,0750	3	8
n-Bütan	4,3150	4	10
n-Pentan	8,3350	5	12
n-Hekzan	1,8700	6	14
n-Heptan	1,1350	7	16
n-Oktan	0,8950	8	18
n-Nonan	0,4500	9	20
n-Dekan	0,2700	10	22
İsobütan	0,2450	4	10
2,2-Dimetilbütan	0,5050	6	14
2,3-Dimetilbütan	1,0700	6	14
2,2,3-Trimetilbütan	0,0250	7	16
Neopentan	0,0350	5	12
İsopentan	8,1200	5	12
2-Metilpentan	3,3800	6	14
2,4-Dimetilpentan	0,9700	7	16
2,3-Dimetilpentan	2,2450	7	16
3,3-Dimetilpentan	0,0250	7	16
2,2,3-Trimetilpentan	0,1600	8	18
2,2,4-Trimetilpentan	2,4500	8	18
2,3,3-Trimetilpentan	1,1650	8	18
2,3,4-Trimetilpentan	1,4550	8	18
2,4-Dimetil-3-etilpentan	0,0500	9	20
2-Metilhekzan	0,9200	7	16
3-Metilhekzan	1,0350	7	16
2,4-Dimetilhekzan	0,5800	8	18
2,5-Dimetilhekzan	0,3800	8	18
3,4-Dimetilhekzan	0,2650	8	18
3-Etilhekzan	0,0100	8	18
2,2,4-Trimetilhekzan	0,1450	9	20
2,2,5-Trimetilhekzan	3,0300	9	20
2,3,5-Trimetilhekzan	0,5700	9	20
2,4,4-Trimetilhekzan	0,0900	9	20
2-Metilheptan	0,7650	8	18
3-Metilheptan	1,0850	8	18
4-Metilheptan	0,3700	8	18
2,2-Dimetilheptan	0,0450	9	20
2,6-Dimetilheptan	0,1500	9	20
3,3,5-Trimetilheptan	0,0400	10	22

Çizelge 6.9 (devam).

3-Etilheptan	0,0900	9	20
2-Metiloktan	0,3800	9	20
3-Metiloktan	0,5950	9	20
4-Metiloktan	0,3300	9	20
2,6-Dimetiloktan	0,0900	10	22
2-Metilnonan	0,2350	10	22
3-Metilnonan	0,1900	10	22
4-Metilnonan	0,1500	10	22
Siklopentan	0,3850	5	10
1-Metil-cis-2-etilsiklopentan	0,0850	8	16
1-Metil-trans-3-etilsiklopentan	0,0900	8	16
1-cis-2-dimetilsiklopentan	0,1000	7	14
1-trans-2-dimetilsiklopentan	0,1300	7	14
1,1,2-Trimetilsiklopentan	0,0850	8	16
1-trans-2-cis-3-trimetilsiklopentan	0,1300	8	16
1-trans-2-cis-4-trimetilsiklopentan	0,0950	8	16
Etilsiklopentan	0,1750	7	14
n-Propil-siklopentan	0,0350	8	16
1-trans-3-dimetilsikloheksan	0,0850	8	16
İsopropilsiklopentan	0,0150	8	16
Etilsikloheksan	0,2950	8	16
Sikloheksan	0,0800	6	12
Cis-2-büten	0,1500	4	8
Trans-2-büten	0,1800	4	8
Penten-1	0,3900	5	10
Cis-2-penten	0,5500	5	10
Trans-2-penten	0,7100	5	10
Cis-2-hekzen	0,1950	6	12
Trans-3-hekzen	0,1350	6	12
Cis-3-hepten	0,1550	7	14
Trans-2-hepten	0,0800	7	14
2-Metil-1-büten	0,4400	5	10
3-Metil-1-büten	0,1000	5	10
2-Metil-2-büten	1,1200	5	10
2,3-Dimetil-1-büten	0,0900	6	12
2-Metil-1-penten	0,2100	6	12
2-Metil-2-penten	0,2950	6	12
3-Metil-cis-2-penten	0,4000	6	12
3-metil-trans-2-penten	0,3800	6	12
4-Metil-cis-2-penten	0,0450	6	12

Çizelge 6.9 (devam).

Siklopenten	0,1500	5	8
4-Metil-trans-2-penten	0,1900	6	12
3-Metilsiklopenten	0,0550	6	10
Siklohekzen	0,0300	6	10
Benzen	1,8100	6	6
Toluen	12,2650	7	8
Etilbenzen	1,6100	8	10
o-Ksilen	1,7700	8	10
m-Ksilen	2,8200	8	10
p-Ksilen	1,1750	8	10
1-Metil-4-Etilbenzen	0,5900	9	12
1-Metil-2-Etilbenzen	0,3750	9	12
1-Metil-3-Etilbenzen	1,5850	9	12
1-Metil-3-n-propilbenzen	0,3200	10	14
1-Metil-2-isopropilbenzen	0,0650	10	14
1,2-Dimetil-3-etilbenzen	0,1050	10	14
1,2,3-Trimetilbenzen	0,3450	9	12
1,2,4-Trimetilbenzen	1,9800	9	12
1,3,5-Trimetilbenzen	0,6400	9	12
1,2,3,4-Tetrametilbenzen	0,1050	10	12
1,2,3,5-Tetrametilbenzen	0,6000	10	14
1,2,4,5-Tetrametilbenzen	0,3600	10	14
1,2-Dietilbenzen	0,5700	10	14
1,3-Dietilbenzen	0,2150	10	14
n-Propilbenzen	0,4000	9	12
İsopropilbenzen	0,1200	9	12
n-Bütilbenzen	0,2400	10	14
İsobütilbenzen	0,0450	10	14
sec-Bütilbenzen	0,0700	10	14
t-butilbenzen	0,1200	10	14
n-pentilbenzen	0,0750	11	16
Indan	0,2950	9	10
Tetralin (tetrahidronaftalen)	0,0750	10	12
Naftalen	0,2900	10	8
Diğer	10,3450		
TOPLAM	100		

Benzin için kullanılan diğer bir model ise EPA (Enviromental protection agency-çevre koruma ajansı) kaynaklıdır (EPA, 2000). Burada, benzin bileşimi MTBE (metil tert butil eter) içerecek şekilde değiştirilmiştir. Benzinin en fazla %15 oranında MTBE içerebileceği saptanarak, modelde bu şekliyle yer almıştır. Aynı şekilde, benzinin ağırlıkça en fazla %4.9 benzen içerdiği saptanmış ve modelde Benzin-2 olarak adlandırılmıştır (Çizelge 6.10).

Çizelge 6.10 Benzin-2 bileşimi (EPA, 2000).

BİLEŞEN	Bileşim (%ağ./ağ.)	C	H
n-Bütan	3,6700	4	10
n-Pentan	7,0800	5	12
n-Hekzan	1,5900	6	14
n-Heptan	0,9600	7	16
n-Oktan	0,7600	8	18
2,3-Dimetilbütan	0,9100	6	14
İsopentan	6,9000	5	12
2-Metilpentan	2,8700	6	14
3-Metilpentan	2,0400	6	14
2,3-Dimetilpentan	1,9100	7	16
2,4-Dimetilpentan	0,8200	7	16
2,2,4-Trimetilpentan	2,0800	8	18
2,3,3-Trimetilpentan	0,9900	8	18
2,3,4-Trimetilpentan	1,2400	8	18
2-Metilhekzan	0,7800	7	16
3-Metilhekzan	0,8800	7	16
2,2,5-Trimetilhekzan	2,5800	9	20
2,3,5-Trimetilhekzan	0,4800	9	20
2-Metilheptan	0,6500	8	18
3-Metilheptan	0,9200	8	18
2-Metil-2-büten	0,9500	5	10
Benzen	4,9000	6	6
Toluen	10,4300	7	8
o-Ksilen	1,3700	8	10
m-Ksilen	1,5000	8	10
p-Ksilen	2,4000	8	10
Etilbenzen	0,9900	8	10
1-Metil-3-Etilbenzen	1,3500	9	12
1-Metil-4-Etilbenzen	0,5000	9	12
1,2,4-Trimetilbenzen	1,6800	9	12
Metil tertiar butil eter	15,0000	12	26
Diğer	18,8200		
TOPLAM	100		

Petrol rafinasyonu aşamasında aromatikler kısmında elde edilen diğer önemli ürünler ise toluen ve benzendir. Toluen ve benzenin bileşimlerinin bulunmasına yönelik yapılan

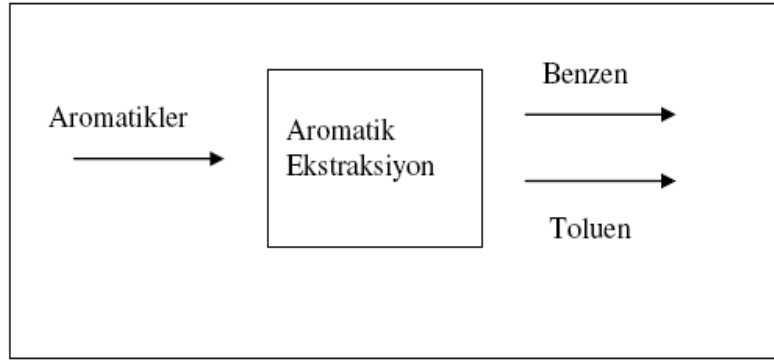
araştırma sonucunda, Amerikan petrol enstitüsü tarafından yayımlanan rapordan yararlanılmıştır (API, 2002). Çizelge 6.11 ve Çizelge 6.12’de konu edilen aromatiklerin ağırlıkça yüzde bileşimleri yer almaktadır. Şekil 6.3’te benzen ve toluenin aromatik ekstraksiyon ile elde edilişi şematik olarak gösterilmektedir.

Çizelge 6.11 Toluen bileşimi (API, 2002).

BİLEŞEN	Bileşim (%ağ./ağ.)	C	H
Benzen	0,0770	6	6
Etilbenzen	0,9360	8	10
1,2,4-Trimetilbenzen	0,0550	9	12
Toluen	95,3260	7	8
Ksilenler	0,6450	8	10
Diğer	2,961		
TOPLAM	100		

Çizelge 6.12 Benzen bileşimi (API, 2002).

BİLEŞEN	Bileşim (%ağ./ağ.)	C	H
Benzen	99,9900	6	6
Diğer	0,0100		
TOPLAM	100		



Şekil 6.3 Aromatik ekstraksiyon ünitesi (API, 2002).

Petrol türevi hafif yakıtlardan biri olan nafta, C5 ile C17 karbon bileşiklerinin karışımı olan sıvı bir üründür. Petrol çözücüsü olarak da isimlendirilen naftanın kimyasal bileşimin kesin olarak belirlenmesi zordur. Sahip olduğu kaynama aralığında değişken miktarlarda parafinler, olefinler, naftenler ve aromatikler içerir ve bu nedenle naftanın bileşiminin belirlenmesi yerine, içeriğindeki hidrokarbonlar kimyasal gruplar şeklinde belirlenmiştir. Bu çalışmada, naftanın kimyasal bileşimi için API (Amerikan petrol enstitüsü) tarafından yayımlanan rapordan yararlanılmıştır. Burada kullanılan nafta bileşimi atmosferik destilasyon ile elde

edilen SR naftadır (straight-run-düz çalışma nafta) ve Çizelge 6.13 ile verilmektedir.

Çizelge 6.13 SR Nafta bileşimi (API, 2002).

BİLEŞEN	Bileşim (%ağ./ağ.)	C	H	S
Benzen	1,1970	6	6	
Kümen	0,0590	9	12	
Etilbenzen	0,3130	8	10	
Hidrojen sülfür	0,0140		2	1
n-Hekzan	5,9810	6	14	
Naftalen	0,0120	10	8	
2,2,4-Trimetilbenzen	0,0190	9	12	
1,2,4-Trimetilbenzen	0,1190	9	12	
Toluen	1,8000	7	8	
Ksilenler	1,7070	8	10	
n-Etan	0,8200	2	6	
n-Propan	0,1970	3	8	
Propilen	0,0140	3	6	
n-Bütan	2,2220	4	10	
Diğer	85,526			
TOPLAM	100			

Burada, yakıtların kül ve nem içermediği var sayılmıştır ve ayrıca yakıt içinde bulunan iz organik maddeler de ihmal edilmiştir.

Yakıtların bahsi geçen kaynaklardan yararlanılarak oluşturulan içerik modelleri, bu yakıtlarda yer alan bileşenlerin ağırlıkça yüzdeleri ve bileşenlerin moleküllerini oluşturan C, H ve S element sayıları Çizelge 6.2-6.13 ile verilmiştir. İstatistiksel verilerde de pek çok yakıtın %100 bileşimi mevcut değildir.

Bölüm 5.'te özetlenen kimyasal ekserji hesaplama yöntemlerinin uygulanabilmesi amacıyla, kimyasal ekserjisi hesaplanmak istenen yakıtın kimyasal bileşiminin yanı sıra, bileşenlerin standart kimyasal ekserjilerinin veya kimyasal ekserjilerinin hesaplanması için Gibbs serbest oluşum enerjilerinin, yakıtın alt ve üst ısıl değerleri, entropisi, yanma entalpisi gibi verilerinin de biliniyor veya hesaplanabiliyor olması gerekmektedir.

Bileşimlerine ulaşılan yakıtların ve ilgili bileşenlerinin bir çoğunun hesaplamalarda ihtiyaç duyulan verilerine çeşitli kaynaklardan ulaşılmıştır (ChemCAD paket programı veri bankası, SIMSCI-PRO/II paket programı veri bankası, Szargut vd., 1988). Ancak bir kısım bileşenin verilerine ulaşılamamıştır. Bu durum, hesaplamalarda uygulanabilecek yöntemleri sınırlamıştır.

Seçilen yakıt türlerinin tüm entropi değerlerine ulaşamaması, Eşitlik (5.39)'un uygulanmasını olanaksız kılmıştır. Ayrıca, tüm bileşenlerin kimyasal ekserji değerine ya da kimyasal ekserjisinin hesaplanabilmesi için standart Gibbs serbest oluşum enerjilerine ulaşamaması, Eşitlik (5.53)'ün uygulanmasını engellemiştir.

Bu çalışmada uygulanabilen kimyasal ekserji hesaplama yöntemleri, Szargut ve arkadaşlarının önerdiği ifadeler olan, Eşitlik (5.30a) (Bölüm 5.2.6) ile Govin ve arkadaşlarının önerdiği Eşitlik (5.58) (Bölüm 5.6.1) Çizelge 6.14'de verilmektedir.

Çizelge 6.14 Uygulanan kimyasal ekserji hesaplama yöntemleri.

YÖNTEM	EŞİTLİK	NO
SZARGUT vd., 1988	$e_{kim} = \beta AID$	(5.30a)
GOVIN vd., 2000	$e_{kim} = -\Delta H_{yanma} (1,02034 - 0,01381 \frac{H}{C} + 0,03374 \frac{O}{C} + 0,02593 \frac{N}{C} - 0,08408 \frac{S}{C})$	(5.58)

6.3 Hesaplamalar ve Bulgular

β değerlerini hesaplamak amacıyla, yakıtların bileşimlerinden ve bileşenleri oluşturan C, H, S, O ve N elementlerinin miktarlarından elementlerin yakıttaki ağırlık yüzdeleri hesaplanmıştır ve değerleri Çizelge 6.15'de verilmiştir.

Çizelge 6.15 İncelenen yakıtların C, H, S, O ve N bileşimleri.

HAFİF YAKIT	z_C	z_{H_2}	z_S	z_O	z_N
FUEL GAS (Yakıt gazı)-1	31,85	6,80	0,45	-	-
FUEL GAS (Yakıt gazı)-2	35,40	8,24	0,06	-	-
REFORMAT GAZI	46,99	10,44	-	-	-
HAFİF HİDROKARBONLAR	24,10	5,20	-	-	-
LPG	75,30	16,70	-	-	-
LPG-1	82,48	17,52	-	-	-
LPG-2	82,29	17,71	-	-	-
BENZİN-1	77,98	11,67	-	-	-
BENZİN-2	62,27	18,92	-	-	-
TOLUEN	88,59	8,45	-	-	-
BENZEN	92,30	7,69	-	-	-
SR NAFTA	12,69	1,77	0,013	-	-

Yakıt gazları, reformat gaz, hafif hidrokarbonlar ve LPG gibi, gaz haldeki hafif yakıtların β değerlerinin hesaplanması için gerekli olan hidrojen ve karbon sayıları aşağıdaki eşitliğe uygulanmıştır (Çizelge 5.4, Eşitlik 1). Hesaplanan değerler Çizelge 6.16’da verilmektedir.

$$\beta = 1,0334 + 0,0183 \frac{H}{C} - 0,0694 \frac{1}{N_C}$$

Benzin, toluen, benzen ve SR nafta gibi sıvı haldeki hafif hidrokarbonların β değerlerinin hesaplanması için hidrojen ve kükürtün karbona göre ağırlık oranları hesaplanmış ve aşağıdaki eşitliğe uygulanmıştır (Çizelge 5.4, Eşitlik 12). Oksijen ve azot elimizdeki yakıtların bileşiminde yer almamaktadır. Hesaplanan değerler Çizelge 6.16’da verilmektedir.

$$\beta = 1,0401 + 0,1728 \frac{z_{H_2}}{z_C} + 0,0432 \frac{z_{O_2}}{z_C} + 0,2169 \frac{z_S}{z_C} \left(1 - 2,0628 \frac{z_{H_2}}{z_C} \right) + 0,0428 \frac{z_{N_2}}{z_C}$$

Çizelge 6.16 İncelenen yakıtların hesaplanan β değerleri.

HAFİF YAKIT	$\frac{z_{H_2}}{z_C}$	$\frac{z_S}{z_C}$	β
FUEL GAS (Yakıt gazı)-1	0,2140	0,0140	1,07009
FUEL GAS (Yakıt gazı)-2	0,2330	0,0017	1,07321
REFORMAT GAZI	0,2220		1,06752
HAFİF HİDROKARBONLAR	0,2160	-	1,05830
LPG	0,2217	-	1,07288
LPG-1	0,2124	-	1,07054
LPG-2	0,2152	-	1,07054
BENZİN-1	0,1500	-	1,06596
BENZİN-2	0,3040	-	1,09256
TOLUEN	0,0950	-	1,05658
BENZEN	0,0833	-	1,05450
SR NAFTA	0,1390	0,001	1,06443

Yakıtların üst ısıl değerlerinin kestirimi için; yakıtın yoğunluğu, viskozitesi, stokiyometrik oranları ya da yığın özelliği gibi verilerin kullanıldığı yöntemler bulunmakla beraber, literatürde katı, sıvı ve gaz haldeki yakıtların ortalama alt ısıl değer ve üst ısıl değerleri de mevcuttur. Bu çalışmada, Channiwala ve arkadaşları (Channiwala vd., 2002) tarafından önerilen yöntem kullanılmış, yakıtın karbon, hidrojen, oksijen, azot, kükürt ve külün ağırlıkça yüzde değerlerinden üst ısıl değerinin elde edildiği denklemden yararlanılarak, incelenen yakıtların üst ısıl değerlerine ulaşılmıştır (Eşitlik (6.1)).

$$UID = 0,3491z_C + 1,1783z_H + 0,1005z_S - 0,1034z_O - 0,0151z_N - 0,0211z_A \quad (6.1)$$

Burada;

z_C = Yakıttaki karbonun ağırlık kesri.

z_H = Yakıttaki hidrojenin ağırlık kesri.

z_S = Yakıttaki kükürtün ağırlık kesri.

z_O = Yakıttaki oksijenin ağırlık kesri.

z_N = Yakıttaki azotun ağırlık kesri.

z_A = Yakıttaki külün ağırlık kesri.

Eşitliğin uygulanmasında C, H ve S için hesaplanan ağırlık kesirleri (Çizelge 6.15) kullanılmıştır ve hesaplanan değerler Çizelge 6.17'de verilmektedir.

İncelenen hafif yakıtların kimyasal ekserji hesaplamalarında yakıtın alt ısıl değerine ihtiyaç duyulmaktadır ve bu da yakıtın hesaplanan üst ısıl değerinden elde edilebilmiştir. Alt ısıl değerinin hesaplanmasında Eşitlik (6.2) (Carvill, 1993) kullanılmıştır.

$$AID = UID - 207,4z_{H_2} \quad (6.2)$$

Burada,

z_{H_2} = Hidrojenin ağırlık kesri.

Yakıtların yanma entalpileri, üst ısıl değerlerinin negatifine eşittir (Çengel vd., 1996). Bu durumda, incelenmekte olan hafif yakıtın yanma entalpisi, Eşitlik (6.1) ile hesaplanan üst ısıl değerinin negatif değerleri olarak elde edilmiştir.

$$\Delta H_{yanma} = -UID \quad (6.3)$$

Yakıtların sırasıyla Eşitlik (6.1), (6.2) ve (6.3) ile hesaplanan üst ısıl değerleri, alt ısıl değerleri ve yanma entalpileri Çizelge 6.17'de verilmektedir.

Çizelge 6.17 İncelenen hafif yakıtların hesaplanan UID, AID ve yanma entalpisi değerleri.

HAFİF YAKIT	UID (kJ/kg)	AID (kJ/ kg)	ΔH_{yanma} (kJ/kg)
FUEL GAS (Yakıt gazı)-1	19166	17757	-19166
FUEL GAS (Yakıt gazı)-2	22100	20368	- 22100
REFORMAT GAZI	28705	26539	- 28705
HAFİF HİDROKARBONLAR	14540	13462	-14540
LPG	45960	42497	- 45960
LPG-1	49438	45804	- 49438
LPG-2	49595	45922	- 49595
BENZİN-1	40977	38556	- 40977
BENZİN-2	44025	40102	- 44025
TOLUEN	40883	39130	- 40883
BENZEN	41284	36689	- 41284
SR NAFTA	6521	6153	- 6521

6.3.1 Yakıtların kimyasal ekserjilerinin hesaplanması

β , üst ısıl değer, alt ısıl değer ve yanma entalpisi değerleri hesaplandıktan sonra, uygun olarak seçilen kimyasal ekserji hesaplama yöntemleri kullanılmıştır. Elde edilen kimyasal ekserji değerleri Çizelge 6.18’de verilmektedir.

Çizelge 6.18 İncelenen hafif yakıtların hesaplanan kimyasal ekserji değerleri.

HAFİF YAKIT	HESAPLANAN KİMYASAL EKSERJİ (kJ/kg)	
	Eşitlik (5.30a)	Eşitlik (5.58)
FUEL GAS (Yakıt gazı)-1	19002	18960
FUEL GAS (Yakıt gazı)-2	21859	21737
REFORMAT GAZI	28331	28496
HAFİF HİDROKARBONLAR	14247	14549
LPG	45594	45353
LPG-1	49035	48687
LPG-2	49161	48843
BENZİN-1	41099	40800
BENZİN-2	43814	43800
TOLUEN	41345	41031
BENZEN	41852	42294
SR NAFTA	6550	6514

Çizelge 6.18’de görüldüğü gibi, iki eşitlik ile hesaplanan kimyasal ekserji değerleri arasında çok büyük farklar yoktur. Eşitlik 5.58 ile hesaplanan kimyasal ekserji değerleri, yakıtların ısıl

değerlerine neredeyse eşittir.

Elde edilen kimyasal ekserji değerleri, yakıtların saptanan bileşenlerinin oluşturduğu karışımın kimyasal ekserji değerleridir. Ancak yakıtların belirlenmemiş olan kısımlarının da, benzer kimyasal ekserji değerine sahip olduğu varsayılp orantı kurularak yakıtların yaklaşık kimyasal ekserji değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca, yakıtların yoğunluk değerlerinden API dereceleri hesaplanmıştır ve bu değerler Çizelge 6.19'da verilmektedir. Şekil 6.4 ve 6.5'de ise, incelenen hafif yakıtların API dereceleri ve uygulanan yöntemlerle elde edilen yaklaşık kimyasal ekserjileri arasındaki ilişkiyi gösteren grafikler yer almaktadır.

Çizelge 6.19 İncelenen hafif yakıtların API dereceleri ve yaklaşık kimyasal ekserji değerleri.

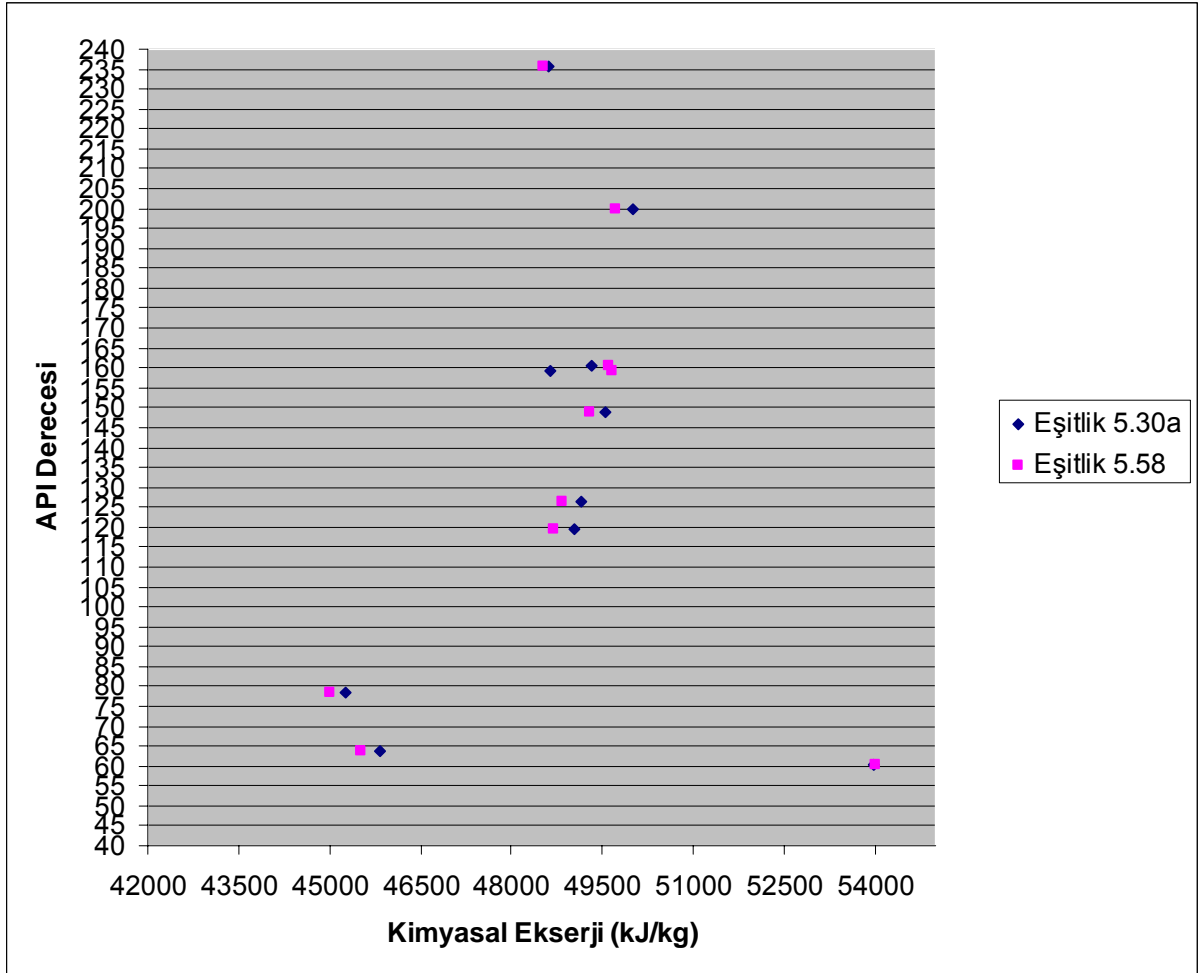
HAFİF YAKIT	API DERECESESİ	YAKLAŞIK KİMYASAL EKSERJİ (kJ/kg)	
		Eşitlik (5.30a)	Eşitlik (5.58)
FUEL GAS (Yakıt gazı)-1	235,566	48626	48518
FUEL GAS (Yakıt gazı)-2	199,938	50010	49731
REFORMAT GAZI	160,332	49334	49621
HAFİF HİDROKARBONLAR	159,179	48634	49665
LPG	148,892	49561	49300
LPG-1	119,604	49035	48687
LPG-2	126,409	49161	48843
BENZİN-1	63,598	45841	45508
BENZİN-2	60,182	53971	53954
TOLUEN	30,782	42607	42283
BENZEN	28,425	41856	42298
SR NAFTA	78,544	45254	45005

Orantı kurularak kimyasal ekserji hesaplamalarının yapılması tam sonuç vermez; ancak incelenen yakıtın kimyasal ekserji değerinin hangi değer aralığında olabileceği konusunda fikir sunar. Yakıtın kimyasal ekserjisinin tam doğru bir şekilde hesaplanabilmesi için yakıtın tüm bileşenlerinin bilinmesi gerekmektedir. Bu çalışmada yer alan LPG bileşimlerinin ise yüzde yüz ve yüzde yüze yakın değerlere sahip olmaları sebebiyle, bunların hesaplanan kimyasal ekserjileri tam doğru değerlere çok yakın olması muhtemeldir.

Şekil 6.4'te yakıtların hesaplanan API dereceleri ile kimyasal ekserji değerlerine ilişkin iki grafik yer almaktadır. Burada yer alan grafikler, API derecesi bilinen hafif yakıtların kimyasal ekserji değerlerinin tahmininde kullanılabilir. Seçilen yöntemle göre grafiklerden elde edilecek değerler yaklaşık değerler olduğundan, tam kesinlik gerektirmeyen hesaplamalarda başlangıç

yaklaşımı olarak kullanılabilir. Bilindiği gibi, yakıtın yoğunluğu arttıkça, içerdiği büyük moleküllü bileşenler artmakta ve buna paralel olarak API derecesi düşmektedir. Büyük moleküllü bileşenlerin kimyasal ekserji değerleri, küçük moleküllü bileşenlerin kimyasal ekserjilerine göre daha yüksektir. Beklendiği gibi, API derecesi azaldıkça, yakıtın kimyasal ekserji değeri artmaktadır.

Tam kesin sonuç olmamakla birlikte, grafiklerden görülmektedir ki; uygulanan iki yöntem ile elde edilen yaklaşık değerler, API derecesi düştükçe yani petrol yoğunluğu arttıkça azalmaktadır. Benzin-2'ye ait verilerde toplam miktar içindeki metil tertiar butil eter ve toluen yüksek ağırlık yüzdesine sahip olduklarından grafikte normal veri düzeninden daha uzak bir noktada sonuç vermektedir. İki yöntemle elde edilen değerler arasında farkın artması hesaplama yöntemleri arasında seçim yapmamızı gerektirir. Hesaplama yöntemi seçimini, elimizdeki veriler ve uygulanacak yöntemin çevre modeli belirleyecektir.



Şekil 6.4 Hafif yakıtlara uygulanan yöntemler ile elde edilen API derecesi ile yaklaşık kimyasal ekserji değerleri arasındaki ilişki

6.3.2 Yakıt bileşenlerinin standart kimyasal ekserjileri

Kimyasal ekserji konusunda yapılan çalışmalarda; daha fazla element, bileşik ya da karışıma ait standart kimyasal ekserji değerlerine ulaşılması hedeflenmektedir. Yapılan çalışmalar sonucunda hesaplanan standart kimyasal ekserji değerleri genelde çizelgeler halinde yayımlanmaktadır. Ancak her bileşiğin standart kimyasal ekserji değerlerine ulaşmak mümkün değildir, özellikle organik bileşiklere ait standart kimyasal ekserji değerleri kısıtlıdır. Mevcut kaynaklara göre Szargut ve arkadaşlarının (Szargut vd., 1988) çalışmaları en çok sayıda organik ve inorganik bileşiğin standart kimyasal ekserji değerlerini sunmaktadır. Bu çalışmada, daha fazla sayıda organik bileşiğe ait kimyasal ekserji değerlerine ulaşabilmek ve ilerleyen zamanlarda yapılacak çalışmalara kaynak oluşturabilmek amacıyla standart kimyasal ekserji hesabı da yapılmıştır.

Organik bileşiklerin standart kimyasal ekserjilerinin hesaplanabilmesi için, ChemCAD paket programı veri bankası ile SIMSCI-PRO/II paket programı veri bankasından yararlanılmıştır. Standart Gibbs serbest oluşum enerji değerlerine ulaşılan yakıt bileşenlerinin standart kimyasal ekserji değerleri aşağıdaki Eşitlik (5.17) ile hesaplanmıştır (Szargut vd., 1988). Elde edilen değerler Çizelge 6.20`de verilmektedir.

$$e_{\text{kim}}^0 = \Delta G_f^0 + \sum_i n_i e_{\text{kim}i}^0 \quad (5.17)$$

Çizelge 6.20 İncelenen yakıtlardaki bileşenlerin Eşitlik (5.17) ile hesaplanan standart kimyasal ekserji değerleri.

TÜR	BİLEŞEN	Standart GIBBS Serbest Oluşum Enerjisi (kJ/mol)	Standart Kimyasal Ekserji (kJ/mol)	
Alkenler	1,3-Bütadien	118,80	2468	
	2-Metil-1-büten	64,87	3297	
	2-Metil-2-büten	59,66	3291	
	cis-2-Büten	65,86	2651	
	cis-2-Penten	71,84	3304	
	trans-2-Büten	62,97	2648	
	trans-2-Penten	70,12	3302	
	Penten-1	79,33	3311	
	Cis-2-Hekzen	81,96	3960	
	trans-3-Hekzen	77,66	3956	
	cis-3-Hepten	89,40	4614	
	trans-2-Hepten	83,80	4608	
	Dallı yapılı alkenler	3-Metil-cis-2-penten	73,27	3951
		4-Metil-cis-2-penten	77,00	3955

Çizelge 6.20 (devam).

TÜR	BİLEŞEN	Standart GIBBS Serbest Oluşum Enerjisi (kJ/mol)	Standart Kimyasal Ekserji (kJ/mol)
	4-Metil-trans-2-penten	74,30	3952
Alkil benzenler	1,2,3-Trimetilbenzen	126,10	4589
	1,2,4-Trimetilbenzen	117,10	5226
	1,2-Dietilbenzen	144,20	5899
	1,2-Dimetil-3-etilbenzen	138,40	5894
	1,2-Dimetil-4-etilbenzen	127,40	5883
	1,3,5-Trimetilbenzen	118,10	5227
	1,2-Dietilbenzen	141,10	5896
	1,3-Dietilbenzen	137,60	5893
	1,3-Dimetil-2-etilbenzen	137,90	4240
	1,3-Dimetil-4-etilbenzen	128,60	5884
	1,3-Dimetil-5-etilbenzen	127,20	5882
	1,4-Dietilbenzen	138,50	5894
	1,4-Dimetil-2-etilbenzen	127,30	5883
	1-Etil-3-metilbenzen	126,40	5235
	1-Metil-2-etilbenzen	131,20	5240
	1-Metil-3-n-propilbenzen	135,20	5891
	1-Metil-2-izopropilbenzen	136,00	5891
	1-Methyl-3-ethylbenzen	126,40	5235
	1-Metil-4-etilbenzen	126,80	5236
	1-Metil-4-izopropilbenzen	133,50	5889
	1-Metil-4-propilbenzen	138,20	5893
	Benzen	129,60	3299
	Etilbenzen	130,70	4593
	Izopropilbenzen	137,90	5247
	Izobutilbenzen	138,80	5894
	sec-Butilbenzen	145,20	5901
	t-Butilbenzen	149,90	5905
	m-Ksilen	118,80	4581
	n-Butilbenzen	145,40	5901
	n-Heptilbenzene	170,30	7865
	n-Octylbenzen	178,50	8519
	n-Propilbenzen	137,60	5247
	o-Ksilen	122,00	4585
	1,3,5-Trimetilbenzen	118,10	5227
	1,2,3,4-Tetrametilbenzen	132,40	5888
	1,2,3,5-Tetrametilbenzen	123,10	5878
	1,2,4,5-Tetrametilbenzen	117,70	5873
	Pentilbenzen	153,60	6555
	p-Ksilen	121,40	4584
	Toluen	122,20	3938
Dallı yapılı alkanlar	2,2,3-Trimetilbütan	4,700	4765
	2,2,4-Trimetilpentan	13,930	5421
	2,3,5-Trimetilhekzan	-7,130	6046

Çizelge 6.20 (devam).

TÜR	BİLEŞEN	Standart GIBBS Serbest Oluşum Enerjisi (kJ/mol)	Standart Kimyasal Ekserji (kJ/mol)
	2,2,4-Trimetilhekzan	22,510	6076
	2,4,4-Trimetilhekzan	24,740	6078
	3,3,5-Trimetilheptan	33,500	6733
	2,2-Dimetilbutan	-8,750	4106
	2,2-Dimetilpentan	0,550	4761
	2,2,3-Trimetilpentan	17,700	5425
	2,3,3-Trimetilpentan	18,280	5425
	2,3,4-Trimetilpentan	19,000	5426
	Neopentan	17,150	3451
	2,4-Dimetil-3-etilpentan	36,300	6090
	2,3-Dimetilbutan	-3,127	4111
	2,3-Dimetilhekzan	15,490	5422
	3,4-Dimetilhekzan	16,740	5424
	3-Etilhekzan	16,830	5424
	2,3-Dimetilpentan	5,710	4766
	2,4-Dimetilhekzan	11,350	5418
	2,4-Dimetilpentan	3,400	4764
	2,5-Dimetilhekzan	9,660	5417
	2,2-Dimetilheptan	17,900	6071
	2,6-Dimetilheptan	18,300	6072
	2,6-Dimetiloktan	25,500	6725
	2-Metilbutan	-13,300	3455
	2-Metilheptan	11,690	5419
	2-Metilhekzan	3,340	4764
	2-Metiloktan	20,080	6073
	2-Metilpentan	-5,342	4109
	2-Metilnonan	28,400	6728
	3-Metilnonan	28,800	6729
	4-Metilnonan	29,100	6729
	3,3-Dimetilhekzan	13,390	5420
	3,3-Dimetilpentan	4,910	4766
	3-Etilheptan	24,940	6078
	3-Etilpentan	11,380	4772
	3-Metilheptan	12,750	5420
	3-Metilhekzan	5,080	4766
	3-Metiloktan	20,520	6074
	3-Metilpentan	-3,422	4111
	4-Metilheptan	15,710	5423
	4-Metiloktan	19,620	6073
	Izobutan	-20,760	2801
	Izopentan	-13,300	3455
Sikloalkanlar	1-metil-cis-2-etilsikopentan	53,346	5224
	cis-1,3-Dimetilsiklohekzan	29,830	5201
	cis-1,2-Dimetilsiklopentan	45,730	4570

Çizelge 6.20 (devam).

TÜR	BİLEŞEN	Standart GIBBS Serbest Oluşum Enerjisi (kJ/mol)	Standart Kimyasal Ekserji (kJ/mol)
	1-metil-trans-3-Etilsiklopentan	49,285	5220
	1-trans-2-cis-3-Trimetilsiklopentan	41,000	5212
	Etilsikloheksan	39,045	5210
	Sikloheksan	31,760	3910
	Siklopentan	38,870	3271
	Etilsiklopentan	44,600	4569
	Metilsikloheksan	27,280	4552
	Metilsiklopentan	35,770	3914
	n-Propilsiklopentan	52,500	5223
	n-Butilsikloheksan	56,540	6520
	Fenilsikloheksan	183,300	6995
	trans-1,2-Dimetilsiklopentan	38,370	4563
	trans-1,3-Dimetilsiklopentan	41,520	4566
	Propilsikloheksan	47,320	5865
Diaromatikler (Naftalenler hariç)	Bifenil	276,300	8679
Monoaromatikler	İndan	200,900	5074
	Tetralin	167,200	5686
n-Alkan	n-Bütan	-16,560	2805
	n-Dekan	33,180	6733
	n-Dokosan	130,700	14590
	n-Dodekan	49,610	8042
	n-Heptan	8,150	4769
	n-Hekzan	-663,800	4114
	n-Nonan	24,970	6078
	n-Oktan	16,000	5423
	n-Pentan	-8,770	3459
Naftalen	Naftalen	224,100	5271

7. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, kimyasal ekserji hesaplama yöntemlerinin petrol türevi hafif yakıtlara uygulaması yapılmıştır. Öncelikle yakıtların ağırlıkça yüzde bileşimleri araştırılmış ve bulunan değerler tablolar halinde çalışmada verilmiştir. Kimyasal ekserji hesaplama yöntemleri uygulanmadan önce, kaynaklardan yapılan araştırmalar sonucunda elde edilen yöntemler tanıtılmış ve petrol türevi yakıtlar için uygulanabilecek modeller belirlenmiştir.

Elimizdeki verilere en uygun görülen Szargut ve arkadaşları ile Govin ve arkadaşları tarafından önerilen yöntemler, bileşimleri bilinen petrol türevi hafif yakıtların yaklaşık kimyasal ekserji değerlerinin hesaplanmasında kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara dayanılarak, yakıtların API dereceleri ile kimyasal ekserji değerleri arasındaki ilişki incelenmiştir. Ayrıca, standart kimyasal ekserji hesabı için gerekli verileri mevcut olan bileşenler için, standart kimyasal ekserji değerleri hesaplanmış ve tablolar halinde sunulmuştur.

Yakıtların kimyasal ekserji hesaplamalarında uygulanan iki farklı yöntem ile elde edilen değerler arasındaki fark %0,03 ile %2 arasında değişmektedir. Ayrıca API derecesi ile kimyasal ekserji değerleri arasında oluşturulan grafiklerden görülmüştür ki, yakıtın API derecesi düştükçe, iki yöntem ile hesaplanan kimyasal değerleri birbirine yaklaşmaktadır.

Govin ve Szargut tarafından önerilen yöntemlerin uygulanmasıyla elde edilen kimyasal ekserji değerleri neredeyse birbirlerine eşittirler. Govin tarafından önerilen yöntemle elde edilen ve yakıtın üst ısıl değerine neredeyse eşit olan değerler ilgili üst ısıl değerlerden yaklaşık %5 daha düşüktür. Szargut tarafından önerilen yöntemle yapılan hesaplamalar sonucunda; sıvı haldeki hafif hidrokarbonlar için elde edilen kimyasal ekserji değeri, üst ısıl değerden yaklaşık olarak %0,55 büyükken, gaz hidrokarbon karışımların kimyasal eksejileri üst ısıl değerden yaklaşık olarak %1,1 daha düşüktür. Elde edilen bu değerler yayımlanmış diğer veriler ile uygunluk içerisinde (Szargut vd., 1988). Her iki yöntemin de uygulanışı pratiktir.

Bu çalışma, kimyasal ekserji hesaplama yöntemleri ve bunların uygulanışı hakkında bilgi vermektedir. Petrol türevi yakıtların içerikleri yapısal analiz temelinde deneysel olarak elde edilerek bu uygulama geliştirilebilir. Yapısal analiz yapılamıyorsa, Rivero ve arkadaşları tarafından geliştirilen yöntemde (Rivero vd., 1999) olduğu gibi mevcut verilerle benzetim programları kullanılarak petrol türevi yakıtın karakterizasyonu belirlenebilir ve hesaplama yöntemleri uygulanabilir. Ayrıca, bu çalışmada elde edilemeyen ve diğer yöntemlerle

hesaplama yapabilmek için gerekli olan termodinamik veriler hesaplanarak, diğer yöntemler de uygulanabilir. Bu sayede, sonuçlar arasında karşılaştırma yapılarak, yöntemlerin hassasiyeti hakkında daha somut veriler elde edilebilir. Daha fazla sayıda hafif yakıt örneklerine kimyasal ekserji hesaplama yöntemleri uygulanarak, API dereceleri ve kimyasal ekserji değerleri arasında grafikler çizilebilir ve bu grafikler yardımıyla API derecesi bilinen herhangi bir petrol türevi hafif yakıtın kimyasal ekserji değerinin elde edilmesi sağlanabilir.

KAYNAKLAR

- API (American Petroleum Institute), (2002), Refinery Stream Speciation, API Publications, Washington.
- Arikol, M., (1985), Ekserji Analizine Giriş, MAE, Gebze.
- Bejan, A., Tsatsaronis, G., Moran, M., (1995), “Thermal Design and Optimization”, John Wiley & Sons, New York.
- Carvill, J., (1993), Mechanical Engineer’s Data Handbook, Butterworth-Heinemann, Burlington.
- Channiwala, S.A, Parikh, P.P., (2001), “A Unified Correlation for Estimating HHV of Solid, Liquid and Gaseous Fuels”, Fuel, 81: 1051-1063.
- EPA (Environmental Protection Agency), (2000), “ Final Longhorn Pipeline Environmental Assessment”, Ek-6A, Dallas, Texas.
- Çengel, Y.A., Boles, M.A., (1996), Mühendislik Yaklaşımıyla Termodinamik, Literatür Yayınevi, İstanbul.
- Çengel, Y.A., Dinçer İ., Wood, B., (2001), “ Is Bigger Thermodynamically Better?”, Exergy an International Journal, 2:62-68.
- Dinçer, İ., Çengel, Y.A. (2001), “Energy, Entropy and Exergy Concepts and Their Roles in Thermal Engineering”, Entropy, 3: 116-149.
- Govin, O. V., Diky, V. V., Kabo, G. J. ve Blokhin, A. V., (2000), “Evaluation of the Chemical Exergy of Fuels and Petroleum Fractions”, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 62: 123-133.
- Gustafson, J.B., Tell, J.G., Orem, D., (1997), Selection of Representative TPH Fractions Based on Fate and Transport Considerations, Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series, Cilt 3, Amherst Scientific Publishers, Massachusetts.
- Guthrie, V.B., (1960), Petroleum Products Handbook, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York.
- Kabo, G.J., Govin, O.V, Kozyro, A.A., (1998), “Additivity of Chemical Exergies of Alkanes”, Energy, 23: 383-391.
- Kotas T.J., (1995), The Exergy Method of Thermal Plant Analysis, Krieger Publishing Company, Malabar, Florida.
- Rivero, R., Montero, G., Garfias, M., (2002), “The Effect of Environmental Temperature on The Chemical Exergy of Hydrocarbons”, ECOS, Berlin, Germany.
- Rivero, R., Rendon, C., Monroy, L., (1999), “The Exergy of Crude Oil Mixtures and Petroleum Fractions : Calculation and Application”, International Journal of Applied Thermodynamics, 2: 115-123.
- Speight, J. G., (2001), Handbook of Petroleum Products Analysis, John Wiley and Sons, Hoboken, New Jersey.
- Sussman, M.V., (1979), “The Standart Chemical Availability : A Useful Concept and a New Property Table”, American Institute of Chemical Engineers Meeting, Houston, Texas.

Szargut, J, Morris, R. David, Steward ve R. Frank, (1988), "Exergy Analysis of Thermal, Chemical and Metallurgical Processes", Hemisphere Publishing Corporation, Amerika.

İNTERNET KAYNAKLARI

[1] www.bharatpetroleum.com

[2] www.aygaz.com.tr

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 11.02.1983

Doğum yeri Çanakkale

Lise 1998-2001

Çankaya Milli Piyango Anadolu Lisesi

Lisans 2001-2005

Yıldız Teknik Üniversitesi

Kimya Metalurji Fakültesi

Kimya Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans 2005-2008

Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Müh. Ana Bilim Dalı, Kimya Müh. Programı

Çalıştığı Kurumlar

2005-2007

Bileşim A.Ş.