

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

METAN GAZINDAN HİDROJEN
ÜRETİMİNİN MODELLENMESİ

ÖZGÜN YÜCEL
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

GEBZE

2010

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METAN GAZINDAN HİDROJEN
ÜRETİMİNİN MODELLENMESİ

ÖZGÜN YÜCEL
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. Mehmet Alaittin HASTAOĞLU

GEBZE

2010



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından tarihinde tez savunma sınavı yapılan'ın tez çalışması Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) :

ÜYE

:

ÜYE

:

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZ BAŞLIĞI: METAN GAZINDAN HİDROJEN ÜRETİMİNİN MODELLENMESİ

YAZAR ADI: ÖZGÜN YÜCEL

Güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, jeotermal enerji vs. gibi kaynakların son yıllarda geliştirilmesine hatta kullanılmasına rağmen bu kaynaklardan elde edilen enerji, artan ihtiyacı karşılamak konusunda yetersiz kalmaktadır. Son yıllarda yapılan araştırmalar temiz ve yenilenebilen enerji elde edilmesinde enerji taşıyıcı olarak kullanılan hidrojenin umut vaat edici olduğunu göstermektedir. Bu nedenle üretimi, taşınması, depolanması ve kullanılmasına ilişkin teknolojilerin geliştirilmesi için dünyada kapsamlı çalışmalar yürütülmektedir.

Doğal gazdan hidrojen üretimi günümüze kadar en çok kullanılan endüstriyel yöntemdir. Doğalgaz ise bölgesel olarak değişmekle beraber, büyük oranda metan ve daha az etan, bütan, propan ve karbondioksitten oluşmaktadır. Metan, doğası gereği fosil yakıtlar içerisinde en yüksek Hidrojen/Karbon (H/C) oranına sahiptir. Metandan hidrojen üretimi reforming reaksiyonları ile yapılmaktadır. Bu reaksiyonlar; metanın, hidrojen ve diğer değerli kimyasallara dönüştürülmesinde ilk ve en önemli adımı teşkil etmektedir.

Bu tezin konusu; Metan gazından buhar reforming yöntemiyle hidrojen üretiminin matematiksel olarak modellenmesidir. Tez kapsamında, gerek sabit yataklı reaktörler için gerekse de akışkan yataklı membran reaktörlerle kullanılabilecek genel bir model oluşturulmuştur. Farklı çalışma koşullarında yakıt işlemcisi içerisindeki denge halindeki konsantrasyonlar ve sıcaklıklar analiz edilmiştir. Sonuçlar, yakıt işlemcilerinin veriminin, yüksek hava-yakıt ve buhar-yakıt oranları için daha fazla olduğunu göstermiştir. Membran reaktörlerin geleneksel yakıt işlemcilerine oranla çok daha verimli olduğu gösterilmiştir.

SUMMARY

TITLE OF THE THESIS: MODELLING OF HYDROGEN PRODUCTION FROM METHANE

AUTHOR: ÖZGÜN YÜCEL

In recent years, even though use and development of resources such as solar energy, wind energy, geothermal energy, etc. increased; these resources are inadequate in meeting the increasing demand. According to recent research, hydrogen is used as an energy carrier that shows promise in generating clean and renewable energy. For this reason, comprehensive studies are carried out worldwide for the development of hydrogen production, transportation, storage and use of technology.

Hydrogen production from natural gas to the present day is the most widely used industrial method. Although natural gas production rate changes by region, natural gas contains mainly methane and less ethane, butane, propane and carbon dioxide. Methane has the highest hydrogen/carbon (H/C) ratio among the fossil fuels. Hydrogen production from methane is carried out by reforming reaction. These reactions represent the first and most important step for converting natural gas to methane, hydrogen and other valuable chemicals.

The topic of this thesis is: mathematical modeling of hydrogen production from methane by steam reforming method. In this thesis, mathematical model was developed for both fixed-bed reactors and fluidized-bed membrane reactors. In fuel processors, equilibrium temperature and concentrations were analyzed at different working conditions. The results show that, fuel processor efficiency is high at high air-fuel and steam-fuel ratios. The use of membrane reactors compared to conventional fuel processors have been shown to be much more efficient.

TEŞEKKÜR

Başlamış olduğum bu yolda en başından sonuna dek engin bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen, zorluklarda yılmamayı öğreterek örnek olan, deneyimlerini ve zamanını benimle paylaşan değerli danışmanım Sayın Prof. Dr. Mehmet Alaittin HASTAOĞLU' na

Kısıtlı zamanlarına rağmen, tez jüri üyeliği için zaman ayıran değerli hocalarım Doç. Dr. Hasan SADIKOĞLU ve Doç. Dr. Ercan ERTÜRK' e

Uzakta da olsa hayatımın her anında yanımda olduğunu hissettiren, bugüne kadar hiçbir desteğini esirgemeyen ve sonsuz güveniyle beni tamamlayan annem Emine AKIN' a

Sıkıntılarımı ve en zor zamanlarımı paylaşan, her zaman yanımda olup yalnız olmadığımı hissettiren, eşim Halime YÜCEL'e

Sevgisini ve desteğini her zaman yanı başımda hissettiğim arkadaşlarım, Filiz DOLAPCI ve Engin ERTUĞRUL' a

En içten teşekkürlerimi sunarım.

ÖZGÜN YÜCEL

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	V
SUMMARY	Vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLolar DİZİNİ	xiv
GRAFİKLER DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Hidrojen	3
2.2. Fosil Yakıtların Reforming	5
2.2.1. Isıl Bozunma	5
2.2.2. Buhar Reforming	6
2.2.3. Kısmi Oksidasyon	7
2.2.4. Ototermal Reforming	9
2.3. Endüstriyel Reforming Uygulamaları	11
2.3.1. Amonyak Sentezi	12
2.3.2. Hidrojen Sentezi	12
2.3.3. Metanol Sentezi	13
2.3.4. Okso Sentezi	13
2.3.5. Karbon Monoksit Sentezi	14
3. YAKIT İŞLEMCİLERİ VE LİTERATÜR ÇALIŞMASI	15
3.1. Geleneksel Yakıt İşlemcileri ve Kısıtlamaları	15
3.1.1. Partikül İçi İletim Kısıtlamaları	16
3.1.2. Isı İletim Kısıtlamaları	16
3.1.3. Termodinamik Denge Kısıtlaması	17
3.1.4. Karbon Oluşumu	18
3.2. İyileştirme Çalışmaları ve Literatür Özeti	18
3.2.1. Akışkan Yataklı Reaktörler	19

3.2.2. Membran Reaktörler	21
3.2.3. Akışkan Yataklı Membran Reaktörler	24
4. MATEMATİKSEL MODELLEME	26
4.1. Akışkan Yatak Hidrodinamiği	27
4.1.1. Minimum akışkanlık hızı	28
4.1.2. Terminal hız	29
4.1.3. Partikül davranışları	30
4.2. Yakıt İşlemcisinin Modellenmesi	31
4.2.1. Sınır Şartları ve Başlangıç Koşulları	33
4.2.2. Isı ve Kütle Transfer Katsayıları	34
4.2.3. Etkin Dağılım Katsayısı	40
4.2.4. Reaksiyon Kinetiği	42
4.3. Sonlu Farklar Metodu	44
4.4. Model Denklemlerinin çözümü	47
5. MODEL SONUÇLARININ İNCELENMESİ	49
5.1. Buhar Reforminginin Tek Boyutta İncelenmesi	50
5.1.1. Membran Reaktörde Çalışma Sıcaklığının Etkileri	52
5.1.2. Membran Reaktörde Çalışma Basıncının Etkileri	58
5.2. Buhar Reforminginin İki Boyutta İncelenmesi	59
5.2.1. Reaktörde Radyal Yönde Dağılımın İncelenmesi	61
5.2.2. Reaktör Boy-Çap Oranının Etkileri	62
5.2.3. Reaktör Çapının Etkileri	63
5.3. Oksijen Beslemeli Buhar Reforming	64
5.3.1. Girişteki Gaz Kompozisyonunun Etkileri	64
5.3.2. Oksijenin Reaktör Sıcaklığına Etkisi	65
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	66
6.1. Sonuçlar	66
6.2. Öneriler	66
KAYNAKLAR	68
ÖZGEÇMİŞ	77
EKLER	78

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simge</u>	<u>Acıklama</u>
A	yatağın kesit alanı
ATR	ototermal reforming
b	yakıt işlemcisi duvarlarının kalınlığı (m)
C_i	i gazının mol oranı
c_{pb}, c_{pg}, c_{pp}	yatağın, gazın ve katalizörün ısı kapasitesi ($J\ kg^{-1}\ K^{-1}$)
C_{si}	katalist yüzeyindeki i gazının mol oranı
D, D_i, D_{ij}	gazların ortalama difüzyon katsayısı, i gazının difüzyon katsayısı, i gazının j gazı içerisinde ikili difüzyon katsayısı ($m^2\ s^{-1}$)
d_0	yatağın dış çapı (m)
D_{ga}, D_{gr}	aksiyal ve radyal gaz dağılım katsayısı ($m^2\ s^{-1}$)
d_i	yatağın iç çapı (m)
d_p	partikül çapı (m)
E_j	j reaksiyonunun aktivasyon enerjisi ($kJ\ kmol^{-1}$)
f	partikül paketleri tarafından kaplı duvar oranı
F_i	i gazının akış oranı ($kmol\ saat^{-1}$)
g	yerçekimsel ivme ($m\ s^{-2}$)
G_s	partikül akısı ($kg\ m^{-2}\ s^{-1}$)
h_D	kütle transfer katsayısı ($W\ m^{-2}\ K^{-1}$)
$h_d, h_{pg}, h_{wi}, h_{wo}$	gaz ile yatak arasındaki ve gaz ile partikül arasındaki, yatağın iç ve dış duvarlarındaki ısı transfer katsayısı ($W\ m^{-2}\ K^{-1}$)
i	gazın türü
J	akı ($mol\ m^{-2}\ saat^{-1}$)
j	reaksiyon indeksi
k_a, k_g, k_p, k_{pp}	çevre havanın, gazın, katalizörün ısı iletim katsayısı ve partiküller arası etkin ısı iletim katsayısı ($W\ m^{-1}\ K^{-1}$)
K_i, K_j	i gazının adsorbsiyon sabiti, j reaksiyonunun denge sabiti
L	yatağın uzunluğu (m)
M	molar kütle
N	toplam gaz sayısı

Nu	Nusselt sayısı
P	basınç (kPa)
Pe	Peclet sayısı
P _i	kısmi basınç (kPa)
POX	kısmi oksidasyon
Pr	Prandtl sayısı
R	evrensel gaz sabiti (kJ kmol ⁻¹ K ⁻¹)
q	ısı akısı (W m ⁻²)
r, z	silindirik koordinatlar (m)
Ra	Rayleigh sayısı
Re	Reynold sayısı
R _j	reaksiyon hızı (kmol kgcat ⁻¹ saat ⁻¹)
Sc	Schmidt sayısı
S _h	katalist hacmi başına düşen ısı transfer alanı (m ² m ⁻³)
Sh	Sherwood sayısı
SR	buhar reformingi
t	zaman (s)
T, T _a , T _g , T _{wo}	katı fazın, çevre havanın, gazın ve yatağın dış duvarlarının sıcaklığı (K)
T _c	kritik sıcaklık (K)
u	gaz hızı (m/s)
V _c	kritik hacim
y _i	molar gaz oranı
ΔH _j	j reaksiyonunun ısısı (kJ kmol ⁻¹)
δ	partiküller ile yatak arasındaki bulunan boşluk (m)
δ _{H₂}	hidrojen geçirgen paladyum membranların kalınlığı (m)
α	yatağın duvarından içeriye toplam ısı transfer katsayısı (W m ⁻¹ K ⁻¹)
β	çevre havasının termal genleşme katsayısı
ε	yatağın boşluk oranı
λ	yakıt işlemcisi duvarlarını ısı iletim katsayısı
μ _g	gaz karışımının dinamik viskozitesi
ν _a	çevre havanın kinetik viskozitesi
ρ _b , ρ _c , ρ _g	yatağın, katalizörün ve gazın yoğunluğu (kg m ⁻³)

τ	partikül kümelerinin duvarda bulunma zamanı (s)
ψ	küresellik katsayısı

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Buhar reforming uygulamaları	11
4.1 Akışkan yatakta gaz-katı kontak rejimleri	28
4.2 Akışkan yatakta kullanılan partiküllerin Geldart sınıflandırılması	30
4.3 Nodalizasyon	45

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Farklı sıcaklıklarda metanın oksijenle yanma oranı	10
4.1 Radyal dağılım katsayısı korelasyonları	41
4.2 Reaksiyon katsayıları	44
5.1 Simülasyon parametreleri	49

GRAFİKLER DİZİNİ

<u>Grafik</u>	<u>Sayfa</u>
5.1 Reaktör boyunca konsantrasyon dağılımı	51
5.2 Reaktör boyunca gaz hızı	52
5.3 Farklı çalışma sıcaklarında gaz konsantrasyonları	53
5.4 Membran reaktörde sıcaklığa bağlı gaz konsantrasyonları	54
5.5 Reaktör boyunca hidrojen kazancı	55
5.6 Reaktör boyunca metan tüketimi	55
5.7 Adyabatik reaktörde hidrojen kazancı	57
5.8 Adyabatik reaktörde sıcaklık değişimi	57
5.9 Çalışma basıncının hidrojen kazancına etkisi	58
5.10 İki boyutlu adyabatik reaktörde hidrojen kazancı	59
5.11 İki boyutlu adyabatik reaktörde metan tüketimi	60
5.12 İki boyutlu adyabatik reaktörde sıcaklık dağılımı	60
5.13 Etkin radyal dağılım katsayısının membran reaktördeki etkileri	61
5.14 Reaktör boy-çap oranının etkileri	62
5.15 Reaktör çapının hidrojen kazancına etkisi	63
5.16 Oksijen beslemeli buhar reformingde hidrojen kazancı	64
5.17 Oksijenin reaktör sıcaklığına etkisi	65

1. GİRİŞ

Enerji tüketiminin medeniyet göstergesi olduğu günümüzde insanlık kullandığı enerji miktarını arttırırken aynı zamanda kendi sonunu da hazırlama çelişkisi içindedir. Katlanarak artan enerji ihtyacına karşılık mevcut enerji kullanımının %95'ini oluşturan fosil yakıtlar aynı hızla tükenmektedir. Bu durum insanlığın hem temiz hem tükenmeyen, yani yenilenebilir bir enerji kaynağına ihtiyacı olduğunu açıkça göstermektedir.

Güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, jeotermal enerji vs. gibi kaynakların son yıllarda geliştirilmesine hatta kullanılmasına rağmen bu kaynaklardan elde edilen enerji, artan ihtiyacı karşılamak konusunda yetersiz kalmaktadır. Aynı zamanda bu kaynaklardan elde edilen enerji taşıtlarda direk kullanıma uygun değildir.

Son yıllarda yapılan araştırmalar, temiz ve yenilenebilen enerji elde edilmesinde enerji taşıyıcı olarak kullanılan hidrojenin umut vaat edici olduğunu göstermektedir. Bu nedenle üretimi, taşınması, depolanması ve kullanılmasına ilişkin teknolojilerin geliştirilmesi için dünyada kapsamlı çalışmalar yürütülmektedir. Hidrojenin kullanım alanlarını yakın bir gelecekte yakıt hücresi sistemleri oluşturacaktır. Fakat hidrojen birincil enerji kaynağı olmadığından, kullanılabilmesi için başka kaynaklardan birçok işlemde geçirilerek elde edilmektedir. Bu işlemler ise hidrojeni fosil yakıtlarla mukayese edilemeyecek kadar pahalı kılmaktadır. Günümüz koşullarında hidrojenin diğer yakıtlardan yaklaşık üç kat pahalı olması nedeniyle yaygın bir enerji kaynağı olarak kullanımı hidrojen üretiminde maliyet düşürücü teknolojik gelişmelere bağlı olacaktır.

Doğal gazdan hidrojen üretimi, günümüze kadar en çok kullanılan endüstriyel yöntemdir. Doğalgaz içeriğı ise bölgesel olarak değişmekle beraber, büyük oranda metan ve daha az etan, bütan, propan ve karbondioksitten oluşmaktadır. Metan, doğası gereğı fosil yakıtlar içerisinde en yüksek Hidrojen/Karbon (H/C) oranına sahiptir. Metandan hidrojen üretimi reforming reaksiyonları ile yapılmaktadır. Bu reaksiyonlar metanın, hidrojen ve diğer değerli kimyasallara dönüştürülmesinde ilk ve en önemli adımı teşkil etmektedir. Örneğin buhar reformingi, kimya endüstrisinde

amonyak sentezi, metanol sentezi, okso sentezi (Hydroformylation) ve Fisher-Tropsch sentezi gibi önemli birçok süreçte ilk adımdır. Buna karşın bugün için uygulanan ticari reforming prosesleri oldukça pahalı ve enerji gereksinimi yüksektir. Bu nedenle metan reforminginin iyileştirilmesi, hem elde edilen hidrojenin yakıt hücrelerinde kullanılabilirliğini ve yaygınlaşmasını mümkün kılacak hem de önemli endüstriyel kimyasalların üretim maliyetlerinin düşmesine neden olacaktır.

2. GENEL BİLGİLER

Bu bölümde sistemde kullanılan doğal gaz, hidrojen, reforming teknolojisi ve uygulamaları hakkında genel bilgiler verilmiştir.

2.1. Hidrojen

Hidrojen ilk olarak İsviçreli kimyacı Paracelsus tarafından elde edilmiştir. 1766'da İngiliz kimyacı Henry Cavendish ise hidrojenin diğer gazlardan ayrı bir gaz olduğunu belirlemiş ve yoğunluğunu ölçmüştür. Hidrojen adı ise 1781'de Fransız kimyacı Antoine-Laurent Lavoisier tarafından verilmiştir. William Robert Grove, hidrojenden elektrik enerjisini üreten yakıt pilini yapmıştır. Bu keşif hidrojen gazının önemini arttırmıştır. 1820'lerde hidrojenin yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak kullanılması ile ilgili düşünceler ortaya çıkmış ve yakıt olarak kullanılması fikri hayata geçirilmeye çalışılmıştır.

Doğada hidrojenin 3 izotopu vardır. Bunlar: protiyum, döteryum ve trityum'dur. Standart hidrojen atomu protiyum olarak bilinir. Bir atom hidrojen yalnızca bir proton ve bir elektrondan meydana gelir. İzotoplarına farklı isim verilen tek element hidrojendir. Hidrojen en hafif elementtir. Renksiz ve kokusuz bir element olan hidrojenin molekül ağırlığı 2,016 kg/kmol'dür. Hidrojenin havaya göre yoğunluğu ise 0,07'dir (standart sıcaklık ve basınçta 0,08376 kg/m³'tür). Hidrojen molekülü (H₂) iki ayrı şekilde bulunur. Nükleer spinleri aynı yönlü ise orto, karşıt yönlü ise para hidrojen olarak adlandırılır. Her iki şekilde aynı kimyasal özelliklere sahiptir. Oda sıcaklığında bulunan hidrojenin %75'i orto- ve %25'i para-hidrojendir.

Hidrojen molekülünü oluşturan atomların birbirlerine olan uzaklıkları 0,75 Å'dır. Atomlar arasında elektron ortaklaşmasına dayanan bağ, molekülü çok kararlı kılar. Bu kararlılık ise yüksek ayrışma enerjisi anlamına gelmektedir. Hidrojen birim kütle başına en yüksek enerji yoğunluğuna sahip elementtir. Isıl değeri 141,9 MJ/kg'dır ve bu değer gazolinin ısıl değerinden 3 kat fazladır (Kadırgan, 2001).

Hidrojen, sıcakta ya da katalizörler eşliğinde pek çok tepkimeye girer. Değerli bir element olması nedeniyle çok belirgin elektropozitif bir özellik taşır. Orta kuvvette bir indirgendir, alkali metal oksitler (Al_2O_3) gibi çok kararlı bileşiklerini indirgeyemez. Bununla birlikte NiO, CuO, vb. pek çok metal oksidi indirger. Bu yolla katalizör olarak kullanılan çok ufaltılmış metaller elde edilir. Hidrojen alkali ve toprak alkali metallerde olduğu gibi ametallerin çoğuyla da doğrudan birleşir. Halojenlerin dördüyle de tepkimeye girerek hidrasitleri verir. Flordan iyoda doğru gittikçe hem tepkime hızında hem de açığa çıkan ısı miktarında azalma görülür. Oksijenle kızıl derecede ya da düşük sıcaklıkta bir katalizör eşliğinde birleşerek su verir. Mavi bir alevle yanar. Kükürtle 250 °C’de birleşir, azotla yüksek basınçta, bir katalizör eşliğinde birleşerek amonyak elde edilmesini sağlar. Kurşun ve bakır gibi değerli metallerin oksitlerini indirger. Demir ve demire yakın metallerin oksitleriyle tersinir tepkimeler verir. Ayrıca karbon monoksiti de indirger. İşlemin gerçekleştirildiği koşullara uygun olarak (sıcaklık, basınç, katalizör) değişik ürünler oluşturur (Yumurtacı ve ark, 2002).

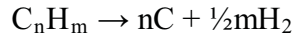
Hidrojenin yanması sonucunda su oluşmaktadır, dolayısıyla hidrojen tamamen temiz ve çevreye zarar vermeyen bir yakıttır. Hidrojenin yakıt olarak kullanılmasında yarar sağlayacak en önemli özelliklerden birisi de, hidrojenin çok fakir karışımlardan, çok zengin karışımlara kadar uzanan geniş hava-yakıt karışım oranı aralığı içerisinde tutuşabilir olmasıdır. Hidrojen, hava içerisinde %4 ile %75 oranları arasında bulunduğunda tutuşabilmektedir. Benzin-hava karışımlarında, hava fazlalık katsayısının 0,3-1,7 değerleri arasında ateşleme sağlanabilmekte iken, hidrojen-hava karışımları için bu sınır 0,14 – 4,35 değerlerine ulaşmaktadır (Kahraman ve ark. 2007). Hidrojen-hava karışımlarını ateşlemek için gerekli minimum enerji miktarı da diğer yakıtlara oranla daha düşüktür. Bu hidrojenin daha hızlı yandığı ama erken ateşleme tehlikesi taşıdığını gösterir. Hidrojenin düşük yoğunluğu ve düşük viskozitesi, içinde bulunduğu ortamın çeperlerindeki çok küçük çatlak veya açıklıklardan dışarı sızabilmesine olanak sağlamaktadır. Hidrojenin taşıtlarda yakıt olarak kullanılması için önemli avantajları olsa da yaygınlaşması için daha çok araştırma yapılmalıdır.

2.2. Fosil Yakıtların Reformingi

Doğal gaz gibi fosil yakıtlardan hidrojen ve diğer değerli kimyasal ürünlerin elde edilmesi reforming olarak tanımlanır. Reforming hidrojen endüstrisinde sıklıkla kullanılmaktadır. Fosil yakıtlardan hidrojen üretimi en eski ve halen en ucuz hidrojen üretim yöntemleridir. Hidrojen üretimi günümüzde doğalgazdan %48, petrolden %30 ve kömürden %18 oranlarında sağlanmaktadır. Reforming hidrojenin yanı sıra amonyak ve metanol gibi değerli kimyasalların sentezinde de kullanılmaktadır.

2.2.1. Isıl Bozunma

Hidrokarbonların ısı vasıtasıyla hidrojen ve karbona ayrıştırılması yöntemi termal bozunma olarak adlandırılır. Genel denklem aşağıdaki şekilde gösterilir;



Bu denklemde kullanılan hidrokarbonun metan olması durumunda reaksiyon ürünü olarak karbon monoksit ve karbon dioksit oluşumu gözlenmez. Hidrojen tek basamakta elde edileceğinden karbon monoksit emisyonunu düşürmek için ara basamaklara ihtiyaç duyulmaz.

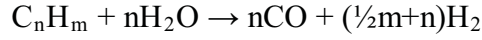


Reaksiyon basittir, ısıl bozunma reaksiyonuna dayalı reaktörler çok yer kaplamazlar ve yakıt esnekliğine sahiptirler. Bu metot gelecek için ümit verici olsa bile çözülmesi gereken ciddi sorunları vardır. Reaksiyonun endotermik olması nedeniyle yüksek enerji gerektirir. Reaksiyon yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir [metan gazı için 1673 K (Muradov, 2003)]. Yüksek sıcaklık, kullanılan malzeme seçimini zorlaştırmakta ve karbon oluşumu yüzünden katalizörün aktivitesini kaybetmesine neden olmaktadır. Reaksiyon sonucu reaktörde biriken karbon, yakıtın kesilip reaktöre hava gönderilmesiyle yakılabilir. Isıl bozunma reaksiyonunun

kontrolü çok dikkatli yapılmalı, yoksa çok fazla miktarda karbon birikmesi, katalizörde geri dönüşü olmayan hasarlara yol açabilir.

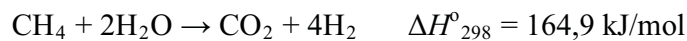
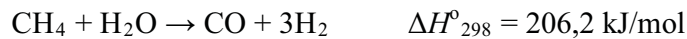
2.2.2. Buhar Reformingi

Hidrokarbonların buhar ile reformingi, özellikle büyük ölçekte hidrojen üretimi için kullanılan en yaygın metottur. Buhar reforminginin dayandığı temel prensip; hidrojen içeren yakıtların nikel bazlı bir katalizör ve buharın varlığında ayrışarak hidrojen ve karbon monoksit karışımı meydana getirmesidir. Reaksiyon aşağıdaki gibidir;



Buhar reformingi için ucuz ve kararlı olan Ni bazlı katalizörler kullanılır. Entalpinin pozitif olması, reaksiyonun endotermik olduğunu, negatif olması ise ekzotermik olduğunu gösterir. Reaksiyonun endotermik olması, maksimum dönüşüm ede edilmesi için yüksek sıcaklığa ihtiyaç var demektir. Reaksiyonun devam edebilmesi için sürekli bir ısı kaynağı gereklidir. Bu ısı sisteme dışarıdan sağlanır; ayrıca yüksek miktarda katalizör yüklemesi yapılır. Bu nedenle reaktör ağır ve büyük olarak tasarlanır. Buhar reformingi küçük ölçekte hidrojen üretimi için uygun değildir.

Günümüzde hidrojen en ucuz şekilde doğal gazın buharla reaksiyonu ile elde edilmektedir. Reaksiyon iki kararlı molekül olan su ve metan arasında gerçekleşmektedir. Doğal gazın buhar reforming sırasında bir mol metan ile bir mol suya karşılık 3 mol hidrojen ve bir mol karbon monoksit alınmaktadır. Buhar reformingi sırasında 1 mol metan gazının 2 mol su ile reaksiyonu da mümkündür.



Metandan buhar reformingi ile hidrojen elde edilmesi sırasında reaktör içerisindeki karbon oluşumuna dikkat edilmelidir. Karbon oluşumu katalizör aktivitesinin yitirmesine ve reaktörün ciddi biçimde hasar görmesine neden olabilir. Ni üzerinde oluşabilecek karbon oluşumu asil metallere (Rh, Pt, Pd, Ru) oranla daha yüksektir. Karbon oluşumu yüksek sıcaklıklarda ortaya çıkmaktadır. Karbon oluşumunu engellemek için buhar-karbon oranı yüksek tutulmalıdır. Karbon oluşumunu azaltmanın diğer yolları ise Ni esaslı katalizörlerin destek malzemesinin Mg, K gibi katkılarla güçlendirilmesi veya CeO₂ gibi katalizör etkinliğini olumlu yönde geliştiren taşıyıcı malzemenin seçimidir (Trimm, 1999).

Kısmi oksidasyon ve ototermal reformingli yakıt işlemcilerinin (reformer) çıkışında kuru bazda %40-50 hidrojen bulunurken, buhar reformingli yakıt işlemcisi çıkışında %80'e kadar hidrojen alınması mümkündür (Ming et al., 2002). Buhar reformingi sırasında su-gaz geçiş reaksiyonu da gerçekleşmekte, istenmeyen bir ürün olan karbon monoksit miktarını azaltarak, sistemin hidrojen verimini arttırmaktadır:

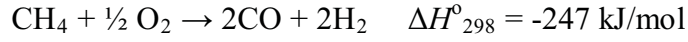


Metan gazının buhar reformingi sırasındaki hacimsel genleşme (birer mol metan ve su molekülüne karşılık 1 mol karbon monoksit ve 3 mol hidrojen üretilmesi), buhar reforminginin Le Chatelier prensibine göre düşük basınçta daha verimli olduğunu göstermektedir. Buna karşılık su-gaz geçiş reaksiyonu çalışma basıncından etkilenmemektedir. Maksimum hidrojen dönüşümünün sağlanması için; buhar reformingi yüksek sıcaklık, yüksek buhar-metan oranı ve düşük basınçta yürütülmelidir.

2.2.3. Kısmi Oksidasyon

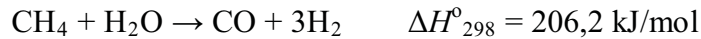
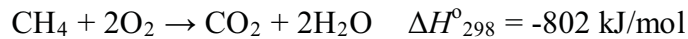
Günümüzde en önemli endüstriyel hidrojen üretim prosesi olan buhar reformingi, çok yaygın olmasına rağmen yüksek enerji ihtiyacı ciddi bir dezavantaj oluşturmaktadır. Buhar reformingi yıllardır kullanılmasına rağmen hala yüksek yatırım ve işletme maliyetine sahiptir. Ayrıca buhar reforminginin, başlangıç

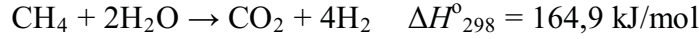
karakteristiği yavaş olmakla beraber, anlık isteklere yeterli sürede cevap verememektedir. Bu nedenle, özellikle anlık isteklere cevap vermesi gereken mobil uygulamalarda, kısmi oksidasyon ve ototermal reaksiyonlara dayalı sistemler tercih edilir. Kısmi oksidasyon ve ototermal reforming yöntemlerine dayalı yakıt işlemcileri başlatıldığında, enerji ihtiyacı duymadan çalışmalarını sürdürebilir. Kısmi oksidasyon için girişte sisteme hidrojen zengin yakıtla beraber hava veya oksijen verilir. Buhar kullanılmaması sistemin daha basit olmasını sağlar ve sistemin daha küçük boyutlu uygulamalarda kullanılmasına olanak tanır. Buhar reforminginin tersine, aşağıda verilen kısmi oksidasyona dayalı yakıt işlemcileri hızlı bir şekilde devreye alınabilir, sistemin cevaplama süresi kısadır:



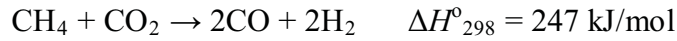
Hidrokarbonların yanması ile hidrojen ve karbon monoksitten oluşan yapay gaz elde edilmesi direk kısmi oksidasyon mekanizması olarak tanımlanır. Kısmi oksidasyon ısı ürettiği için yüksek sıcaklıkta çalışır ve reaksiyon son derece hızlıdır. Fakat her 1 mol metan için 2 mol hidrojen üretimi, buhar reformingine göre bir dezavantajdır. Ayrıca buhar reformingine dayalı sistemlerde yakıt pilinde üretilen ısı yakıt işlemcisinde kullanılabilir, bu nedenle buhar reformingine dayalı sistemlerin toplam verimi daha yüksektir.

Dolaylı kısmi oksidasyon ise buhar reformingi ile tam oksidasyonun birleşimini ifade etmektedir. Yakıt işlemcisi içerisinde, egzotermik tam oksidasyon ile endotermik buhar reformingi bir arada gerçekleştirilir. Yakıtın tam yanması sonucunda, karbon dioksit ve su buharının yanı sıra ısı da ortaya çıkar. Bu ısı, buhar reformingi ve su-gaz geçiş reaksiyonlarının gerçekleşmesi için gerekli ısı enerjisini sağlar:





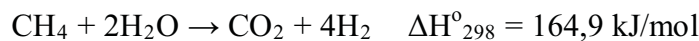
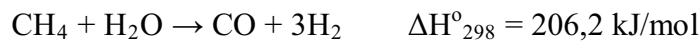
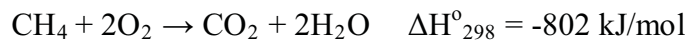
Reaktör içerisindeki kontak zamanı reaksiyonun direk veya dolaylı yolu izlemesini sağlayabilir. Bu süre içerisinde de kuru reforming görülmesi mümkündür. Kuru reforming veya karbon dioksit reforming, hidrokarbonların karbondioksit ile reaksiyonu sonucunda hidrojen elde edilmesidir, yüksek enerji ihtiyacı ile buhar reformingine alternatiftir (Larentis et al., 2001):

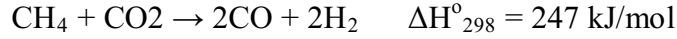


Direk veya dolaylı kısmi oksidasyon sırasında girişten yakıtla beraber bir miktar hava verilir. Direk olmayan kısmi oksidasyon sırasında üretilen su, buhar reformingi ve su-gaz geçiş reaksiyonunu karşılamayabilir. Ayrıca reaktör içerisindeki buhar konsantrasyonunun az olması karbon oluşumuna neden olur.

2.2.4. Ototermal Reforming

Dolaylı kısmi oksidasyon süresince yakıtın yanması ile elde edilen su buharı, sıcaklık kontrolü ve reaktördeki karbon oluşumunun engellenmesi için yeterli değildir. Ototermal reformingde yakıt işlemcisi girişine, hidrokarbonlarla beraber, bir miktar su buharı ve oksijen gönderilir. Ototermal reforming, buhar reforming ve kısmi oksidasyon yönteminin birleşimi olarak tarif edilir. Bu yöntemde her iki reaksiyon da bir arada ilerler. Dolaylı kısmi oksidasyonda olduğu gibi, buhar reformingi için gerekli ısı hidrojen zengin yakıtın tam yanması ile elde edilir:





Endotermik reaksiyonlar için gerekli ısı tam yanmanın gerçekleşmesi ile sağlanırken, tam yanmanın gerçekleşmesi içinde gerekli şartlar oluşturulmalıdır. Tam yanmanın başlatılması için ateşleme sıcaklığına ulaşılması gerekir. Ateşleme sıcaklığı, yakıtın %10'luk kısmının yanarak dönüşmesi için gerekli sıcaklık olarak tanımlanır, kullanılan katalizöre bağlı olarak reaktör girişindeki yakıt/hava oranına göre değişmektedir. Hafif hidrokarbonların oksidasyonunda Pt esaslı katalizörler, nikel oranla daha etkilidir. Tam yanma reaksiyonu için katalizör etkinliği büyükten küçüğe doğru $\text{Pd} > \text{Pt} > \text{Rh}$ olarak gösterilebilir (Aryafar and Zaera, 1997). Tablo 2.1'de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizör ortamında, farklı yakıt-hava oranları için ateşleme sıcaklığı verilmiştir (Ma et al., 1996).

Tablo 2.1 Farklı sıcaklıklarda metanın oksijenle yanma oranı

CH₄/O₂	Ateşleme sıcaklığı (K)
0,27	724
0,9	641
2,53	623
5,04	589

Ototermal reformingde endotermik ve ekzotermik reaksiyonlar birlikte gerçekleştiklerinden, ısı beslenmesi veya ısı uzaklaştırılması için ilave sistemlere gerek olmaz. Bu farklılık, ototermal ve kısmi oksidasyon yöntemlerine ağırlık, hacim ve reaksiyon hızı gibi avantajlar sağlar. $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ oranları değiştirilerek ürün bileşimi düzenlenebilmektedir. Pratik uygulamasının gerçekleştirilmesi durumunda buhar reformingine kıyasla enerji gereksiniminde %10-15 ve yatırım maliyetinde de %25-30 oranlarında düşüş öngörülmektedir (Bharadway and Schmidt, 1995). Ayrıca

2.3.1. Amonyak Sentezi

Kükürttten arındırılan doğal gazdan buhar reforming ile hidrojen üretilir. Birincil reforming olarak adlandırılan bu kısımda çalışma sıcaklığı genellikle 800 °C civarında, buhar karbon oranı ise 3,5 – 4,0 arasında değişmektedir.

Reformer çıkışında reaksiyona girmemiş bir miktar metan bulunur. Birincil reforming sonrasında, bir ototermal reforming ünitesi yer alır. Ototermal reforming ünitesi ideal H_2/N_2 (3:1) gaz karışımı elde etmek için yeteri kadar hava ile beslenir. Elde edilen azot ve hidrojen karışımı önemli miktarda karbon monoksit ve karbon dioksit içerir. Karbon monoksit su-gaz geçiş reaktörü ile karbon dioksit ve hidrojene dönüştürülür. Karbon dioksit ise sıvı etanolamin çözeltisinde absorbe edilir veya PSA (pressure swing adsorber) ile adsorbe edilir. Amonyak sentezinden önceki son aşamada, kalan az miktardaki karbon monoksit ve karbon dioksit metanasyon (buhar reforming reaksiyonlarının tersi) reaksiyonları ile tüketilir.

2.3.2. Hidrojen Sentezi

Hidrojen üretimi için buhar reforming sırasında, sıcaklık ve buhar karbon oranı amonyak sentezinin birincil reforming aşamasından daha yüksektir. İkincil reformer bulunmaz. Birincil reformer sonrasındaki aşamalar istenilen hidrojen saflığına göre değişir. Reforming sisteminde elde edilen yapay gaz karışımı, hidrojen ile birlikte belli miktarlarda karbon dioksit, metan, su buharı, karbon monoksit içerir. Kullanılan yakıt ve katalizöre bağlı olarak, buhar reformingine dayalı yakıt işlemcisi çıkışında hacimce %8-11 düzeyinde, ototermal reforming reaktörü çıkışında ise %6-8 düzeyinde CO bulunmaktadır. Bu gaz karışımının düşük sıcaklık yakıt piline beslenebilmesi için ilk olarak karbon monoksitten arındırılması gerekir. Örneğin, PEM yakıt hücresinin Pt bazlı anot katalizörünü zehirlememesi için CO içeriğinin 10-50 ppm düzeyine indirilmesi gerekmektedir (Önsan, 2007). Bu ayrışma su-gaz geçiş reaktörleri ve seçici oksidasyon reaktörleri ile gerçekleştirilir. Yakıt işlemcisi

çıkışındaki CO miktarının önemli bir kısmı su-gaz reaktörleri kullanılarak düşürülür. Yüksek sıcaklık (573-723 K) su-gaz geçişi reaktörlerinde yapay gazın içerdiği CO oranı %3-4 düzeyine indirilirken düşük-sıcaklık (473-573 K) su-gazı geçiş reaktörleri ile %0,5-1 düzeyine indirilir.

Karbon dioksit adsorbsiyonu sonrasında kalan az miktardaki CO metanasyon reaksiyonu ile giderilebilir. Kalan karbon monoksidin seçici oksidasyon reaktörlerinde dönüştürülmesi de mümkündür. Seçici CO oksidasyonu 373-423 K arasında gerçekleşir, CO içeriğinin 10-50 ppm düzeyine indirilmesi için etkin yöntemlerden biridir (Trimm, 2005; Ruettinger, 2003). Geri kalan safsızlıklar için ise PSA kullanılır, PSA ile %99.99 saflıkta H₂ elde etmek mümkündür (Balthasar, 1984).

2.3.3. Metanol Sentezi

Metanol sentezi için sentez gazı içerisindeki H₂/CO oranı 2,5 civarında olmalıdır. Bu durumun sağlanması için yakıt işlemcisi girişindeki H/C oranı yaklaşık 2,0 olmalıdır; doğal gaz veya hafif hidrokarbonlar için bu oran oldukça zor olduğu için karbon dioksit veya atık gaz yeniden yakıt işlemcisi girişine verilir. Yakıt işlemcisi girişindeki karbon derişiminin yüksek olması ise karbon birikimi ve katalizörde etkinlik kaybına yol açmaktadır.

2.3.4. Okso Sentezi

Okso sentezi alkenlerden aldehitlerin üretilmesinde önemli bir endüstriyel süreçtir. Okso sentezi için sentez gazı içerisindeki H₂/CO oranı 1,0 civarında olmalıdır. Bu oranın tutturulması için çıkıştaki karbon dioksitin tamamının yeniden girişe verilmesi yeterli gelmez, dolayısıyla ya dışarıdan CO₂ beslenir ya da hidrojenin bir kısmı atılır (Goff and Wang, 1987).

2.3.5. Karbon Monoksit Sentezi

Karbon monoksit üretiminde, yakıt işlemcisi çıkışını krayojen (cryogenic) CO ayrıştırma süreci izler, süreç iki ana basamaktan oluşur; ilki sıvılaştırma işlemidir, bu aşamada karbon dioksit ayrıştırılır. İkinci aşamada metan safsızlıkları giderilir.

3. YAKIT İŞLEMCİLERİ VE LİTERATÜR ÇALIŞMASI

3.1. Geleneksel Yakıt İşlemcileri ve Kısıtlamaları

Hidrokarbonlardan reforming yoluyla yapay gazlar elde edilmesi için kurulan reaktörler yakıt işlemcisi olarak tanımlanmaktadır. Metan ve diğer hidrokarbon yakıtlardan hidrojen elde edilmesi için kullanılan üç temel termo-kimyasal reforming tekniği kullanılmaktadır. Bu reaksiyonlar sırasıyla; buhar reformingi (SR), kısmi oksidasyon (POX) ve ototermal reforming (ATR) olarak adlandırılır. SR endüstriyel çapta en çok kullanılan metottur. Birçok yakıt işlemcisi buhar reforming için tasarlanmaktadır. Buhar reforming reaksiyonları, fırın içerisine yerleştirilmiş yüksek metal alaşımlı tüplerde gerçekleştirilmektedir. Ototermal yakıt işlemcileri ise endotermik buhar reformingi için gerekli ısıyı oksidasyon reaksiyonları ile karşılamasından dolayı herhangi bir ısı değiştiricisine ihtiyaç yoktur. Ototermal reforming ve kısmi oksidasyona dayalı yakıt işlemcileri kompakt bir tasarıma sahiptir. Tipik bir yakıt işlemcisi 40 ile 400 arası tüp içermektedir. Fırın tipine ve uygulama alanına göre değişiklik gösterse de, genellikle 6 ila 12 metre uzunluğunda tüpler kullanılmaktadır. Tüpler, HK.40 (Cr %25, Ni %20, Co %4) ve IN519 (Cr %24, Ni %24, Nb %1,5, Co %3) gibi pahalı nikel krom alaşımlı çeliklerden yapılmaktadır. Tüplerin iç çapı 70 – 160 mm arasında olup, duvar kalınlığı 10 – 20 mm arasında değişmektedir (Rostrup-Nielsen,1984).

Buhar reformingine dayalı yakıt işlemcileri için, günümüzde sıklıkla kullanılan 4 tip fırın vardır, bunlar; radyant duvar, teras duvar, aşağı ateşlemeli ve yukarı ateşlemelidir. Yukarı ateşlemeli fırınlar, yüksek kapasite, düşük maliyet ve daha az yer ihtiyacı nedeniyle pazarı elinde tutmaktadır. Yanıcı gaz genellikle yukarıdan ateşlenmekte, aşağı kısımdan alınmaktadır. Isının çoğu radyasyonla iletilmektedir (McKetta, 1997). Yakıcılar fırının alt kısmına da yerleştirilebilir. Farklı ateşleme pozisyonları, yakıt işlemcisinde farklı sıcaklık profilleri yaratmaktadır. Ototermal reforming ve kısmi oksidasyon metotları yanma reaksiyonları içermektedir. Yanma reaksiyonları son derece hızlı ve ekzotermiktir. Bu durum yakıt işlemcisi üzerinde

(termal eğim ve sıcak nokta) sıcaklık farkı oluşturmakta, sıcak yerel bölgeler oluşturmaktadır. Yakıt işlemcilerinde kullanılan reforming tüplerinin çalışma ömrünün uzun olması, termal kararlılığına bağlıdır. Bu nedenle pahalı malzemeler kullanılmaktadır. Yüksek alaşımlı reforming tüpleri, yakıt işlemcisi maliyetinin önemli bir kısmını oluşturmaktadır.

3.1.1. Partikül İçi İletim Kısıtlamaları

Reforming reaksiyonlarının hızları kütle transferi ile karşılaştırıldığında son derece hızlıdır. Gazın katalizör içerisindeki gözeneklerden difüzyon hızı reforming sürecini sınırlandıran faktörlerdendir. Partikül içi difüzyon direncinin yüksek olması, düşük katalizör etkinlik katsayısı (10^{-3} , 10^{-2}) getirmektedir (de Deken et al., 1982; Soliman et al., 1988). İki çalışma da aktivitenin dış yüzey alanı ile doğru orantılı olduğunu, katalizör yüzey alanının en az %95'inden yarar sağlanmadığını göstermektedir. Katalizör partiküllerinin küçültülerek kullanılması ise yüksek basınç düşümüne neden olmaktadır. Basınç düşümü ile partikül içi kütle iletimi, partikül boyutunun alt ve üst limitlerini belirlemektedir.

3.1.2. Isı İletim Kısıtlamaları

Yakıt işlemcisinin türüne göre ısı iletimiyle ilgili sorunlar değişiklik göstermektedir. Buhar reformingi söz konusu olduğunda, endotermik reaksiyonların gerçekleşmesi ve reaktör sıcaklığının artırılması için ısı gerekmektedir. Isı doğal gaz veya fosil yakıtların yakılması ile sağlanmaktadır. Isı transferinin neredeyse tamamı radyasyonla olmaktadır (>%95). Yanmadan elde edilen ısıнын yaklaşık %50 si reformer duvarından iletilerek endotermik reaksiyonların gerçekleşmesi sırasında emilmektedir. Bu durum reformer tüplerinin yüksek sıcaklıklarda ve çok yüksek sıcaklık ve basınç farkında çalışmasını gerektirmektedir. Isı transferi dayanılabilecek maksimum ısı akısı ile kısıtlanmaktadır. Buhar reformingine dayalı modern yakıt işlemcilerinin maruz kaldığı ortalama ısı akısı 70 kW/m^2 civarındadır (Dybkjaer, 1995; Olivieri and Veglio, 2008). Yalnız maksimum ısı akısı ve yerel yüksek sıcaklık noktaları yakıt işlemcisi için daha kritik bir öneme sahiptir. Duvar yüzeyindeki

maksimum sıcaklıkta oluşacak olası ufak değişimler reformer tüplerinin ömrünü ciddi şekilde azaltmaktadır. Benzer ısı iletim sorunları ototermal reforming ve kısmi oksidasyon metotlarında da görülmektedir. Kısmi oksidasyon sırasında oluşan seçici olmayan yanma reaksiyonları son derece ekzotermik olmasından dolayı katalizör sıcaklığının artmasına sebep olmaktadır. Bu ise katalitik malzemenin kararlılığını bozan bir etkidir (de Smet et al., 1999). Ototermal reaksiyonlara dayalı yakıt işlemcilerinde ekzotermik ve endotermik reaksiyonların bir arada oluşu nedeniyle yerel sıcaklık farklılıkları fazladır. Ototermal reaksiyonların yön verdiği adyabatik yakıt işlemcilerinde termal eğimin fazla olması, malzeme seçimini zorlaştırmaktadır. Sıcaklığın artması her ne kadar kinetik reaksiyonlar üzerinde olumlu etkide bulursa da, hem yakıt işlemcisinin hem de katalizörün ömrünü azaltmaktadır.

3.1.3. Termodinamik Denge Kısıtlaması

Reforming reaksiyonlarının hızlı gerçekleşmesi sayesinde, yeterli sürede gaz-katı teması sağlanması ile gaz karışımı termodinamik dengeye gelir, karışımı oluşturan gazlar reaksiyon hızı sıfır olacak şekilde, stokiyometrik oranlarda bulunur. Denge durumundaki karışım Gibbs serbest enerji minimizasyonu ile bulunabilir. Termodinamik denge durumu katalizör aktivitesinden bağımsızdır. Sıcaklık, basınç ve gaz besleme kompozisyonu termodinamik dengeyi belirleyen faktörlerdir. Yüksek sıcaklık, dönüşüm oranını arttırmakta, reaksiyonları hızlandırmaktadır. Yalnız çok yüksek sıcaklık ve yüksek ısı akısı reaktörde kullanılan malzemenin ve katalizörün zarar görmesine ve karbon oluşumuna neden olmaktadır, bu da yakıt işlemcisinin deformasyonuna neden olan başka bir kısıtlamadır. Çalışma basıncının dönüşüm reaksiyonlarına etkisi negatif olmakla beraber yüksek basınç aynı hacimde daha çok ürün alınmasını sağlamaktadır. Yüksek çalışma basıncı aynı yatırımla daha fazla ürün alınmasını sağladığı gibi, ısı kazanımını kolaylaştırmakta ve reforming sonrası amonyak ve metanol üretim süreçlerinde maliyet düşürücü etkide bulunmaktadır. Gaz besleme kompozisyonunda buhar-karbon oranının arttırılması hidrojen üretimini arttırmaktadır. Bu oranın arttırılması birim maliyeti arttırırken, karbon oluşumunun engellenmesi için belirli bir miktar buhar mutlaka sisteme verilmelidir. Ayrıca çıkış gazının kullanım alanına göre, buhar-karbon oranı yükseltilerek yüksek karbon monoksit karbon dioksit oranı alınmak istenebilir. Çalışma sıcaklığı, çalışma basıncı

ve buhar-karbon oranı termodinamik dengenin konumunu belirleyerek, standart yakıt işlemcisiinden elde edilebilecek hidrojen kazancını belirlemektedir. Yalnız bu parametreler sadece termodinamik dengeyi değil, yakıt işlemcisinin kurulum ve işletim maliyetlerine de etki etmektedir.

3.1.4. Karbon Oluşumu

Karbon oluşumu buhar reformingine dayalı endüstriyel yakıt işlemcilerinin ana problemlerinden biridir. Hidrokarbonların buhar reformingi sırasında 673 K üzerindeki sıcaklıklar, katalizör etkinlik kaybına neden olmaktadır (Reuse et al., 2004). Karbon oluşumunu sadece katalizör etkinliğinin kaybolmasına değil ısının homojen olarak dağılmamasına ve tüplerin bozulmasına sebep olmaktadır. Ototermal reaksiyonlar için de aynı problem söz konusudur; karbon oluşumu, girişteki gaz kompozisyonu, sıcaklık, basınç ve tasarıma bağlıdır. Özellikle buhar ve hidrojen konsantrasyonları belirli limitlerin altına düştüğünde karbon oluşumu kaçınılmazdır.

Karbon oluşumu kinetik denklemler kullanılarak hesaplanabilir. Termodinamik hesaplara göre, buhar reformingine dayalı bir yakıt işlemcisinde 900 °C’de buhar-karbon oranı 1’in üstünde ise karbon oluşumu gözlenmemeli iken deney sonuçlarında karbon oluşumu gözlemlenmemesi için buhar-karbon oranının 1,3’ün üstünde olması gerektiği görülmüştür (Paloumbis and Peterson, 1982). Karbon oluşumunun yakıt işlemcisine ve performansına verdiği zararlar, buhar-karbon oranına, çalışma sıcaklığına ve basıncına belirli kısıtlamalar getirmektedir.

3.2. İyileştirme Çalışmaları ve Literatür Özeti

Geleneksel sabit yataklı yakıt işlemcilerinin sahip olduğu kısıtlamalara karşın birçok iyileştirme denemesi yapılmıştır. Denemeler iki ana başlık halinde özetlenebilir; 1- katalizör performansının arttırılması, 2- reaktör performansını arttıracak malzemelerin ya da konfigürasyonların bulunmasıdır. Denemeler sonrasında ortaya çıkan en önemli iyileştirmeler, akışkan yatak ve membran

teknolojisinden yararlanılması olmuştur. Akışkan yatak ısı ve kütle iletimi konusunda, sabit yataklı yakıt işlemcilerine göre çok daha üstündür.

3.2.1. Akışkan Yataklı Reaktörler

Akışkan yatakta reaktör içerisinde sağlanan daha iyi karışım, sıcaklığın daha iyi dağılmasını ve kontrolünü sağlamaktadır. Çift fazlı akış kavramı ve ilk akışkan reaktör modeli 1950 li yıllardan başlamaktadır. Guerrieri (1970) patent çalışmasında buhar reformingi için ilk defa akışkan yatak kullanılmasını önermiştir. Çalışmada katalizörler ısı odasında ısıtılarak yakıt işlemcisine gönderilmektedir böylece endotermik reaksiyonların ısı ihtiyacı karşılanmaya çalışılmaktadır.

Calderbank ve Toor (1971) sistemlerin etkileşimlerine göre nasıl modellenebileceğine dair çalışmışlardır. Örneğin, hızlı reaksiyonların gazların karışımı ile tanımlanması gerekirken, yavaş reaksiyon sistemlerinin basit bir CSTR gibi modellenebileceğini göstermişlerdir. Elde ettikleri analitik denklemlere dayalı modelde karışmaya yönelik farklı kabulleri de dahil etmişlerdir. Gaz değişimi, gazın etkileşmeden geçişi, kabarcık boyutu ve birleşmesinin reaktör performansını etkileyen kilit faktörler olduğunu göstermişlerdir.

Geldart (1973) 'ın farklı katı partiküllerini incelemesini referans alan Geldart ve Abrahamson (1978) akışkan yataklarda kullanılan katıları A, B, C, D şeklinde sınıflandırmışlardır.

Hario ve Wen (1977) ilk defa çift fazlı ve 3 den fazla ayarlanabilir deneysel parametrenin bulunduğu bir model önermişlerdir. Minimum akışkanlık hızının birkaç kat üstünde çalışıldığında, yoğun fazın toplam gaz akışının ufak bir kısmını etkilediğini önermişlerdir.

Reichel and Lippert (1984) akışkan yatak yakıt işlemcisini ısı boruları ile fırına bağlandığı konfigürasyonu önermişlerdir. Hermetik olarak kapatılmış borular

sodyum içermektedir. Isı borularındaki sodyum fırın bölgesinde buharlaşıp, akışkan yatakta yoğunlaşarak buhar reformingi reaksiyonları için gizli ısını vermektedir.

Grace (1986a) akışkan yatak kullanımının (sıcaklığın eşit dağılımı, yüksek ısı transferi, katı tutma kapasitesi, düşük basınç düşümü, boyutlandırma kolaylığı gibi) kilit avantajlarını ve (geri karışma, karışmadan geçme, aşınma ve karmaşıklık gibi) dezavantajlarını tanımlamıştır. Bazı popüler modellerin ana karakteristiklerine yönelik incelemeler yapılmıştır.

Grace (1986b) kaynamalı akışkan yataklarından dolaşımli akışkan yataklara kadar, boyutsuz gaz hızına bağlı olarak Geldart tipi katılar için beklenen gaz-katı kontak rejimi sunmuş, gaz-katı sistemlerinin davranışlarını gösteren genel bir harita hazırlamıştır.

Goetsch (1989) ototermal akışkan yatak reaktörde metan gazının katalitik kısmi oksidasyonu ile sentez gazı üretilmesi için tasarım önermişlerdir. Tasarımda, akışkan yatakta metan oksijen ve su buharı ile nikel katalizörlü ortamda reaksiyona girmektedir. Reaksiyonun ardından sıcaklık çok hızlı bir şekilde düşürülerek, reaksiyonların geriye dönmesi ve karbon oluşumu engellenmektedir. Böylece düşük buhar/karbon oranlarında çalışılması mümkündür.

Kunii & Levenspiel (1997) dolaşımli akışkan yataklar için Grace (1986b) 'in hazırladığı gaz-katı kontak modelini geliştirerek, türbülant, hızlı akışkan ve pünomatik transport gaz-katı kontak rejimleri için boyutsuz gaz hızına bağlı genel bir harita sunmuşlardır.

Ho (2003) reaktör modellerini, deneysel araştırmalarla beraber genel bir gözden geçirmeye tabi tutmuş ve reaktör modellerini (homojene yakın, çift fazlı ve çoklu-alan gibi) sınıflandırmıştır. Çalışmada bütün durumlara uygulanabilecek bir modelin olmadığı gösterilmiştir.

Mahecha-Botero (2009) farklı geometrilerde (düşük yoğunluk fazı, yüksek yoğunluk fazı, fırımbord ve membran bölgesi gibi) çoklu fazları ve bölgeleri kapsayan homojene yakın bir model geliştirmiştir. Ayrıca kabul gören akışkan yatak modellerini analiz etmiştir.

Isı transferinin önemli olduğu durumlarda, sıcaklığın eş dağılımı ve kontrolü isteniyorsa akışkan yatak kullanılır. Akışkan katı katalizör partikülleri yatak içerisinde ısının taşınmasını ve sıcaklığın düzgün dağılmasını sağlamaktadır. Akışkan yatakta katalitik yanma homojen yanma ile karşılaştırıldığında çeşitli üstünlüklere sahiptir. Katalizör yüzeyindeki heterojen parlama sıcaklığı homojen parlama sıcaklığından çok daha düşüktür. Dolayısıyla yanma daha düşük sıcaklıkta gerçekleştirilir. Yüzeyin tutuşma limiti çok daha geniştir. Akışkan yatakta yanma geleneksel homojen tutuşma limitlerinden çok daha alt seviyelerde gerçekleşir. Böylece akışkan yatakta kullanılan malzemenin limitleri genişlemekte, ucuz metal alaşımların kullanılabilirliği artmaktadır. Ayrıca akışkan yatak yakıt işlemcileri sabit yatak ile aynı koşullarda çalıştığında bile daha az karbon oluşumu gözlenir. Katı parçacıkların hareketi sirkülasyon sağlayarak, karbon kaplanmış katalizörü oksijen zengin alanlara taşıyarak karbon oluşumunu kısıtlar. Akışkan yataklı reaktörlerde sürekli veya periyodik olarak katalizörler yenilenebilir.

3.2.2. Membran Reaktörler

Membran iki faz arasındaki seçici geçirgen tabakadır. Membranlarda taşınım, membranın iki yüzeyi arasındaki konsantrasyon, sıcaklık, basınç ve elektriksel potansiyel farklarından kaynaklanabilir. Böylece membranın geçirgenlik hızı kontrol edilebilir. Membranlar çoğunlukla ayırma işlemlerinde istenilen yönde kütle transferini sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Özellikle denge reaksiyonlarında, denge dönüşümünü artırmak için bir veya birden fazla reaksiyon ürününün membran vasıtasıyla ortamdan uzaklaştırılması dengenin daha yüksek dönüşüm oranlarında tekrar kurulmasını sağlar.

Buhar reforming ve ototermal reforming süreçleri tersinir reaksiyonlar içerdiğinden reaksiyonlar bir noktadan sonra denge haline gelerek, durmaktadır. Bu

termodinamik dönüşüm bariyerinin aşılması için, elde edilen hidrojenin ortamdan çekilmesi yeterlidir. Eğer bir membran vasıtası ile hidrojen sürekli olarak ortamdan çekilirse, denge daha fazla hidrojen kazancında tekrar kurulacaktır. Ayrıca membran kullanılması ile daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek hidrojen çıkışı ve dönüşüm oranı sağlanabilir (Adris et al., 1997).

Hidrojenin metalik membranlardan geçişi solüsyon-difüzyonu mekanizması ile gerçekleşir. Seçici geçirgen metal hidrojen zengin ve fakir olan iki kısmı birbirinden ayırdığında iki kısım arasındaki hidrojenin kısmi basıncı dengeye haline gelene kadar difüzyon devam eder. Difüzyon mekanizması beş adımda gerçekleşmektedir (Barrer, 1951).

1. Hidrojen moleküllerinin metal yüzeyinin hidrojen zengin olan tarafında adsorbe olur,
2. Adsorbe olan hidrojen molekülleri metal yüzeyinde atomlara ayrılır (Dissociation),
3. Hidrojen atomları konsantrasyon farkı ile metal içersinde difüz eder,
4. Difüzyon eden atomlar metal yüzeyinde hidrojen moleküllerini oluşturur (Reassocation),
5. Hidrojen molekülleri yüzeyden ayrılarak gaz fazına geçer (Desorption).

Bazı durumlarda hidrojen moleküllerinin atomlarına ayrışması ile adsorbsiyonu aynı anda gerçekleşir (direct dissociative chemisorption). Paladyum, Niyobyum ve Nikel gibi geçiş metallerinde hidrojen geçişi bu mekanizma ile gerçekleşir (LeClaire, 1983; Athayde et al., 1994). Hidrojen paladyumda hem çok kolay adsore olur, hem de paladyum latisinde hidrojen atomlarının difüzyonu çok hızlıdır. Saf paladyum oda sıcaklığında kendi hacminin 600 katı hidrojen absorbe edebilir (Partington, 1954).

Membranlar, reaktantlardan birinin, reaktör içerisine dağıtılması için de kullanılabilir. Hidrokarbonların oksidasyonları bu uygulama için en iyi örnektir. Böylece oksidasyon gibi ekzotermik reaksiyonlar ile sıcaklık kontrolü yapılabilir. Örneğin ototermal koşullar altında çalışan yakıt işlemcilerinde reaksiyonların ve çalışma sıcaklığının, membran vasıtasıyla oksidant beslenerek kontrol edilmesi mümkündür.

Membranların enerji gereksiniminin düşük ve istenilen boyutta elde edilebilir olması, daha küçük ölçekte saf hidrojen elde edilmesini de kolaylaştırmaktadır. Membranın seçici geçirgen özelliği sayesinde, reforming sırasında hidrojen ortamdan saf olarak çekilebilir. Böylelikle membran kullanımı ile hidrojen üretimi sırasında, ek maliyet getiren ve oldukça yer kaplayan saflaştırma süreçlerine olan ihtiyaç ortadan kaldırılmış olur. Herhangi bir ek sisteme ihtiyaç olmadan, aynı anda reaksiyon ve ayırma işlemleri yürütülebilir.

Bir membranın sahip olması gereken özellikler: termal kararlılık, kimyasal direnç, iyi ısı iletimi, geçirgenlik ve seçiciliktir. Membranın geçirgenliği birim membran alanından geçen gaz miktarı olarak tanımlanmaktadır. Geçirgenlik küçük olduğu zaman, membran yüzey alanının büyütülmesi veya membranın diğer tarafında geçirilen süpürücü gazın akış hızının yükseltilmesi, geçirgenliğin artırılması için kullanılmaktadır.

Metal membranlar, Pd, Pt, Ag veya bu metallerden en az birini içeren farklı alaşımlardan yapılmaktadır. Pd, Pt ve bunların alaşımları özellikle hidrojen ayırma işlemlerinde kullanılırken, Ag oksijen ayırma işlemlerinde kullanılmaktadır. Pd hidrojen geçirgenliği ve diğer gazlara karşı geçirgen olmaması nedeniyle membran çalışmalarında sıklıkla kullanılmaktadır. Pd membranların da dezavantajları vardır; örneğin, saf paladyumun sürekli hidrojen adsorpsiyon ve desorpsiyon çevrimine maruz kalması sonucunda, redaksiyon gerçekleşmektedir. Bu nedenle paladyum alaşımları saf paladyuma tercih edilmektedir. Ayrıca bazı alaşımların katalitik aktivitesi ve hidrojen geçirgenliği daha yüksektir.

Niobyum, tantal, zirkonyum ve vanadyum, paladyumdan daha iyi hidrojen geçirgenliğine sahiptir (Buxbaum and Kinney, 1996). Ayrıca bu metaller paladyumdan daha fazla dayanıklı ve ucuzdur, bu metallerin ince duvar membranları bile yeterli termal ve mekanik mukavemete sahiptir. Akı, membran kalınlığı ile ters orantılıdır. İnce duvar membran üretimi ile paladyumdan çok daha fazla hidrojen akısı elde etmek mümkündür. Yüksek sıcaklıklarda hidrojen hariç hiçbir gaz geçirmezler. Yine de hidrojen ayırma işlemlerinde kullanılmazlar. Çünkü bu metaller hidrojen gazı ayrılması için teorik olarak beklenenden daha az transfer hızına sahiptirler, yüzey gerilimleri, hidrojenin malzemeye giriş ve çıkışlarını yavaşlatır. Yüzey gerilimi ve sıkı oksit ince tabaka varlığı hidrojen adsorpsiyonunu engellemektedir. Metallerin yüzey direncini azaltmak için çeşitli teknikler mevcuttur. Bu metallerin yüzeyi paladyum kaplanarak, başka bir deyişle kompozit membran kullanarak, yüzeydeki hidrojen ayrışma ve birleşme reaksiyonları katalizlenebilir ve hidrojen atomu adsorpsiyonunda transfer engelini azaltır. Eğer yüzey direnci azaltılırsa, paladyum ve alaşımlarından daha yüksek geçirgenlik, daha ucuza sağlanmış olur. Çünkü niobyum, tantal ve zirkonyum ile karşılaştırıldığında daha az dayanıklı olan Paladyum'dan saf olarak membran üretildiğinde, membran kalınlığı daha fazla olmalıdır. Kalın Paladyum membranlar hem daha az geçirgen hem de ekonomik açıdan çok daha pahalıdır.

3.2.3. Akışkan Yataklı Membran Reaktörler

Akışkan yatak ile membran teknolojinin birleştirilerek kullanılması, geleneksel yöntemlerde karşılaşılan birçok kısıtlamanın aşılmasını sağlamaktadır. Akışkan yataklı reaktörlerde kütle ve ısı iletimi daha iyi gerçekleşmektedir. Akışkan yataklı reaktörler basınç düşümü ve sıcaklık farkları açısından sabit yataklı reaktörlerden daha üstündür. Ayrıca akışkan yatak içerisinde sıcaklığın düzgün dağılması, membranın kararlılığını ve ömrünü pozitif yönde etkilemektedir. Membran kullanımı sayesinde de denge reaksiyonlarında termodinamik denge bariyeri aşılarak, daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek verim elde edilebilmektedir. Bu özellikler, güvenli ve verimli reaktör uygulamalarına olanak sağlamaktadır.

Membran vasıtası ile reforming sırasında H_2 ortamdan saf olarak çekilebilir veya ortama oksidant ilave edilebilir. Akışkan yatak ve membran teknolojilerinin bir arada kullanılması ile oluşturulan, ototermal koşullarda çalışacak H_2 seçici membranlı akışkan yataklı reaktörler daha kompakt ve verimli şekilde saf H_2 elde edilmesini sağlayabilir. H_2 seçici membranlı akışkan yataklı yakıt işlemcileri ticarileşmeye başlamıştır (www.membranereactor.com). Elde edilen H_2 , yüksek saflıkta H_2 gerektiren PEM tipi yakıt hücresinin çalışması için kullanılabilir.

4. MATEMATİKSEL MODELLEME

Verimli hidrojen üretiminin sağlanması için geleneksel sabit yataklı yakıt işlemcilerini 4 alanda yenilenmesi gereklidir.

1. Yüksek ve kararlı katalizör aktivitesini sağlayacak ve partikül içi iletim kısıtlamalarının üstesinden gelecek yeni katalizörlerin geliştirilmesi,
2. Hidrojenin membran vasıtasıyla ortamdan çekilmesi ile termodinamik limitlerin aşılması,
3. Reaktör çalışma şeklinin sabit yatak yerine akışkan yatak olarak değiştirilmesi,
4. Yakıt işlemcisi tüplerinin fırın ile ısıtılması yerine oksijen veya hava beslenerek doğrudan ısıtma sağlanması.

Bu çalışmada matematiksel modelleme sırasında verimli hidrojen üretimi için akışkan yataklı membran kullanılması öngörülmüş, modelleme sırasında kullanılan denklemler ve varsayımlar geleneksel yakıt işlemcileri yerine akışkan yataklı membran reaktörlerin performansını incelemek için seçilmiştir.

Sistemin basitleştirilmesi için modelleme sırasında kullanılan varsayımlar ve kabuller aşağıda belirtilmiştir.

1. Reaktördeki gazlar ideal gaz kanununa uyacak şekilde kabul edilmiştir.
2. Sistemdeki gaz ve katı fazın hızları eşit kabul edilmiştir.
3. Reaktör içerisindeki katı fazın oranı radyal ve aksiyal yönlerde sabit olarak alınmıştır.
4. Membranların sadece hidrojen geçirdiği varsayılmıştır.
5. Yüksek kütle akısından dolayı katalizör aktivitesinin azalması ve partikül içi iletim kısıtlamaları ihmal edilebilir düzeydedir.
6. Termal radyasyon ihmal edilmiştir.
7. Viskoz ısıtma ihmal edilmiştir.

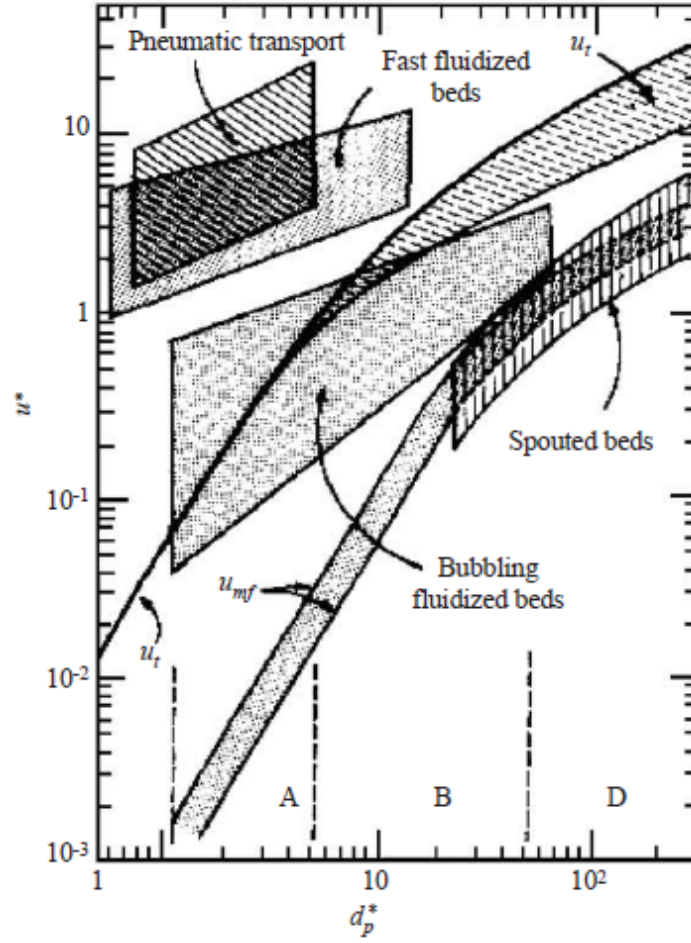
4.1. Akışkan Yatak Hidrodinamiği

Modelleme yapılmadan önce gaz-katı kontak rejiminin, kabarcıklı akışkan yatak, türbülans akışkan yatak, hızlı akışkan yatak veya pünomatik transport gibi rejimlerden hangisi olduğu tanımlanmalıdır. Gaz katı kontak rejiminin bulunması için boyutsuz partikül çapı ve gaz hızı hesaplanır;

$$d_p^* = d_p \left[\frac{\rho_g (\rho_c - \rho_g) g}{\mu^2} \right]^{1/3} \quad (4.1)$$

$$u^* = u_t \left[\frac{\rho_g^2}{(\rho_c - \rho_g) g \mu} \right]^{1/3} \quad (4.2)$$

Akışkan yatak rejimlerinin boyutsuz gaz hızı ve partikül çapına göre haritası Şekil 4.1 'de gösterilmiştir (Kunii and Levenspiel, 1997).



Şekil 4.1 Akışkan yatakta gaz-katı kontak rejimleri

4.1.1. Minimum akışkanlık hızı

Eğer katı partiküller düşey silindirik bir kap içine konulur ve silindirik kaptan katı partiküllerden daha düşük yoğunlukta bir akışkan geçirilerek, partiküllerin yukarı doğru hareketi sağlanırsa, katı partiküllerin akışkanlaşmaya başladığı gözlenir. Bu durum basınç düşümünün katı partiküllerin ağırlığını geçtiğini; diğer bir deyişle, gaz hızının, minimum akışkanlık hızını geçtiğini gösterir (Kunii and Levenspiel, 1997):

$$\frac{150(1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3} u_{mf}^* + \frac{1.75}{\varepsilon_{mf}^3} (u_{mf}^*)^2 d_p^* = (d_p^*)^2 \quad (4.3)$$

Minimum akışkanlık hızının altında, reaktör sabit yatak gibi davranmaktadır, bu hız geçildiğinde ise katı faz akışkan gibi hareket etmeye başlar, reaktör genişler ve partiküller genişlemiş karışım içinde dağılırlar (Gelperin and Einstein, 1971). Akışkan yatak rejimleri minimum akışkanlık hızının üstünde tanımlanır.

4.1.2. Terminal hız

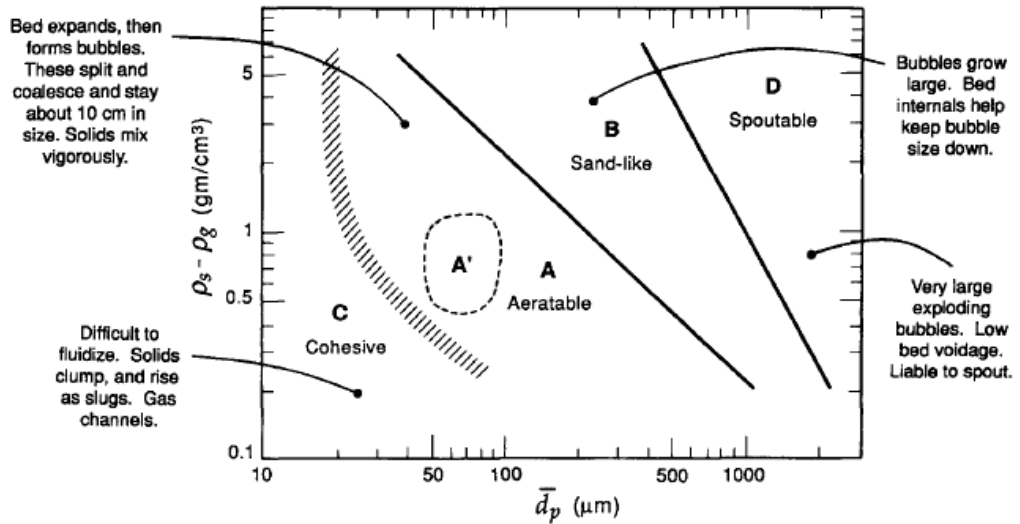
Kabarcıklı akışkan yataklar minimum akışkanlık hızının hemen üzerinde çalışır. Akış hızı arttıkça gaz, katı partiküllere daha fazla kuvvet uygular ve yatak içerisinde su kaynamasına benzer bir durum görülür, hava kabarcıkları oluşur. Sirkülasyonlu akışkan yatak rejimleri, terminal hıza ulaşılmasıyla başlar. Akışkan yatak içerisinde gaz hızı, aşağıda verilen terminal hızını geçtiği zaman katı partiküller yukarı doğru taşınarak, yatağı terk eder (Haider and Levenspiel, 1989):

$$u_t^* = \left[\frac{18}{(d_p^*)^2} + \frac{0.591}{(d_p^*)^{1/2}} \right]^{-1} \quad (4.4)$$

$$u_t^* = \left[\frac{18}{(d_p^*)^2} + \frac{2.335 - 1.744\phi_s}{(d_p^*)^{1/2}} \right]^{-1} \quad (4.5)$$

4.1.3. Partikül davranışları

Yapılan birçok deney sonrasında akışkanlaşabilen partiküller Şekil 4.1 de görüldüğü gibi A,B,C ve D olmak üzere 4 grup olarak sınıflandırılmıştır (Geldart, 1973; Geldart and Abrahamson, 1978; Kunii and Levenspiel, 1997). Son derece iyi bir yapıya sahip olan 20-30 mikron arasındaki partiküller C tipi olarak sınıflandırılır. Partiküller arası kuvvet, partikülleri etkileyen yerçekimi kuvveti ile aynı mertebededir. Bu partikülleri akışkanlaştırmak zordur. Akışkanlaştırılmaya çalışıldığında kanallama gözlenir. Akışkanlaştırma işlemi için karıştırma etkisi verebilecek dış kuvvete ihtiyaç vardır. A tipi partiküller 20-100 mikron arasındadır. Bu partiküller rahat akışkanlaşır. Yalnız minimum akışkanlık hızı geçildiğinde, kabarcıklar görülmeden önce, yatak ciddi oranda genişler. B tipi partiküller 40-500 mikron arasındadır. Bunlar rahat akışkanlaşır ve minimum akışkanlık hızı geçilir geçilmez kabarcıklar görülür. Akışkan yatak reaktörlerin çoğu B tipi partiküller ile çalışır. Akışkan yataklı reaktörlerde kullanılan 600 mikrondan büyük partiküller D tipidir. Akışkanlaştırmak için daha fazla hız gerektirir. Genellikle kabarcıklı akışkan yataklı reaktörlerde D tipi partiküller kullanılır.



Şekil 4.2 Akışkan yatakta kullanılan partiküllerin Geldart sınıflandırılması

4.2. Yakıt İşlemcisinin Modellenmesi

Yakıt işlemcisi silindir şeklinde, 2 boyutlu olarak modellenmiştir. Yakıt işlemcisinin çalışma prensibine göre belirlenen gaz karışımı ısıtılarak ve karıştırılarak, reaktör girişine verilmektedir. Gaz karışımı, katalizör aktif alana girmeden önce, tam gelişmiş tapa akış veya eş hız dağılımı yakalanır. Yakıt işlemcisi içerisine giren gaz, katalizör etkisiyle, hidrojen vermek üzere tepkimeye girer. Modelin basitleştirilmesi için reaktör girişindeki gaz akışı ve gazın özellikleri aynı kabul edilmiştir.

Gaz fazında kütle ve enerji balansları;

$$\varepsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \right) - u \frac{\partial C_i}{\partial z} + h_{D_i} S_c (C_{si} - C_i) \quad (4.6)$$

$$\varepsilon \rho_g c_{pg} \frac{\partial T_g}{\partial t} = -u \rho_g c_{pg} \frac{\partial T_g}{\partial z} + S_h h_{pg} (T - T_g) \quad (4.7)$$

Katı fazda kütle ve enerji balansları;

$$\rho_c r_i \frac{M}{\rho_g} = h_{D_i} S_{cat} (C_{si} - C_i) \quad (4.8)$$

$$\rho_b c_{pb} \frac{\partial T}{\partial t} = k_{pp} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + S_h h_{pg} (T_g - T) + \rho_c \sum_{j=1}^4 -\Delta H_j \eta_j R_j \quad (4.9)$$

Denklemlerde i gazın türünü; j reaksiyon indeksi; ρ_g , ρ_c ve ρ_b (kg/m^3) sırasıyla gaz, katalizör ve yatağının yoğunlukları; c_{pg} ve c_{pb} (J/kg K) sırasıyla gaz ve katalizör yatağın özgül ısıları; ε katalizör yatağı gözenek fraksiyonu; h_{D_i} (m/s) i gaz bileşeninin kütle transfer katsayısı; h ($\text{W/m}^2\text{K}$) ısı transfer katsayısı; T ve T_g (K) sırasıyla katı ve gaz fazın sıcaklıkları; C_{si} ve C_i sırasıyla katalizör yüzeyinde ve gaz

fazdaki gaz türlerinin mol fraksiyonu; r ve z (m) silindirik koordinatları; S_h (m^2/m^3) katalizör yatak hacmi başına düşen ısı transfer alanı; H_j (J/mol) j reaksiyon ısısı; u (m/s) gaz hızıdır.

Momentumun korunumu, Ergun denklemi ile ifade edilmiştir:

$$\frac{\partial P}{\partial z} = -\frac{150\mu_g(1-\varepsilon_b)^2}{d_p^2\varepsilon_b^3}u - \frac{1.75(1-\varepsilon_b)\rho_g}{d_p\varepsilon_b^3}u^2 \quad (4.10)$$

Yakıt işlemcisi içerisindeki gazın yoğunluğu (ρ_g) sıcaklık ve basınca bağlı olarak ideal gaz kanunu ile değişmektedir. Ayrıca toplam akış hızındaki genleşme ve sıkışmaya bağlı değişimler ideal gaz kanunu ile ifade edilmiştir;

$$u = \frac{RT}{PA} \sum_{i=1}^N F_i \quad (4.11)$$

Gazın moleküler difüzyon katsayısını hesaplamak için Wilke metodu kullanılmıştır (Wilke, 1950). Wilke metodunda difüzyon katsayısı hesaplanırken, gaz karışımını oluşturan gazların ikili (binary) difüzyon katsayıları kullanılmaktadır:

$$D_i = (1 - y_i) / \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_c} \left(\frac{y_j}{D_{ij}} \right) \quad (4.12)$$

Burada D_i (m^2/s) i gazının moleküler difüzyon katsayısını, y_i i gazının mol oranını göstermektedir. D_{ij} i ve j gazlarından oluşan ikili sistemler için gaz difüzyon katsayısıdır, Slattery ve Bird metodu ile hesaplanır (Slattery, 1955; Slattery and Bird, 1958):

$$D_{ij} = \frac{0,01498 T^{1,81} \left[\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right]^{0,5}}{P (T_{ci} T_{cj})^{0,1405} (V_{ci}^{0,4} + V_{cj}^{0,4})^2} \quad (4.13)$$

4.2.1. Sınır Şartları ve Başlangıç Koşulları

Başlangıç koşulu,

$$t = 0 \quad T = T_0; C_s = C_{s0}; \quad (4.14)$$

Reaktörün giriş yüzeyinde sınır şartları,

$$z = 0 \quad T_g = T_g^{in}; C_i = C_i^{in}; P = P^{in}; u^{in} = \frac{RT^{in}}{P^{in} A} \sum_{i=1}^N F_i^{in} \quad (4.15)$$

Reaktörün çıkış yüzeyinde sınır şartları,

$$z = L \quad \frac{\partial C_i}{\partial z} = 0; \frac{\partial T_g}{\partial z} = 0 \quad (4.16)$$

Reaktörün merkezinde sınır şartları,

$$r = 0 \quad \frac{\partial C_i}{\partial r} = 0; \frac{\partial T_g}{\partial r} = 0 \quad (4.17)$$

Reaktör merkezinde sınır şartlarının kütle ve enerji balansına uygulanışı;

$$\varepsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \left(2 \frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \right) - u \frac{\partial C_i}{\partial z} + h_{D_i} + S_c (C_{si} - C_i) \quad (4.18)$$

$$\rho_b c_{pb} \frac{\partial T}{\partial t} = k_{pp} \left(2 \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + S_h h_{pg} (T_g - T) + \rho_c \sum_{j=1}^4 -\Delta H_j \eta_j R_j \quad (4.19)$$

Reaktörün dış yüzeyinde sınır şartları,

$$r = R \quad \text{Hidrojen hariç tüm gazlar için; } \frac{\partial C_i}{\partial r} = 0 \quad (4.20)$$

$$r = R \quad \text{Hidrojen gazı için; } D_{h_2} \frac{\partial C_{h_2}}{\partial r} = J_{H_2} \quad (4.21)$$

Yakıt işlemcisi ile kullanım için yoğun paladyum membran seçilmiştir, membran geçirgenliği sıcaklığa göre değişmektedir. Bu çalışmada membranın sadece H_2 geçirgen olduğu varsayılmıştır. Yoğun Pd membranlar için geçirgenlik (Shu et al., 1994);

$$J_{H_2} = -\frac{7,21 \cdot 10^{-2}}{\delta_{H_2}} \exp\left(\frac{-15700}{RT}\right) \times \left(\sqrt{\rho_{H_2,r}} - \sqrt{\rho_{H_2,p}}\right) \frac{mol}{m^2 h} \quad (4.22)$$

4.2.2. Isı ve Kütle Transfer Katsayıları

Gazın öz ısısı, termal iletkenliği ve moleküler difüzyon katsayıları gaz karışımı ve besleme sıcaklığına bağlı olarak önceden hesaplanarak programa dışarıdan girilmektedir. Çözümün basitleştirilmesi için, ısı ve kütle transfer katsayıları reaktör içerisindeki gazlar için ayrı ayrı değil, gaz karışımı için mol fraksiyonlarına göre hesaplanmaktadır.

$$D = \sum_{i=1}^N D_i y_i \quad (4.23)$$

4.2.2.1. Homojen Bir Gaz-Partikül Sistemi için Kütle Transfer Katsayısı

Kütle transfer katsayısı Jung–La Nauze’s denklemini ile hesaplanmaktadır (Jung and La Nauze, 1982);

$$Sh = 2\varepsilon + 0.69 \left(\frac{u_s d_p \rho_g}{\varepsilon \mu_g} \right)^{1/2} Sc^{1/3} \quad (4.24)$$

Sh, Sherwood ve Sc, Schmidt boyutsuz katsayılarını göstermektedir;

$$Sh = \frac{h_D d_p}{D} \quad (4.25)$$

$$Sc = \frac{\mu_g}{\rho_g D} \quad (4.26)$$

Sherwood ve Schmidt boyutsuz sayıları yerine konularak kütle transfer katsayısı hesaplanır;

$$h_D = 2\varepsilon_c \frac{D}{d_p} + 0.69 \frac{D}{d_p} \left(\frac{u_s d_p \rho_g}{\varepsilon \mu_g} \right)^{1/2} \left(\frac{c_{pg} \mu_g}{k_g} \right)^{1/3} \quad (4.27)$$

4.2.2.2. Homojen Bir Gaz-Partikül Sistemi için Isı Transfer Katsayısı

Rowe ve arkadaşları (1965) ısı ve kütle transferi analojisinden yola çıkarak, ısı transferi için Jung–La Nauze denklemine çok benzer ısı transfer katsayısı denklemi önermiştir;

$$Nu = 2\varepsilon + 0.69 \left(\frac{u_s d_p \rho_g}{\varepsilon \mu_g} \right)^{1/2} Pr^{1/3} \quad (4.28)$$

Burada Nu, Nusselt ve Pr, Prandtl boyutsuz sayılarıdır;

$$Nu = \frac{h_{pg} d_p}{k_g} \quad (4.29)$$

$$Pr = \frac{c_{pg} \mu_g}{k_g} \quad (4.30)$$

Nusselt ve Prandtl boyutsuz sayıları yerine konularak ısı transfer katsayısı hesaplanır;

$$h_{pg} = 2\varepsilon_c \frac{k_g}{d_p} + 0.69 \frac{k_g}{d_p} \left(\frac{u_s d_p \rho_g}{\varepsilon \mu_g} \right)^{1/2} \left(\frac{c_{pg} \mu_g}{k_g} \right)^{1/3} \quad (4.31)$$

4.2.2.3. Partikülden Partiküle Isı Transfer Katsayısı

Partiküller arası ısı transferi hem partiküllerin iletkenliğine hem de aradaki gazın iletkenliğine bağlı olarak değişir;

$$k_{pp} = (1 - \varepsilon)^2 k_c + \varepsilon^2 k_g \quad (4.32)$$

Burada k_{pp} , partikülden partiküle ısı iletim katsayısını gösterirken; k_c ve k_g (W/mK) sırasıyla katalizör partiküllerinin ve gazın ısı iletim katsayısını göstermektedir.

4.2.2.4. Çevreden Reaktöre Isı Transfer Katsayısı;

Çevreden reaktöre doğru olan ısı akısı ile reaktör içerisindeki iletim ile taşınan ısı akısının eşitliğinden faydalanılarak, çevre şartlarının reaktöre etkisi hesaplanmaktadır.

$$(k_{pp} + k_g) \frac{\partial T}{\partial r} = \alpha (T - T_a) \quad (4.33)$$

Burada T_a reaktörün dışındaki çevre sıcaklığı; α yakıt işlemcisi duvarları boyunca genel ısı transfer katsayısı; k_{pp} ve k_g (W/mK) sırasıyla katalizör partikül ve gazın ısı iletim katsayısını göstermektedir. Reaktör dış yüzeyinde toplam ısı transfer katsayısı;

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{1}{h_{wi}} + \frac{b}{\lambda} + \frac{1}{h_{wo}} \quad (4.34)$$

Denklemden b yakıt işlemcisi duvarlarının kalınlığı, h_{wi} (W/m²K) iç duvardan reaktöre ısı transfer katsayısı, h_{wo} (W/m²K) duvarın dışındaki ısı transfer katsayısı, λ (W/mK) yakıt işlemcisi duvarlarının ısı iletim katsayısıdır.

Duvardan yatağa ısı transferi için üç temel metot kullanılmaktadır bunlar; tek partikül modeli, küme modeli ve sürekli film modelidir (Xie, 2001). Küme modelinde akışkan yatağın partikül yoğun ve seyreltik olmak üzere iki faz içerdiği düşünülmektedir.

$$h_{wi} = f h_c + (1 - f) h_d \quad (4.35)$$

Toplam ısı transferi, partikül paketleri tarafından kaplı duvar oranı, f , ile hesaplanmaktadır (Dutta and Basu, 2004).

$$f = 1 - \exp \left[-4300(1 - \varepsilon)^{1.39} \left(\frac{d_i}{L} \right)^{0.22} \right] \quad (4.36)$$

Küme modelinde duvardan yatağa ısı transferi modellenirken partikül yoğun fazın içerisindeki partiküllerin iletimi ve akışkanın konveksiyonu temel mekanizmayı oluşturmaktadır. Homojen bir sistemde $f=1$ olarak kabul edilmektedir. Bu çalışmada akışın homojen olduğu varsayılmış, küme modeli referans alınarak homojen bir sistem için ısı transfer katsayıları hesaplanmıştır.

Akışkan yatak içerisindeki partiküller duvar ile temas halinde bulunmazlar, aralarında mutlaka bir gaz katmanı bulunur. Bu tabaka partikül gaz kümesi ile duvar arasında direnç oluşturur. Baskakov (1964) duvara yakın partiküllerin dağılımından kaynaklanan duvar direncini, duvar ile küme arasındaki boyutsuz gaz akışlığı (δ) cinsinden hesaplamıştır.

$$R_w = h_{cw}^{-1} = \frac{\delta d_p}{k_g} \quad (4.37)$$

Mickley ve Fairbanks (1955) τ süresi boyunca duvarda bulunan ve periyodik olarak ısı transfer yüzeyinde hareket eden partikül paketleri için denklemler türetmiştir:

$$q = \Delta T \sqrt{\frac{k_{pp} c_{pc} \rho_c}{\pi \tau}} \quad (4.38)$$

$$h_{ce} = \sqrt{\frac{k_{pp} c_{pc} \rho_c}{\pi \tau}} \quad (4.39)$$

Partikül kümelerinin duvarda bulunma zamanı, partikül paketlerinin hızı (u_c) ve yatağın uzunluğu (L) cinsinden hesaplanabilir (Noymer and Glikcsmann, 2000; Wu et al., 1989):

$$\tau = \frac{L}{u} = \frac{0.75 \sqrt{\frac{\rho_c}{\rho_g}} g d_p}{0.0178 \rho_c^{0.596}} \quad (4.40)$$

Gaz karışımından kaynaklanan konveksiyon mekanizması Dittus-Boelter denklemi ile ifade edilmiştir (Dittus and Boelter, 1930):

$$h_d = 0.023 \frac{k_g}{d_i} Re_D^{0.8} Pr^{0.3} \quad (4.41)$$

Homojen partikül paketlerinin ısı transferi, kontak direnci, zamana bağlı partikül iletimi ve gaz konveksiyon mekanizmaları ile tanımlanmaktadır:

$$h_{wi} = f \left[\frac{1}{h_{cw}} + \frac{1}{h_{ce}} \right]^{-1} + (1 - f) h_d \quad (4.42)$$

$$h_{wi} = f \left[\frac{\delta d_p}{k_g} + \sqrt{\frac{\pi \tau}{k_{pp} c_{pp} p_p (1 - \varepsilon)}} \right]^{-1} + (1 - f) 0.023 \frac{k_g}{d_i} Re_D^{0.8} Pr^{0.3} \quad (4.43)$$

Reaktör duvarının dış kesimlerindeki ısı transfer katsayıları (Hoang and Chan, 2004);

$$h_{w0} = \frac{k_a}{d_0} \left(0.6 + \frac{0.387 Ra^{1/6}}{[1 + (0.559/Pr)^{9/16}]^{8/27}} \right)^2 \quad (4.44)$$

Gaz karışımının dinamik viskozitesi, Rayleigh number;

$$Ra = \frac{d_0^3 g \beta (T_{w0} - T_a)}{v_a^2} Pr \quad (4.45)$$

Isı transfer katsayılarının hesaplanmasında kullanılan denklemlerde, μ_g (kg/ms) gaz karışımının dinamik viskozitesi, u_z (m/s) z-yönündeki gaz hızı, d_i ve d_0 reformerin iç ve dış çapı, T_{w0} ve T_a (K) dış duvarların ve çevre sıcaklığı, g (m/s²) yerçekimsel ivmelenme, k_a çevre havanın ısı iletim katsayısı, v_a çevre havanın kinetik viskozitesi, β çevre havanın termal genleşme katsayısıdır.

4.2.3. Etkin Dağılım Katsayısı

Gaz dağılım katsayıları izleyici metodu (tracer) ile çıkarılmakta, katsayılar izleyicilerin radyal ve aksiyal profili zamana bağlı iki boyutlu dağılım denkleminde uydurularak bulunmaktadır. Eğer aksiyal dağılım katsayısı radyal dağılım katsayısından çok küçükse ihmal edilmektedir (van Zoonen, 1962; Yang et al., 1983; Gayan et al., 1997; Namkung and Kim, 2000). Kütle korunum denklemi etkin dağılım katsayıları kullanılarak aşağıdaki gibi yazılır:

$$\varepsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} = D_{gr} \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + D_{ga} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - u \frac{\partial C_i}{\partial z} \quad (4.46)$$

Radyal dağılım katsayısı, düşük partikül yoğunluğunda partikül sirkülasyon akısı arttıkça türbülansın bastırılması ile azalmakta (van Zoonen, 1962; Adams, 1988; Zheng et al., 1992; Koenigsdorff and Werther, 1995), partikül akısının daha fazla artmasıyla da aşağı akışın artması sonucu artmaktadır (Zheng et al. 1992; Win et al., 1994).

Zheng et al. (1992) B grubu partiküller için partikül yoğunluğu arttıkça radyal dağılım katsayısının da arttığını bulmuştur. Mastellone ve Arena (1999) A grubu partiküllerle yaptığı çalışmada ise partikül yoğunluğu arttıkça radyal dağılım katsayısının azaldığını göstermiştir. Radyal dağılım katsayısı ile ilgili korelasyonlar Tablo 4.1'de verilmiştir (Yang W.C., 2003).

Tablo 4.1 Radyal dağılım katsayısı korelasyonları

van Zoonen (1962)	$Pe_{gr} = \frac{ud_i}{D_{gr}} = 500 \sim 1000$
Yang et al. (1983)	$D_{gr} = 43.5 \frac{u_g}{[(u_g/\varepsilon) - (G_s/p_p[1 - \varepsilon])]} \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} + 0.7$
Werther et al. (1992)	$D_{gr} = 0.00366 D_t u_c$
Amos et al. (1993)	$Pe_{gr} = 6.46\varepsilon \left[\frac{(G_s + p_g u_g) d_i}{\mu_g} \right]^{0.297}$
Koenigsdorff and Werther (1995)	$Pe_{gr} = 150 + 56000(1 - \varepsilon)$
Gayan et al. (1997)	$D_{gr} = 1.4 \cdot 10^{-6} \left[\frac{(G_s + p_g u_g) d_i}{\mu_g} \right]^{-1.14} (G_s + 1) \left(\frac{d_p}{p_p} \right)^{-1.3} d_i^{1.85}$
Adanez et al. (1997)	$D_{gr} = 0.0002 \sim 0.0007$
Namkung and Kim (2000)	$\frac{ud_p}{D_{gr}} = 153.1 \left(\frac{d_p}{d_i} \right)^{0.96} \left(\frac{u_g}{u_g/\varepsilon - G_s/[p_p(1 - \varepsilon)]} \right)^{3.73}$

Mastellone ve Arena (1999) partikül çapı 89 μm 'den 310 μm 'ye çıkarken, radyal dağılım katsayısının azaldığını gösterirken, Gayan ve arkadaşları (1997) partikül çapı 380 μm 'den 710 μm 'ye çıkarken radyal dağılım katsayısının arttığını göstermiştir. Radyal dağılım katsayısı hesaplanmasında literatürde çok fazla korelasyona ve kabule rastlanmaktadır.

Partikül akısının (G_s) 200 $\text{kg/m}^2\text{s}$ 'den küçük olduğu durumlarda, aksiyal gaz dağılım katsayısı partikül akısı ile artmaktadır. $G_s > 200 \text{ kg/m}^2\text{s}$ olduğu durumlarda ise aksiyal gaz dağılım katsayısı partikül akısı arttıkça azalır (van Zoonen, 1962). $G_s > 50 \text{ kg/m}^2\text{s}$ ise sabit partikül akısında aksiyal gaz dağılım katsayısı gaz hızıyla beraber artarken (van Zoonen, 1962; Luo and Yang, 1990), $G_s < 50 \text{ kg/m}^2\text{s}$ için tersi gözlenmektedir (Li and Wu, 1991; Bai et al., 1992).

Literatürde, aksiyal gaz dağılım katsayısı hesaplanması için farklı korelasyonlar mevcuttur. Li and Wu (1991) partikül özelliklerinden ve gaz hızından bağımsız olarak aksiyal gaz dağılım katsayısı tanımlamıştır;

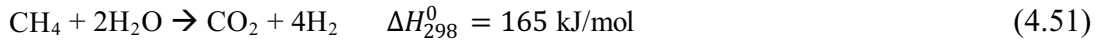
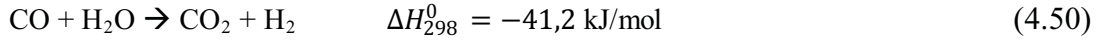
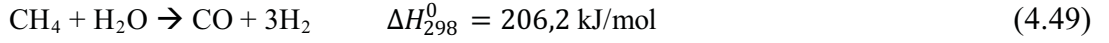
$$D_{ga} = 0.195\varepsilon^{-4.11} \quad (4.47)$$

Luo ve Yang (1990) deneyler sonucunda gaz ve partikül özelliklerine bağlı korelasyon bulmuşlardır;

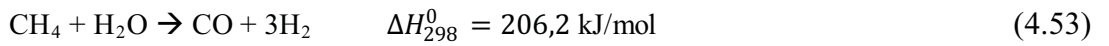
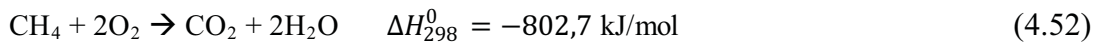
$$\frac{D_{ga} p_g}{\mu_g} = 0.11 \left(\frac{p_g u_g d_p}{\mu_g} \right)^{1.6} \left(\frac{G_s}{p_p u_t} \right)^{0.62} \left(\frac{p_p}{p_g} \right)^{1.2} \quad (4.48)$$

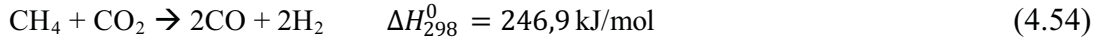
4.2.4. Reaksiyon Kinetiği

Metanın buhar reformasyonu için reaksiyonları aşağıda verilmiştir (Xu and Froment, 1989);



Metanın kısmi oksidasyonu için reaksiyonları aşağıda verilmiştir (Jin et al., 2000);





Kinetik hız denklemleri;

$$r_1 = k_1 \left(\frac{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}^{2,5}} - \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^{0,5}}{K_1} \right) / \text{DEN}^2 \quad (4.55)$$

$$r_2 = k_2 \left(\frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} - \frac{P_{\text{CO}_2}}{K_2} \right) / \text{DEN}^2 \quad (4.56)$$

$$r_3 = k_3 \left(\frac{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{H}_2}^{3,5}} - \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}^{0,5}}{K_2 K_1} \right) / \text{DEN}^2 \quad (4.57)$$

$$r_4 = k_4 P_{\text{CH}_4} P_{\text{O}_2} \quad (4.58)$$

$$r_5 = k_5 P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}} \left(1 - \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^3}{K_5 P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad (4.59)$$

$$r_6 = k_6 P_{\text{CH}_4} P_{\text{CO}_2} \left(1 - \frac{P_{\text{CO}}^2 P_{\text{H}_2}^2}{K_6 P_{\text{CH}_4} P_{\text{CO}_2}} \right) \quad (4.60)$$

$$\text{DEN} = 1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4} + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2}$$

Denklemlerde kullanılan reaksiyon katsayıları Tablo 4.2’de verilmiştir:

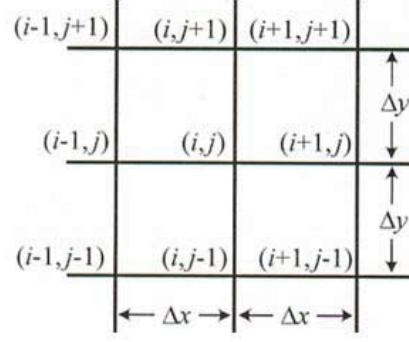
Tablo 4.2 Reaksiyon katsayıları

Reaksiyon hız sabitleri	Exponansiyel öncesi katsayılar	Aktivasyon enerjileri ve kimyasal adsorbsiyon ısıları (kJ/mol)
k_1 (kmol bar ^{0.5} /kgcat/h)	$1,17 \times 10^{15}$	240,1
k_2 (kmol bar ⁻¹ /kgcat/h)	$5,43 \times 10^5$	67,13
k_3 (kmol bar ^{0.5} /kgcat/h)	$2,83 \times 10^{14}$	243,9
k_4 (kmol kPa ² /kgcat/h)	3.96×10^7	166.0
k_5 (kmol kPa ² /kgcat/h)	1.51×10^{-1}	29.0
k_6 (kmol kPa ² /kgcat/h)	8.71×10^{-2}	23.7
K_{CH_4} (bar ⁻¹)	$6,65 \times 10^{-4}$	-38,28
K_{CO} (bar ⁻¹)	$8,23 \times 10^{-5}$	-70,65
K_{H_2O} (bar)	$1,77 \times 10^5$	88,68
K_{H_2} (bar ⁻¹)	$6,12 \times 10^{-11}$	-82,9
Reaksiyon denge sabitleri		
K_1 (bar ²)	$e^{-26830/T+30,114}$	
K_2	$e^{4400/T-4,036}$	
K_5 (kPa ²)	$e^{(-26262/T)+38.9}$	
K_6 (kPa ²)	$e^{(-30782/T)+42.97}$	

4.3. Sonlu Farklar Metodu

Sonlu farklar metodu diferansiyel denklem çözme yöntemlerinden biridir. Bu yöntemde bilinmeyen fonksiyonun türev değerleri Taylor serisinden faydalanarak diferansiyel denklemin cebirsel denkleme dönüşmesinde kullanılır. Ayırıklaştırma

yapılmadan önce, çözülmek istenen boyut, belirli sınır değerleri arasında birim uzunluğa (Δx) bölünür. Denklemin diğer boyutları için de aynı yöntem izlenir. Elde edilen cebirsel denklem çözülerek bilinmeyen fonksiyonun değerleri belli noktalarda bulunur. Nodalizasyon Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3 Nodalizasyon

Ayrıklaştırma için Şekil 4.3'te görüldüğü gibi, iki boyutta Δx ve Δy şeklinde birim uzunluklara bölünmüş bir ağ alalım. İki bağımsız değişkenli fonksiyon u ve bağımsız değişkenler x , y olsunlar. Bu fonksiyonun x_i ve y_j noktasındaki değeri $u_{i,j} = u(x_i, y_i)$ şeklinde ifade edilebilir. Taylor serisini kullanarak $u(x,y)$ fonksiyonunun başka noktalardaki değerleri,

$$u_{i+1,j} = u_{i,j} + \Delta x \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{(\Delta x)^2}{2!} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{(\Delta x)^3}{3!} \frac{\partial^3 u}{\partial x^3} + \frac{(\Delta x)^4}{4!} \frac{\partial^4 u}{\partial x^4} + R_4 \quad (4.61)$$

$$u_{i+1,j} = u_{i,j} + \Delta x \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{(\Delta x)^2}{2!} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{(\Delta x)^3}{3!} \frac{\partial^3 u}{\partial x^3} + \frac{(\Delta x)^4}{4!} \frac{\partial^4 u}{\partial x^4} + R_4 \quad (4.62)$$

$u(x,y)$ fonksiyonun (x_i, y_j) noktasında x 'e göre kısmi türevi, $\delta u / \delta x$, yukarıda verilen Denklem 4.61 ve 4.62 bağıntıları kullanılarak üç ayrı şekilde ifade edilebilir.

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{u_{i+1,j} - u_{i,j}}{\Delta x} + O(\Delta x) \quad (4.63)$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{u_{i,j} - u_{i-1,j}}{\Delta x} + O(\Delta x) \quad (4.64)$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{u_{i+1,j} - u_{i-1,j}}{2\Delta x} + O[(\Delta x)^2] \quad (4.65)$$

Bu türevlerden birincisi ileriye doğru, ikincisi geriye doğru ve üçüncüsü ise merkezi farklar formunda türev açılımını ifade eder. Benzer şekilde; $u(x,y)$ fonksiyonun (x_i, y_j) noktasında y 'ye göre kısmi türevi, $\delta u / \delta y$ aşağıda verildiği şekilde bulunur:

$$\frac{\partial u}{\partial y} = \frac{u_{i,j+1} - u_{i,j}}{\Delta y} + O(\Delta y) \quad (4.66)$$

$$\frac{\partial u}{\partial y} = \frac{u_{i,j} - u_{i,j-1}}{\Delta y} + O(\Delta y) \quad (4.67)$$

$$\frac{\partial u}{\partial y} = \frac{u_{i,j+1} - u_{i,j-1}}{2\Delta y} + O[(\Delta y)^2] \quad (4.68)$$

İkinci türevlerin ve karışık türevin gösterimleri aşağıda verilmiştir;

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{u_{i+1,j} - 2u_{i,j} + u_{i-1,j}}{(\Delta x)^2} + O[(\Delta x)^2] \quad (4.69)$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = \frac{u_{i,j+1} - 2u_{i,j} + u_{i,j-1}}{(\Delta y)^2} + O[(\Delta y)^2] \quad (4.70)$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial y \partial x} = \frac{\partial u}{\partial y} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right) = \frac{1}{2\Delta y} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_{i,j+1} - \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_{i,j-1} \right] \quad (4.71)$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial y \partial x} = \frac{u_{i+1,j+1} - u_{i-1,j+1} - u_{i+1,j-1} + u_{i-1,j-1}}{4\Delta x \Delta y} O[(\Delta x + \Delta y)^2] \quad (4.72)$$

4.4. Model Denklemlerinin çözümü

Sistemi tarif eden diferansiyel denklem setinin çözümünde ilk aşama sınır noktaları için gerekli denklemlerin elde edilmesidir. Denklem (4.6-9) setine, sınır koşulları (4.14-17, 20-21) uygulanarak sınır noktalarındaki denklemler (4.18-19) elde edilmiştir. Başlangıç değerleri yakıt işlemcisinin besleme koşullarıdır. Denklem seti başlangıç koşulu, sınır koşulları, kütle ve ısı transfer katsayıları ile kombine edilerek sonlu farklar teorisine uygun şekilde eksplisit olarak yazılmıştır. Reaktör içerisindeki kütle, enerji ve momentum (4.6-11,55-60) denklemleri eş zamanlı olarak çözülmüştür. Yakıt işlemcisinin hesaplamaları akışkan yatakta hızlı akışkan yatak rejimi için çözülmüştür.

Courant-Friedrichs-Lewy (CFL) kriteri kısmi diferansiyel denklemleri nümerik çözümünün yakınsaması için gereklidir. Bu kriter gere göre denklemin çözümü için seçilen zaman aralığı, dalğanın bir noktadan bitişik noktaya kadar ilerlemesi için gerekli zamandan az olmalıdır (Courant et. al., 1967). Denklem setinin düşük hızlarda ve hızlı reaksiyonlarda hata vermemesi için zaman aralığı, radyal ve aksiyal boyutlardaki birim aralıklardan çok daha düşük tutulmuştur. CFL kararlılık kriteri (Courant kriteri) (Kürten et. al.,2004):

$$\sqrt{\left(\frac{|u_r|\Delta t}{\Delta r}\right)^2 + \left(\frac{|u_z|\Delta t}{\Delta z}\right)^2} < 1 \quad (4.73)$$

Partikül içi iletim kısıtlamasından dolayı buhar reformingine ait reaksiyon hızları denklemlere yerleştirilmeden önce (sırasıyla 0,05-0,07-0,7) etkinlik katsayıları ile çarpılmaktadır. Bu katsayılar reaksiyon hızlarının gerçek duruma uyarlanması için ayarlanan katsayılar olarak tanımlanabilir ve katalizör çapına göre değişmektedir. Ayrıca katalizör geometrisi ile de değişmektedir. Dolayısıyla bu durum başlı başına katalizör tasarım problemi olduğundan, reaksiyonlar için etkinlik faktörü kullanılmamıştır.

5. MODEL SONUÇLARININ İNCELENMESİ

Simülasyon sırasında kullanılan reaktör parametreleri ve çalışma koşulları Tablo 5.1’de verilmiştir.

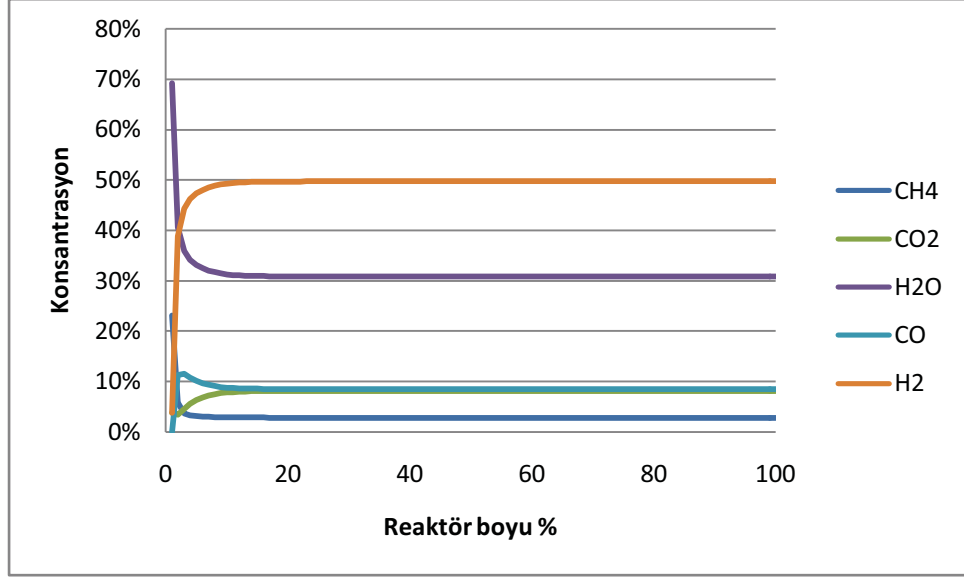
Tablo 5.1 Simülasyon parametreleri

Yakıt işlemcisi	
uzunluğu (m)	2
iç çapı (m)	0,08
dış çapı (m)	0,1
katı oranı	0,1
Katalizör	
yoğunluğu (kg/m ³)	2200
çapı (m)	0,004
Besleme	
sıcaklığı (K)	900/ 1000/ 1100
basıncı (kPa)	506,5/ 1013/ 1519,5
gaz hızı (m/s)	1,7
buhar karbon oranı (S/C, mol/mol)	4
CH ₄ (kmol/saat)	3
CO ₂ (kmol/saat)	0,5
H ₂ O (kmol/saat)	12
CO (kmol/saat)	0
H ₂ (kmol/saat)	0,5
Paladyum membran	
çapı (m)	0,0098
kalınlığı (μm)	20
sayısı	20
süpürücü gazın basıncı (kPa)	101
süpürücü gazın molar akış hızı (mol/s)	0,2

Xu ve Froment (1989) tarafından geliştirilen ve en çok kabul göre metanın buhar reforming reaksiyonlarında hidrojenin kısmi basıncı bölen olarak mevcuttur. Bu problemin aşılması için reaktör girişinde azda olsa bir miktar hidrojen beslenmektedir. Bu durum reaktör performansını az da olsa etkilemektedir.

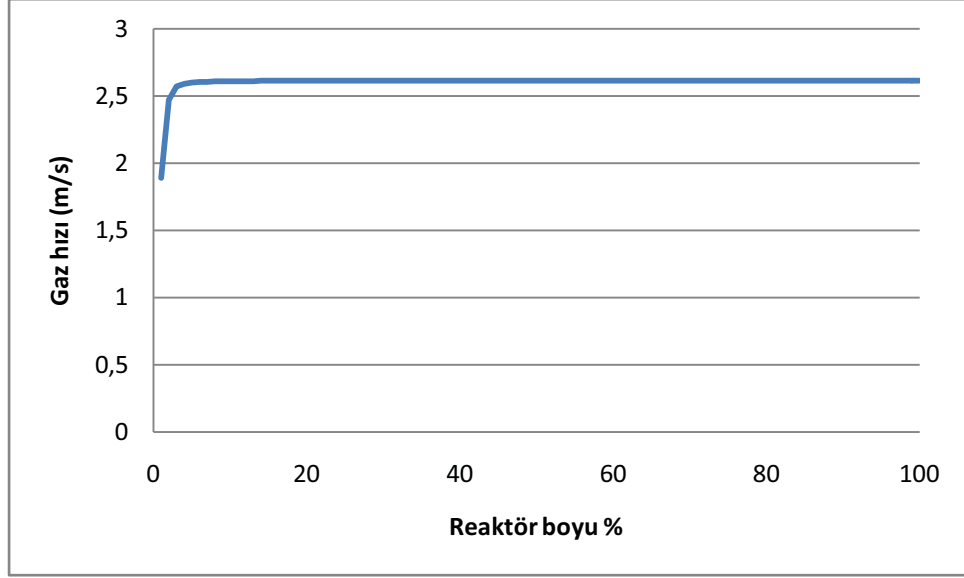
5.1. Buhar Reforminginin Tek Boyutta İncelenmesi

Buhar reformingi genellikle fırın içerisine yerleştirilen yakıt işlemcilerinde gerçekleştirilir, bu nedenle buhar reformingi, reaktör boyunca sıcaklığın sabit tutulduğu izotermal şartlar altında incelenebilir. Grafik 5.1’de izotermal şartlarda yakıt işlemcisi simülasyonundan işlemci içi konsantrasyon dağılımı görülmektedir. Yakıt işlemcisi 1000 K sıcaklığında 5 atmosfer basınç altında çalışmaktadır. Girişte verilen 1 mol metan gazına karşılık 2,82 mol hidrojen gazı alınmış, metan gazının %83’ü dönüşmüştür. Reaksiyon gaz-katı kontağının kurulması ile başlamakta, kısa sürede dengeye ulaşmaktadır. Grafik 5.1’de görülen metan ve su tüketimi buhar reforming reaksiyonlarından kaynaklanmakta, CO, CO₂ ve H₂ açığa çıkmaktadır. Karbon monoksitin oluştuktan kısa bir süre sonra azalmaya başlaması, su-gaz geçiş reaksiyonunun başladığı noktayı göstermektedir. Metan gazı reaksiyon başladıktan çok kısa bir süre içerisinde dengeye gelirken, buharın azalmaya devam etmesi ve daha geç denge haline gelmesi su-gaz geçiş reaksiyonu ile ilgilidir.



Grafik 5.1 Reaktör boyunca konsantrasyon dağılımı

Yakıt işlemcisi modelinde reaktör içerisindeki değişimin fiziksel etkileri de hesaplanmak istenmiş, bu nedenle ideal gaz kanunundan yararlanılarak, reaktör içerisindeki mol değişiminin akış hızına etkisi model içerisine yerleştirilmiştir. Grafik 5.2'de görüldüğü gibi, reaktör içerisinde yakıtın parçalanmasıyla üretilen hidrojen miktarı ile doğru orantılı olarak reaktör içerisindeki toplam mol sayısı ve gaz hızı artmaktadır. Bu durum gaz-katı temas süresini azaltmaktadır. Böylece yakıt işlemcisi içerisinde denge durumuna yaklaştıkça dönüşüm hem reaksiyon kinetiği açısından hem de fiziksel olarak azalmaktadır.

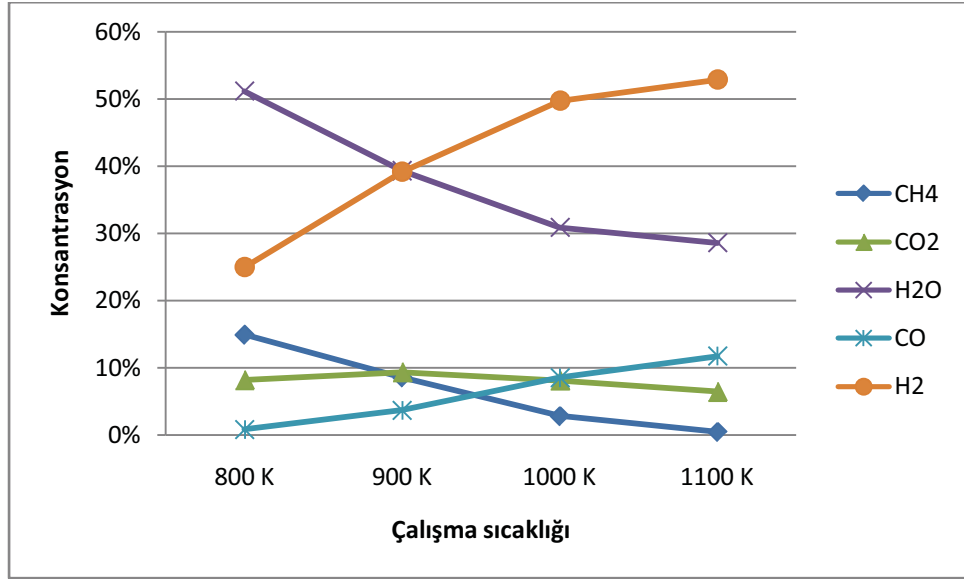


Grafik 5.2 Reaktör boyunca gaz hızı

5.1.1. Membran Reaktörde Çalışma Sıcaklığının Etkileri

5.1.1.1. İzotermal Membran Reaktör

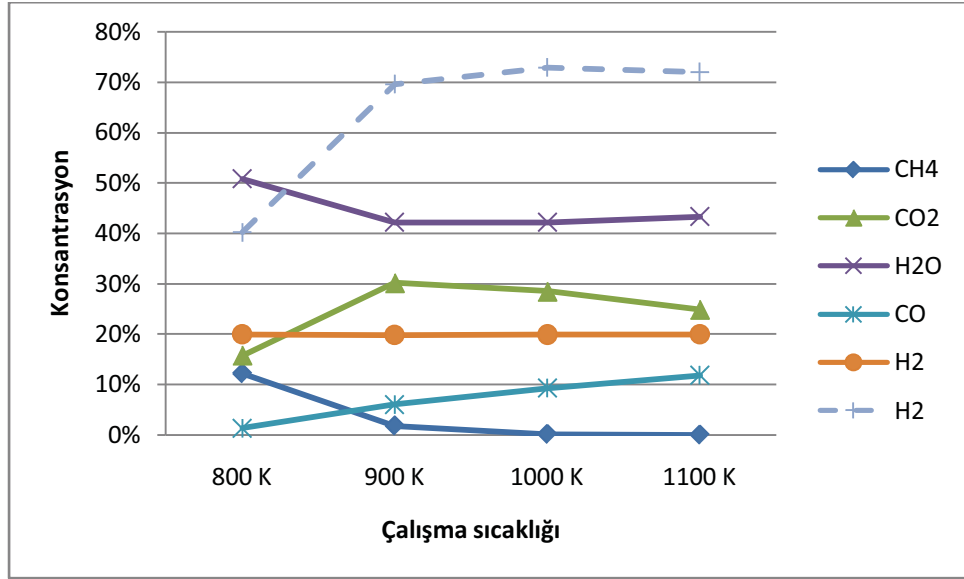
Reformingi kontrol eden reaksiyonların tersinir olması nedeniyle denge olduğu anda dönüşüm durmaktadır. Denge halini veya dengenin kurulacağı noktayı belirleyen birçok parametre mevcuttur. Çalışma sıcaklığı bu parametreler içerisinde en kritik olanıdır. Sıcaklık yükseldikçe metan dönüşümü artmakta, sistem daha fazla hidrojen kazancında dengeye gelmektedir.



Grafik 5.3 Farklı çalışma sıcaklarında gaz konsantrasyonları

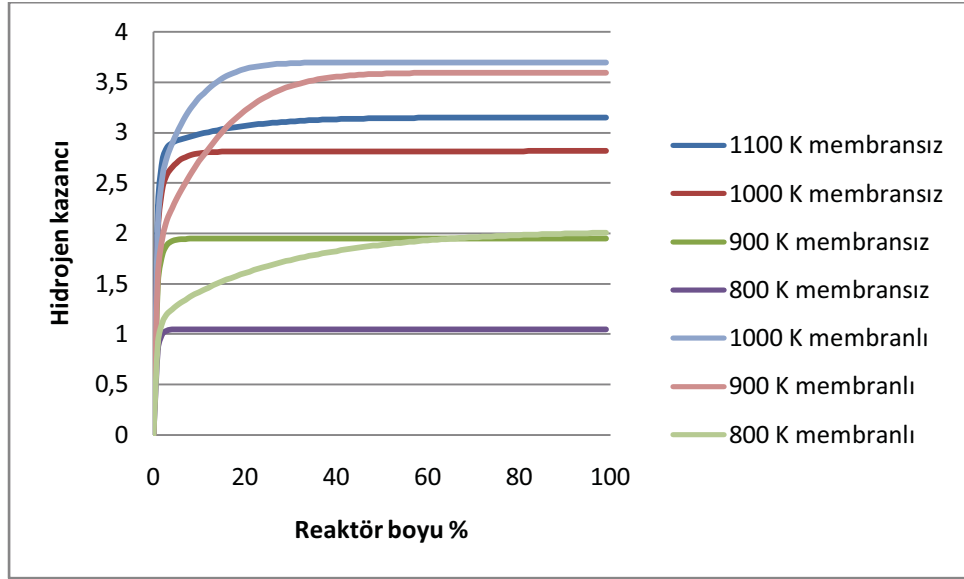
Grafik 5.3'te gösterilen izotermal şartlarda farklı çalışma sıcaklıklarındaki reaktör çıkışı incelendiğinde, hidrojen verimi sıcaklıkla artarken, 1000 K sıcaklığa ulaştıktan sonra artış azalmaya başlamıştır. Metan tüketimine bakıldığında, hidrojen üretimi için tepe noktasının 1100 K civarında olduğu görülebilir, sıcaklığın daha fazla arttırılması hidrojen kazancı sağlamayıp, reaksiyonların geri dönmesine sebep olacaktır.

Grafikte görüldüğü üzere, çalışma sıcaklığı arttıkça H_2 verimi de artmaktadır, yalnız artan sıcaklık işletme maliyetini de önemli ölçüde artırır. Ayrıca yüksek sıcaklık işletme maliyetinin yanı sıra CO seçiciliğini de arttırmaktadır. CO emisyonu arttıkça yakıt işlemcisinin mobil uygulamalarda kullanılması zorlaşmaktadır.



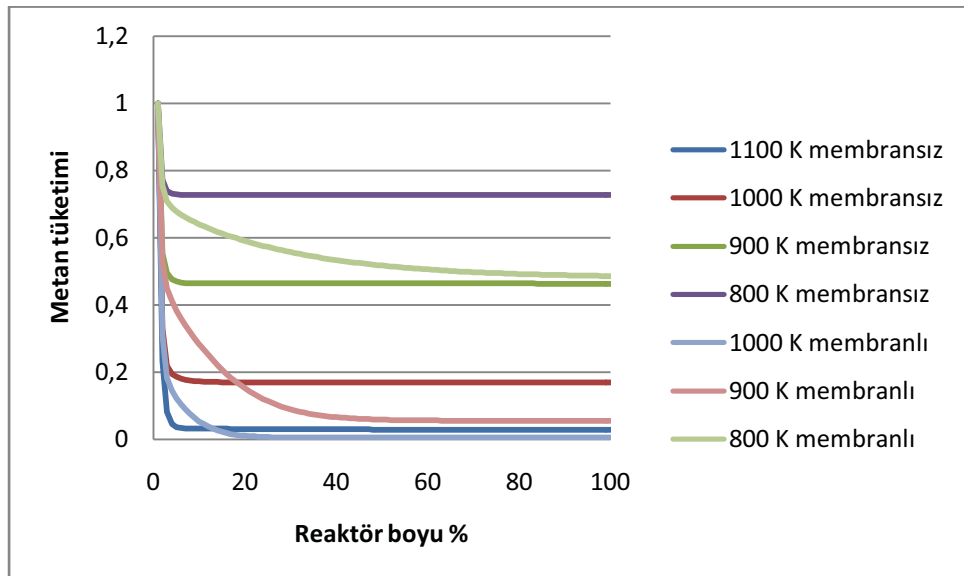
Grafik 5.4 Membran reaktörde sıcaklığa bağlı gaz konsantrasyonları

Grafik 5.4'te membran reaktörün çıkışındaki gaz karışımı verilmiş, membranın iki tarafında üretilen gazın toplamı kesikli çizgilerle gösterilmiştir. 900 K'den itibaren metan gazının tamamına yakın bir kısmının tükendiği gözükmemektedir. Aynı metan dönüşüm oranı membransız reaktörde 1100 K'de gözlenmektedir. Seçici geçirgen membranların kullanılması, termodinamik dengenin aşılarak, daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek hidrojen verimi alınmasını sağlamıştır.



Grafik 5.5 Reaktör boyunca hidrojen kazancı

Grafik 5.5'te gösterilen hidrojen kazancı girişteki metan başına çıkışta alınan hidrojen konsantrasyonu olarak verilmiştir. Membran kullanılması ile 900 K de elde edilen hidrojen kazancının membran kullanılmadan 1100 K sıcaklığında elde edilen dönüşümden çok daha yüksek olduğu görülmektedir.



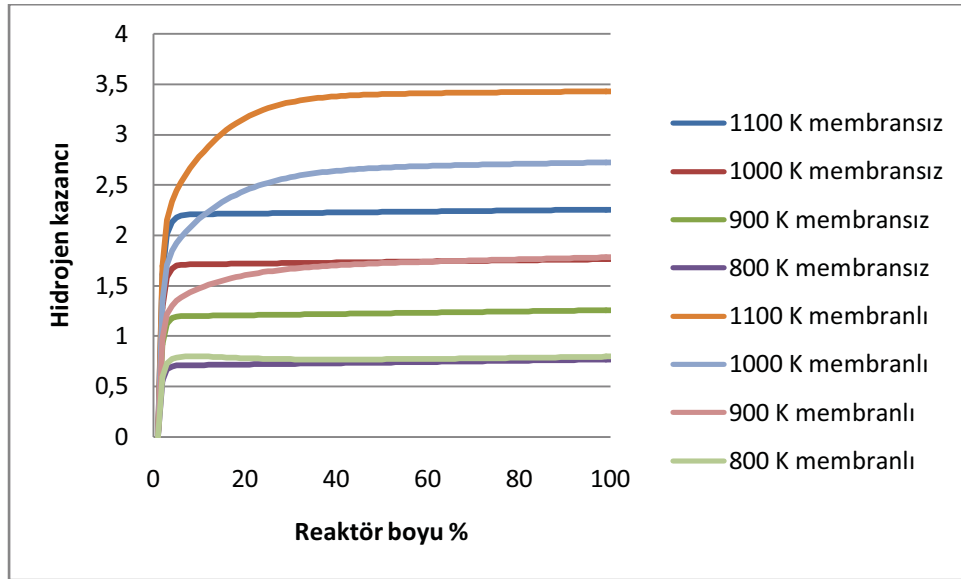
Grafik 5.6 Reaktör boyunca metan tüketimi

Grafik 5.6 incelendiğinde metan gazının 1000 K sıcaklığında membran kullanılması ile neredeyse bitmiş olduğu görülmektedir. Grafikte membransız 1100 K çalışma sıcaklığında, membranlı 900 K sıcaklığından daha fazla metan tüketildiği görülmektedir. Yalnız tüketilen metana karşılık hidrojen kazancı göz önüne alındığında aynı etki görülmemektedir. Grafik 5.3'te de görülebileceği gibi, sıcaklık arttıkça denge halindeki karışım içerisindeki hidrojen miktarı azalmaktadır. Bu durum sıcaklık arttıkça reaksiyonların tersinmeye başlaması ile ilgilidir. Çalışma sıcaklığının artması hem yatırım maliyetini hem de işletme maliyetini arttıran önemli bir etkidir. Kullanılan malzemenin dayanıklılığı ve ömrü çalışma sıcaklığı ile doğrudan ilgilidir. Bu nedenle düşük sıcaklıkta membran kullanılarak daha yüksek hidrojen verimi sağlanması, ucuz hidrojen üretimi için iyi bir alternatiftir.

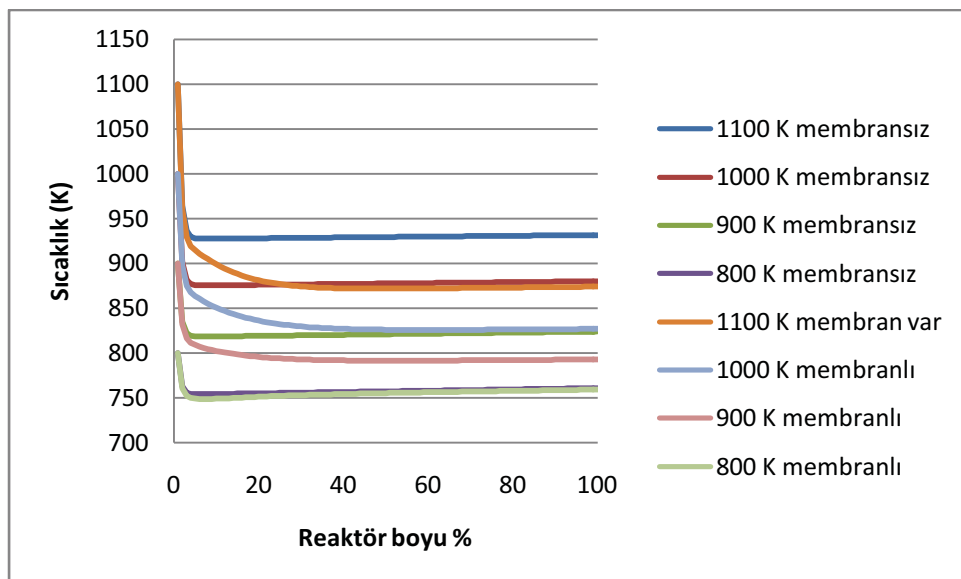
5.1.1.2. Adyabatik Membran Reaktör

Adyabatik çalışma koşullarında, metan ve su buharı istenen reaksiyon sıcaklığına getirilerek yakıt işlemcisine beslenmektedir. Buhar reforming reaksiyonları son derece endotermik olduğu için girişten itibaren yakıt işlemcisi boyunca sıcaklığın sürekli olarak düşmesi beklenen bir durumdur. Dolayısıyla izotermal şartlarla kıyaslandığında sistemin hidrojen verimi daha azdır.

Grafik 5.7'de görüldüğü üzere, adyabatik çalışma koşullarında da membran kullanımı son derece etkilidir. Bu durumun pratikte gerçekleşmesi izotermal yakıt işlemcisiyle kıyaslandığında işletme maliyetini önemli ölçüde düşürecektir. Grafik 5.8 incelendiğinde adyabatik çalışma koşullarında, yüksek hidrojen dönüşümünün yüksek termal değişime neden olduğu görülmektedir.



Grafik 5.7 Adyabatik reaktörde hidrojen kazancı

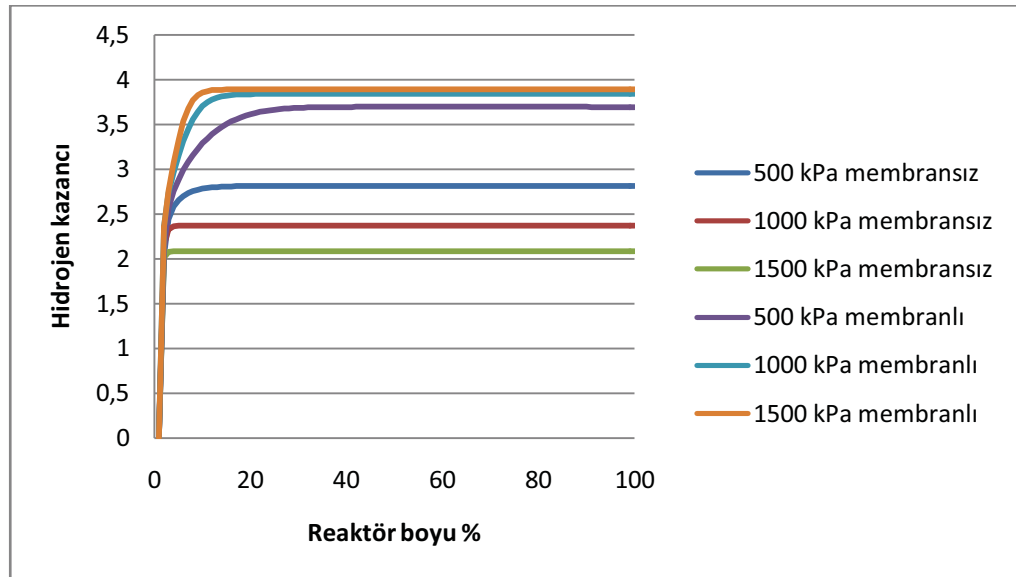


Grafik 5.8 Adyabatik reaktörde sıcaklık değişimi

5.1.2. Membran Reaktörde Çalışma Basıncının Etkileri

Hidrojen seçici geçirgen membran kullanılan bir buhar reforming reaktöründe çalışma basıncı reaksiyona olumlu etkide bulunur. Membranların geçirgenliği iki yüzeyi arasındaki konsantrasyon, sıcaklık, basınç ve elektriksel potansiyel gibi farklılara dayanır. Hidrojen membranlarda ise itici kuvvet, membranın iki yüzeyi arasındaki kısmi basınç farkıdır.

Grafik 5.9’da görüldüğü gibi, yakıt işlemcisi için çalışma basıncının artırılması, hidrojenin kısmi basıncını arttırarak membranı daha fazla etkin hale getirmektedir. Bununla beraber, buhar reforminginin etkinliği çalışma basıncı arttıkça azalmaktadır. Bunun nedeni reforming reaksiyonlarında, reaksiyona giren gazların toplam mollerinin, reaksiyon sonrası oluşan ürünlerin toplam mol sayısından eksik olmasıdır. Le Chatelier prensibine göre dengedeki bir kapalı sisteme dışarıdan bir etki yapıldığında sistem o etkiyi yok etmek üzere tepki verir, dolayısıyla basıncın artması buhar reforminginin dengeyi daha az hidrojen üretiminde kurmasına yol açar.

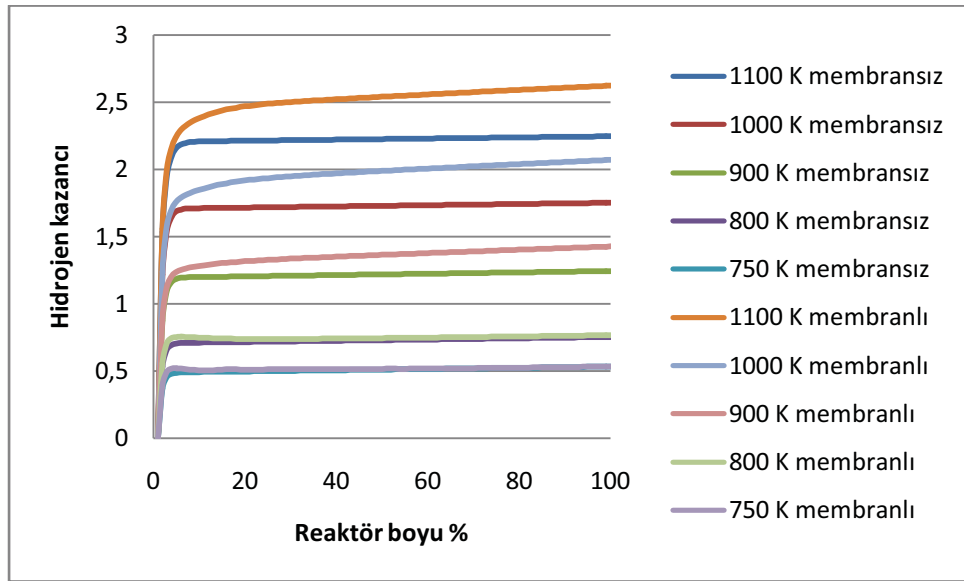


Grafik 5.9 Çalışma basıncının hidrojen kazancına etkisi

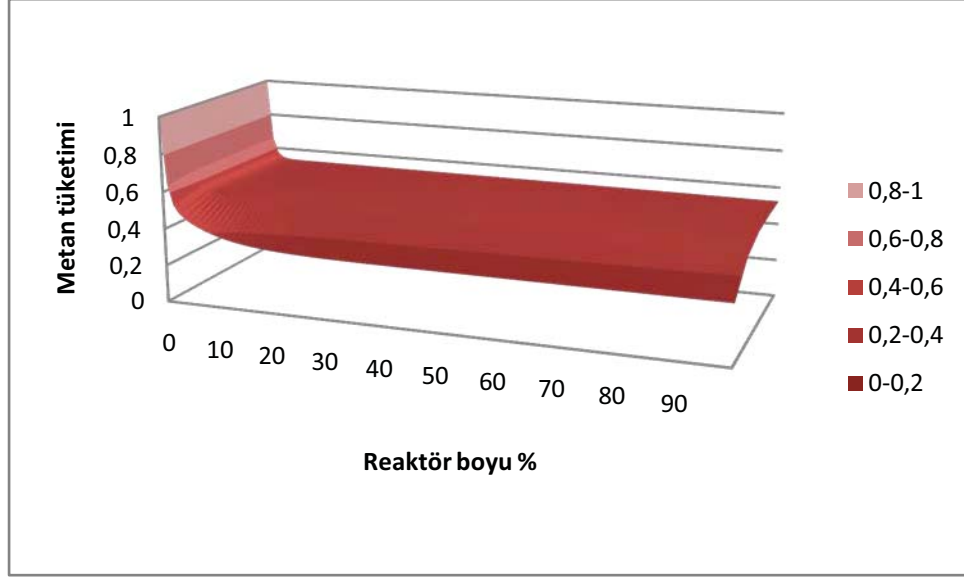
5.2. Buhar Reforminginin İki Boyutta İncelenmesi

Bazı durumlarda, membransız bir reaktörde buhar reforming tek boyutta incelenebilen bir problemdir. Membran kullanımında ise, membran reaktörün yüzeyinde olduğu durumlarda, membranın etkinliği reaktörün çapına, reaktör içerisindeki radyal difüzyona veya etkin dağılım faktörüne bağlı olarak değişecektir.

Hidrojen kazancı Grafik 5.10'da görülen iki boyutlu sistem için çıkışta hacimsel olarak hesaplanan hidrojen konsantrasyonunun girişteki metan konsantrasyonuna bölünmesi ile hesaplanmıştır. Grafik 5.11'de 1000 K sıcaklıkta reaktör içerisindeki metan tüketimi gösterilmiştir. Metan tüketiminin reaktörün membrana yakın olan kısmında daha çok olduğu görülmektedir.

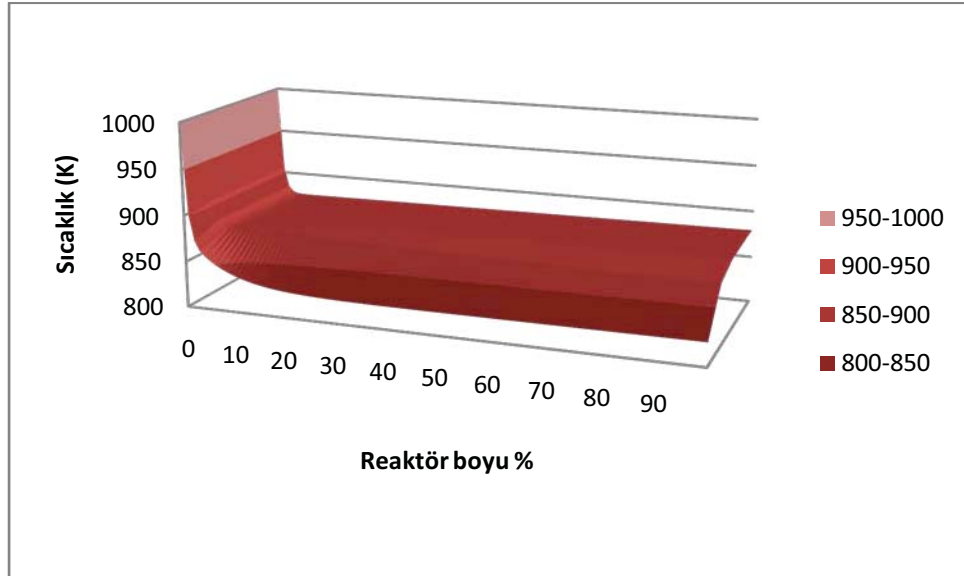


Grafik 5.10 İki boyutlu adyabatik reaktörde hidrojen kazancı



Grafik 5.11 İki boyutlu adyabatik reaktörde metan tüketimi

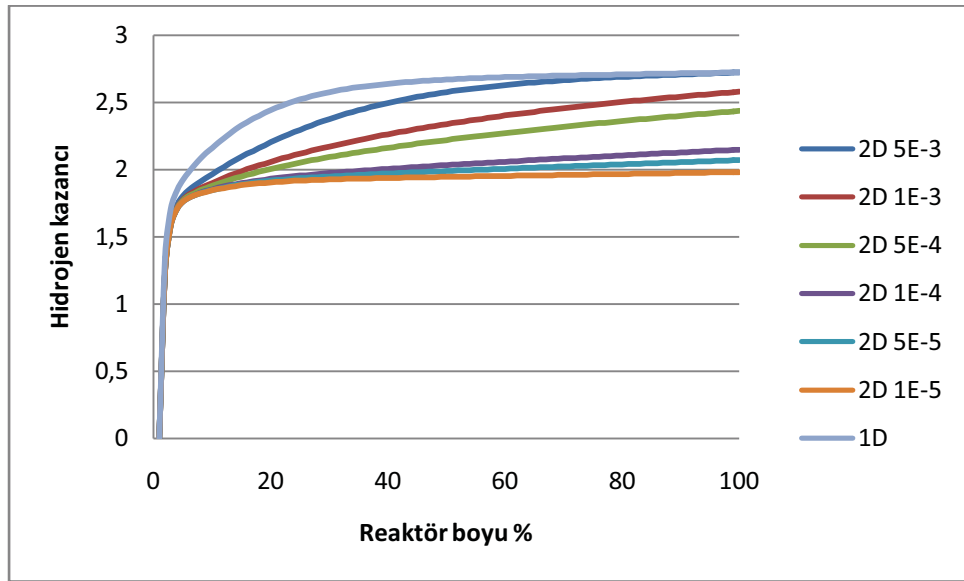
Reaktörün membran tarafında hidrojen çekilmesi termodinamik bariyerin aşılmasına ve reforming reaksiyonlarının daha ileride dengeye gelmelerine neden olmuştur. Böylece metan tüketimi ve hidrojen üretimi artmıştır. Grafik 5.12’de gösterilen sıcaklık dağılımı incelendiğinde son derece endotermik olan reforming reaksiyonlarının membran tarafında daha fazla gerçekleştiği görülmektedir.



Grafik 5.12 İki boyutlu adyabatik reaktörde sıcaklık dağılımı

5.2.1. Reaktörde Radyal Yönde Dağılımın İncelenmesi

Akışkan yatak reaktörler radyal yönde dağılımın daha iyi olması nedeniyle daha verimlidir. Grafik 5.13'te 1000 K sıcaklıkta farklı etkin radyal dağılım katsayıları için iki boyutlu (2D) çözümler ile tek boyutlu (1D) çözümün karşılaştırılması gösterilmiştir. Membran reaktörün yüzeyinde olduğu için, membranın etkinliği reaktörün içerisindeki radyal dağılım ile değişmektedir.



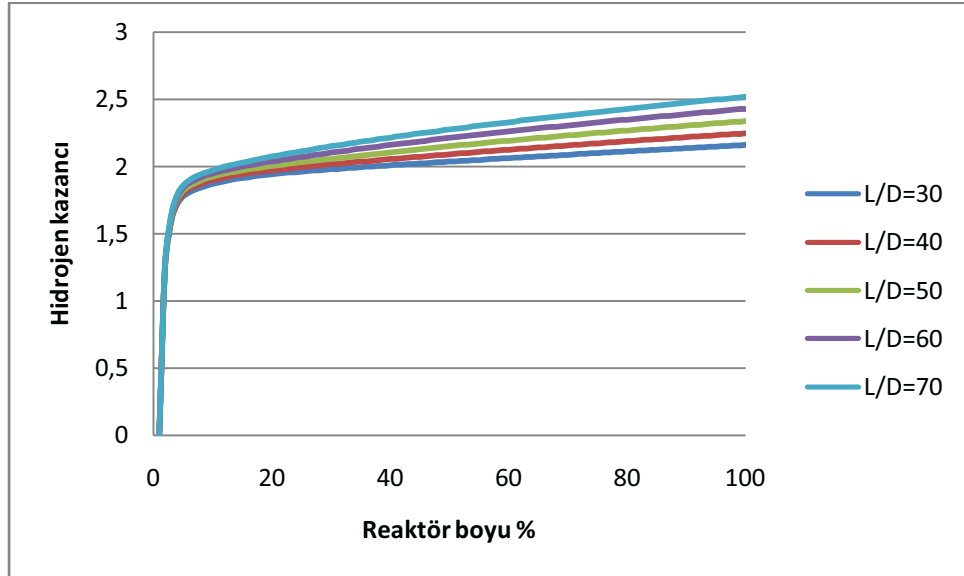
Grafik 5.13 Etkin radyal dağılım katsayısının membran reaktördeki etkileri

İki boyutlu reaksiyon-difüzyon sisteminde ideal dağılımın sağlanması, Grafik 5.13'te görüldüğü gibi sistemi tek boyutlu çözümle özdeş hale getirmektedir. Eğer radyal dağılım ideal değil ise reaktör hacmi başına membran alanı, diğer bir deyişle reaktörün boy-çap oranı önem kazanmaktadır. Yakıtın işlenmeden geçmemesi için reaktör boyu arttırılmalı veya çapı düşürülmelidir.

5.2.2. Reaktör Boy-Çap Oranının Etkileri

Grafik 5.14’de 1000 K sıcaklıkta boy-çap oranının etkileri gösterilmiştir. Reaktörün L/D oranı reaktörden çekilen hidrojen miktarını doğrudan etkilemektedir. Çünkü reaktör yüzeyinden çekilen hidrojen miktarı membran yüzeyi ile doğru orantılıdır. Reaktörün L/D oranı reaktör hacmi başına düşen membran alanıdır.

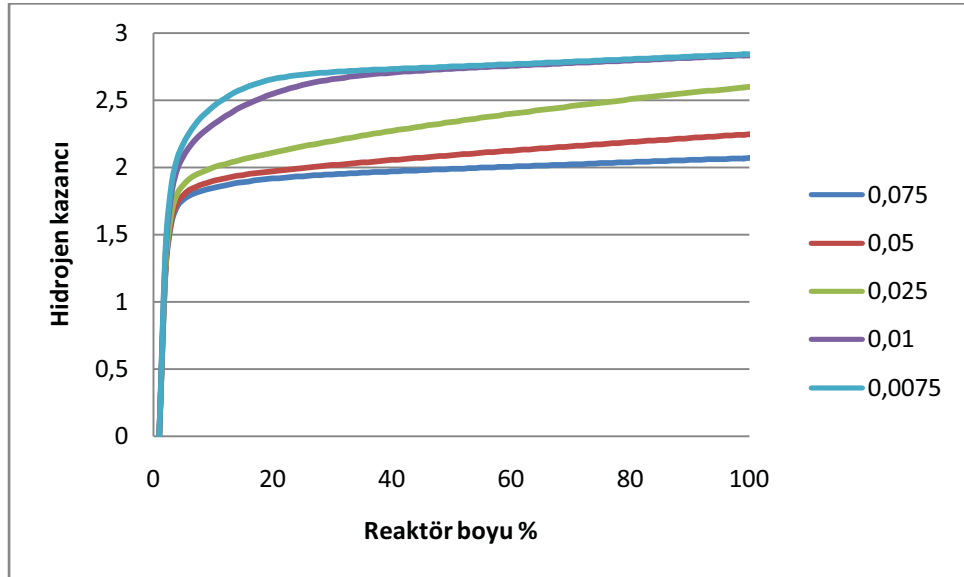
Özellikle membran reaktörlerde, reaktör içerisindeki radyal dağılımın yeterince iyi olmadığı durumlarda gaz karışımı denge haline gelmeden reaktörü terk edebilir. Yakıtın reaktör içerisinde kalma zamanı termodinamik dengenin kurulmasını sağlayacak sürede gerçekleşmelidir. Yakıtın reaktör içerisindeki minimum kalma zamanı reaktör boyu ile doğrudan orantılıdır. Böyle durumlarda reaktörün boy-çap oranı önem kazanır, hidrojen kazancının artırılması için dengeye ulaşana kadar reaktörün boy-çap oranı arttırılmalıdır.



Grafik 5.14 Reaktör boy-çap oranının etkileri

5.2.3. Reaktör Çapının Etkileri

Reaktör çapı, membran reaktörün etkili bir şekilde kullanılması için önemli parametrelerden biridir. Reaktör çapının fazla arttırılması, membranın etkinliğini azaltabilmekte, bazı durumlarda reaktör boy-çap oranı ne kadar arttırılırsa arttırılsın yakıtın tam olarak işlenmeden reaktörden ayrılmasına neden olabilmektedir. Reaktör çapının küçük olduğu durumlarda ise termodinamik dengeye daha hızlı gelinmekte, reaktör boyu kısaltılarak yatırım maliyeti ve reaktör hacmi azalmaktadır. Reaktör çapının küçültülmesi aynı zamanda birim zamanda işlenen yakıt miktarını ve elde edilen hidrojen miktarını azaltacaktır. Grafik 5.15'te 1000 K sıcaklıkta farklı reaktör çapları için hidrojen kazancı verilmiştir.



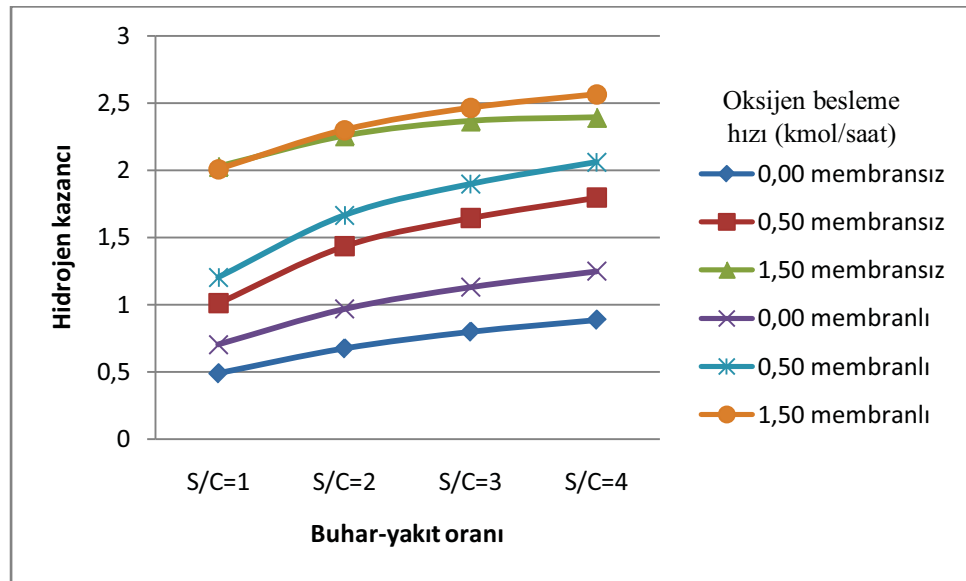
Grafik 5.15 Reaktör çapının hidrojen kazancına etkisi

5.3. Oksijen Beslemeli Buhar Reforming

Oksijen beslemeli buhar reformingi, ototermal reforming olarak ta bilinmektedir. Ototermal reforming, yakıtın belirli bir kısmının reaksiyon ısını karşılamak üzere yakılması prensibi ile çalışmaktadır.

5.3.1. Girişteki Gaz Kompozisyonunun Etkileri

Grafik 5.16 'da 900 K sıcaklığındaki reaktörün hidrojen verimi, girişteki oksijen besleme oranı 0 ve 1,50 kmol/saat, buhar-yakıt oranı 1 ve 4 arasında değiştirilerek gösterilmiştir.

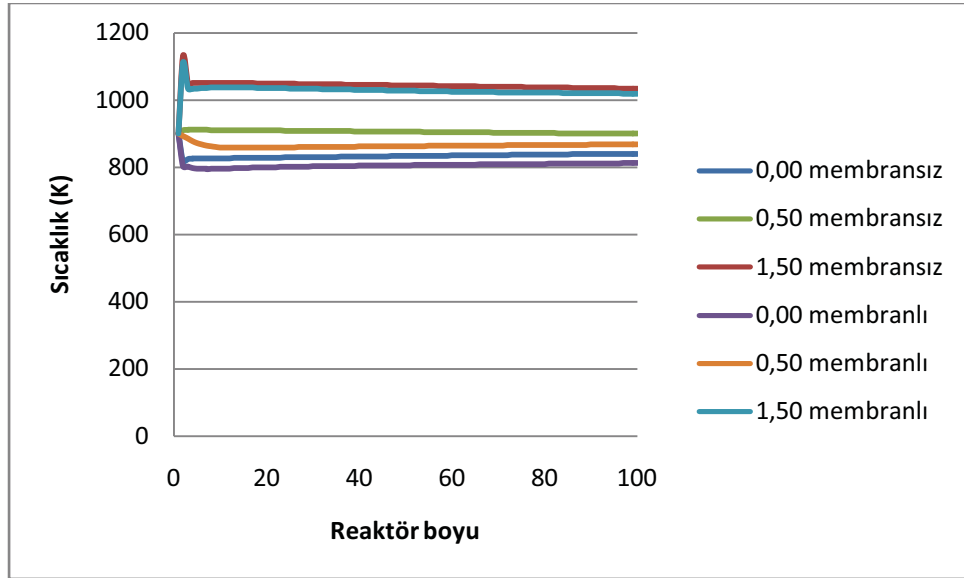


Grafik 5.16 Oksijen beslemeli buhar reformingde hidrojen kazancı

Grafikte görüldüğü üzere reaktör, yakıtın yanı sıra oksijenle beslendiği zaman hidrojen verimi artmaktadır. Reaktörün membranlı veya membransız konfigürasyonlarında, yüksek oksijen-yakıt ve buhar-yakıt oranlarında hidrojen veriminin de yüksek olduğu görülmektedir.

5.3.2. Oksijenin Reaktör Sıcaklığına Etkisi

Grafik 5.17’de görüldüğü üzere buhar reformingi sırasında yakıtın yanı sıra O_2 beslenmesi ekzotermik oksidatif reaksiyonlar ile reaktör sıcaklığını arttırmaktadır. Oksidatif reaksiyonlar son derece hızlı gerçekleşmekte, reaktör sıcaklığını birden arttırmaktadır. Reaktör sıcaklığının sürekli düşüş göstermesi buhar reforming reaksiyonlarının ihtiyacı olan ısıyı oksidatif reaksiyonlardan temin ederek reaksiyonun reaktör boyunca yakıtı hidrojene dönüştürmekte olduğunu göstermektedir.



Grafik 5.17 Oksijenin reaktör sıcaklığına etkisi

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

Metan gazından buhar reforming yöntemiyle hidrojen üretimi için sabit yataklı reaktörler ve akışkan yataklı membran reaktörlerle kullanılabilecek genel bir matematiksel model oluşturulmuştur. Oldukça detaylı, karmaşık reaksiyonları, ısı ve kütle transferlerini, sistem özelliklerini de içeren çok boyutlu bu model özgün bir metotla nümerik olarak çözülmüştür. Bu paket-modelle konsantrasyonlar ve sıcaklıklar analiz edilebilmekte, aynı zamanda sistem özellik değerlerini değiştirerek geniş alanlara uygulanabilmektedir.

Geleneksel yakıt işlemcilerine kıyasla membranlı akışkan yatak reaktörler termodinamik denge bariyerini aşarak, daha düşük sıcaklıklarda, daha düşük buhar-yakıt oranlarında ve daha yüksek basınçta çalışabilen daha verimli hidrojen üretimi olacağı gösterilmiştir.

Yakıt ile beraber oksijen beslenmesi ile metanın endotermik buhar reformingi reaksiyonları ile dönüşümü için gerekli ısı sağlanması mümkündür. Oksijen beslenmesi adyabatik çalışma şartlarında görülen reaktör girişindeki yüksek sıcaklık düşüşünü engelleyerek, daha iyi sıcaklık profili oluşturmaktadır. Endotermik buhar reformingi ve ekzotermik oksidatif reforming reaksiyonlarının bir arada kullanılması yüksek hidrojenin yanı sıra sistemin enerji verimini de arttırmaktadır.

6.2. Öneriler

Oksijenin yakıtla beraber beslenmesi yerine membran vasıtası ile reaktör boyunca sisteme verilmesi sıcaklık profilini iyileştirerek, sistem verimini artırıcı etkide bulunacaktır. Daha düşük sıcaklıklarda ve daha düşük buhar-yakıt oranlarında hidrojen veriminin artırılması, daha kompakt tasarımlara izin verecektir.

Bu çalışmada, reaksiyon etkinlik faktörü, radyal ve aksiyal dağılım faktörü gibi sonucu deneye uyarlamak için kullanılan katsayılar kullanılmamıştır. Gerçek durumda, partikül içi kütle iletim kısıtlamasından dolayı, partikül çapına bağlı olarak reaksiyon hızlarının yavaşlaması beklenebilir. Radyal dağılım katsayılarının analizi hariç iki boyutlu çözümlerde, moleküler difüzyon katsayıları kullanılmıştır, bu durum membranın etkilerinin daha az görülmesine neden olmuştur, akışkan yataklarda radyal dağılım (karışma) son derece iyi olduğundan membranın etkileri çok daha fazla olacaktır.

KAYNAKLAR

Adams, C.K. , 1988. Gas mixing in fast fluidized beds, In: Basu, P., Large, J.F., Eds. *Circulating Fluidized Bed Technology II*. Oxford: Pergamon Press, 299-306.

Adanez J., Gayan P., de Diego L.F., 1997. Radial gas mixing in fast fluidized bed, *Powder Technol.* 94, 163.

Adris, A. M., 1994. A Fluidized Bed Membrane Reactor for Steam Methane Reforming: Experimental Verification and Model Validation, Ph.D. Thesis, University of British Columbia, Vancouver, Canada.

Adris, A.M., Lim, C.J. and Grace, J.R., 1997. The fluidized bed membrane reactor for steam methane reforming: Model verification and parametric study. *Chem. Eng. Sci.*, 52, 1609-1622.

Amos, G., Rhodes, M.J., Mineo H., 1993, Gas mixing in gas-solids risers. *Chem Eng Sci* 48:943-949.

Athayde A. L., Baker R. W., Nguyen, P., 1994. Metal Composite Membranes for Hydrogen Separation, *J. Membr. Sci.*, 21, 299-311.

Bai D, Jin Y, Yu ZQ, Zhu JX., 1992. The axial distribution of the cross-sectionally averaged voidage in fast fluidized beds. *Powder Technol* 71:51-58.

Balthasar W., 1984. Hydrogen Production and Technology: Today, Tomorrow and Beyond, *Int. J. Hydrogen Energy*, 9, 649-668.

Barrer, R. M., 1951. *Diffusion in and through Solids*, Cambridge University Press, London.

Baskakov A. P., 1964. The mechanism of heat transfer between a fluidized bed and a surface, *Int. Chem. Eng.*, 4, 320-324, April, 1964.

Bird R. B., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N, 1960. *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons, NY.

Buxbaum, R. E. and Kinney, A. B., 1996. 'Hydrogen Transport through Tubular Membranes of Palladium-Coated Tantalum and Niobium, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35(2), 530-537.

Calderbank, P.H. and Toor, F.D., 1971. Fluidized beds as catalytic reactors. in *Fluidization*. Eds. Davidson, J.F. and Harrison, D. 383-429. Academic Press, London.

Courant R., Friedrichs K., Lewy H., 1967. On the partial difference equations of mathematical physics, *IBM Journal*, March, 215-234.

de Deken, J. C., Devos, E. F., Froment, G. F., 1982. Steam Reforming of Natural Gas: Intrinsic Kinetics, Diffusional Influences, and Reactor Design, *Chemical Reaction Engineering*, 181-197 Boston. September 16.

de Smet, CRH, de Croon, MHJM, Berger, RJ, Marin, GB, and Schouten, J.C., 1999. An experimental reactor to study the intrinsic kinetics of catalytic partial oxidation of methane in the presence of heat-transport limitations, *Applied Catalysis A: General*, Volume 187, Issue 1, 18 October, Pages 33-48

Dittus, F. W and Boelter, L. M. K. 1930. Heat transfer in automobile radiators of the tubular type, *Univ. Calif. Pub. Eng.*, 13, 443.

Dutta A., Basu B., 2004. An Improved Cluster-Renewal Model for the Estimation of Heat Transfer Coefficients on the Furnace Walls of Commercial Circulating Fluidized Bed Boilers, *J. Heat Transfer* 126, 1040.

Dybkjaer, I., 1995. Tubular reforming and autothermal reforming of natural gas-an overview of available processes, *Fuel Process. Technol.* 42, 85–107.

Gayan P., de Diego L.F., Adanez J., 1997. Radial gas mixing in a fast fluidized bed. *Powder Technol* 94:163–171.

Geldart, D., 1973. Types of gas fluidization. *Powder Technol.* 7, 285-292.

Geldart, D., Abrahamsen, A. R., 1978. Homogeneous fluidization of fine powders using various gases and pressures. *Powder Technol.* 19, 133-136.

Gelperin, N. I., Einstein, V. G., 1971. Heat transfer in fluidized beds, In Davidson J.F. and Harrison D., Ed., *Fluidization*, Chapter 10, 471-450, Academic press, New York.

Goetsch, D. A., Say, G. R., 1989. Synthesis Gas Preparation and Catalyst Therefor, U.S. Pat. No. 4, 877, 550.

Goff S. P., Wang S. I., 1987. Syngas Production by Reforming, *Chem. Eng. Prog.*, 38, 8, 46-53.

Grace, J. R., 1986b. Contacting modes and behavior classification of gas-solid and other two-phase suspensions. *Can. J. Chem. Eng.* 64, 353-363.

Grace, J.R., 1986a. Fluid beds as chemical reactors. in *Gas fluidization technology*. Ed. Geldart, D. Wiley, Chichester, U.K.

Guerrieri, S. A., 1970. Steam Reforming of Hydrocarbons, U.S. Patent No. 3, 524, 819.

Haider, A., Levenspiel, O., 1989. Drag coefficient and terminal velocity of spherical and nonspherical particles. *Powder Technology*, 58, 63–70.

Ho, T.C., 2003. Modeling. in Chap. 9 in Handbook of fluidization and fluid particle systems. Ed. Yang, W.C. 239-255. Marcel Dekker, New York.

Hoang, D. L., Chan, S. H., 2004. Modeling of a catalytic autothermal methane reformer for fuel cell applications, Applied Catalysis A: General, Volume 268, Issues 1-2, 10 August, 207-216.

Horio, M. and Wen, C.Y., 1977. An assessment of fluidized-bed modeling. AIChE Symp. Ser.,73, 9-21.

İder, S.K., 2003. Hidrojen enerji sistemi, Metalürji dergisi, Sayı 134

Jin W., Gu X., Li S., Huang P., Xu N., Shi, J., 2000. Experimental and simulation study on a catalyst packed tubular dense membrane reactor for partial oxidation of methane to syngas. Chemical Engineering Science, 55, 2617–2625.

Jung K., La Nauze R.D., 1983. Sherwood numbers for burning particles in fluidized beds, in: D. Kunii, S.S. Cole (Eds.), Fluidization IV, Engineering Foundation, New York, 427–434.

Kadırgan, F., 2003. Hidrojenli Yakıt Hücreleri Teknolojilerinde Son Gelişmeler, Bileşim Yayıncılık A.Ş. İstanbul.

Kahraman N., Akansu S. O., Albayrak B., 2007. İçten Yanmalı Motorlarda Alternatif Yakıt Olarak Hidrojen Kullanılması, Mühendis ve Makina, Cilt 48, Haziran, sayı 569.

Koenigsdorff R., Werther J., 1995. Gas-solids mixing and flow structure modeling of the upper dilute zone of a circulating fluidized bed. Powder Technol 82:317–329.

Kunii, D., Levenspiel, O., 1997. Circulating fluidized-bed reactors. *Chemical Engineering Science*, 52(15), 2471–2482.

Kürten U., Sint Annaland van M., Kuipers J.A.M., 2004. Oxygen distribution in packed-bed membrane reactors for partial oxidations: effect of the radial porosity profiles on the product selectivity. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 43 (16). pp. 4753-4760.

Larentis, A.L., de Resende N. S., Salim V. M. M., Pinto J. C., 2001. “Modeling and Optimization of the Combined Carbon Dioxide Reforming and Partial Oxidation of Natural Gas”, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 215, 211-224.

Le Claire, A. D., 1983. Permeation of Gases through Solids: 1 Principles, *Diffusion and Defect Data*, 33 1-66.

Li Y, Wu P., 1991. Study on axial gas mixing in a fast fluidized bed, In: Basu P, Horio M, Hasatani M, Eds. *Circulating Fluidized Bed Technology III*. Oxford: Pergamon Press, 581–586.

Luo G., Yang QL., 1990. Axial gas dispersion in fast fluidized beds. *Proc. 5th National Fluidization Conference*, Beijing, 155–158.

Ma, L., D. L. Trimm and C. Jiang, 1996. The Design and Testing of an Autothermal Reactor for the Conversion of the Light Hydrocarbons to Hydrogen I. The Kinetics of the Catalytic Oxidation of Light Hydrocarbons, *Applied Catalysis A: General*, Vol 138, 275-283.

Mahecha-Botero, A., 2009. Comprehensive modelling and its application to simulation of fluidized-bed reactors for efficient production of hydrogen and other hydrocarbon processes, The University of British Columbia, Vancouver, Canada.

Markatos N.C., Vogiatzis E., Koukou M.K., Papayannakos N. Membrane reactor modelling: A comparative study to evaluate the role of combined mass and heat dispersion in large-scale adiabatic membrane modules, 2005. Chemical Engineering Research and Design, 83 (10 A), 1171-1178.

Mastellone ML, Arena U., 1999. The influence of particle size and density on the radial gas mixing in the dilute region of the circulating fluidized bed. Can. J. Chem. Eng. 77:231-237.

McKetta J. J., Kutolin S. A., 1997. Encyclopedia of chemical processing and design, Cilt 50, 175.

Mickley, H.S., and Fairbanks, D. F. 1955. Mechanism of heat transfer to fluidized beds, AIChE Journal, 1, 374-384.

Ming, Q., T. Healey, L. Allen and P. Irving, 2002. Steam Reforming of Hydrocarbon Fuels, Catalysis Today, Vol. 77, 51-64.

Muradov, N., 2003. Emission-Free Fuel Reformers for Mobile and Portable Fuel Cell Applications, Journal of Power Sources, Vol. 118, 320-324.

Namkung W, Kim SD., 2000. Radial gas mixing in a circulating fluidized bed, Powder Technol. 113:23-29.

Noymer, P.D., and Glicksman, L.R., 2000. Descent velocities of particle clusters at the wall of a circulating fluidized bed, Chem. Eng. Sci., 55, 5283-5289.

Olivieri A., Veglio F., 2008. Process simulation of natural gas steam reforming: Fuel distribution optimisation in the furnace, Fuel Processing Technology, Volume 89, Issue 6, June, Pages 622-632

Önsan, Z., 2007. Catalytic Processes for Clean Hydrogen Production from Hydrocarbons, Turkish Journal of Chemistry, 31, 531-50.

Paloumbis, S. and Petersen, E.E., 1982. Coke Deposition on a Commercial Nickel Oxide Catalyst During the Steam Reforming of Methane, Chemical Engineering, 38, 489-494.

Partington, J. R., 1954. General and Inorganic Chemistry, MacMillan, London.

Reichel, W. and Lippert, H., 1984. "Wirbelbett-Reaktorsystem", Deutsches Pat. No. DE 33 31, 202.

Reuse, P., A. Renken, K. Haas-Santo, O. Görke and K. Schubert, 2004. Hydrogen production for fuel cell application in an autothermal micro-channel reactor, Chemical Engineering Journal, Vol. 101, 133-141

Rostrup-Nielsen, J.R., 1984. Sulfur-passivated nickel catalysts for carbon-free steam reforming of methane. J. Catal. 85, 31-43.

Rowe P.N., Clayton K.T., Lewis J.B., 1965. Heat and mass transfer from a single sphere in an extensive flowing fluid, Trans. Inst. Chem. Eng. 43, 14-31.

Roy S., 1998. Fluidized Bed Steam Methane Reforming with High-flux Membranes and Oxygen Input, Ph. D. Thesis, Department Of Chemical And Petroleum Engineering, The University Of Calgary, Alberta.

Shu, J., Grandjean, B. P. A., & Kaliaguine, S., 1994. Methane steam reforming in asymmetric Pd- and Pd-Ag/porous SS membrane reactor. Applied Catalysis, A, 119, 305-325.

Slattery J.C., Bird R.B., 1958. Calculation of the diffusion coefficient of dilute gases and of the self-diffusion coefficient of dense gases, American Institute of Chemical Engineering Journal 42, 137–142.

Slattery, J.C., 1955. M.S. thesis, University of Wisconsin, Madison, Wis.

Soliman M.A., Elnashaie S.S.E.H., Al-Ubaid A.S., Adris A.M., 1988. “Simulation of steam reformers for methane”. Chemical Engineering Science, 43, 1801.

Trimm, D. L., 1999. Catalysts for the Control of Coking during Steam Reforming, Catalysis Today, 49, 1-3, 3-10.

van Zoonen D., 1962. Measurements of diffusional phenomena and velocity profiles in a vertical riser. Proc Symp Interaction betw. Fluids and Particles. London: Instn Chem Engrs, 64-71.

Werther J, Hartge EU, Kruse M. Gas mixing and interphase mass transfer in the circulating fluidized bed, 1992. In: Potter OE, Nicklin DJ, eds. Fluidization VII. New York: Engineering Foundation, 257-264.

Wilke, C.R., 1950. Diffusional properties of multicomponent gases. Chem. Eng. Prog. 46, 95–104.

Win KK, Nowak W, Matsuda H, Hasatani M, Kruse M, Werther J., 1994. Radial gas mixing in the bottom part of a multi-solid fluidized bed. J. Chem. Eng. Japan 27:696-698.

Wu, R.L., Grace, J.R, Lim, C.J., and Brereton, C.M.H., 1989. Suspension to surface heat transfer in a circulating fluidized bed combustor, AIChE Journal 35 (10) 1685-1691.

Xie D., 2001. Modelling of Heat Transfer in Circulating Fluidized Beds, Ph. D. Thesis, Department of Chemical and Petroleum Engineering, The University Of British Columbia, Vancouver.

Xu, J., and Froment, G. F., 1989. Methane steam reforming, methanation and water–gas shift: I. Intrinsic kinetics. *Journal of A.I.Ch.E.*, 35(1), 88–96.

Yang GL, Huang Z, Zhao L., 1983. Radial gas dispersion in a fast fluidized bed. In: Kunii D, Toei R, Eds. *Fluidization*. Cambridge: Cambridge University Press, 145–152.

Yang W.C., 2003. *Handbook of Fluidization and Fluid Particle Systems*. CRC Press.

Yumurtacı, Z., Bekiroğlu, N., Akaryıldız, E., 2002. Hidrojen enerjisi kullanımında temel kriterler, *Tesisat Mühendisliği Dergisi* Kasım/Aralık, 38-50.

Zheng QY, Xing W, Lou F., Experimental study on radial gas dispersion and its enhancement in circulating fluidized beds, 1992. In: Potter OE, Nicklin DJ, Editors, *Fluidization VII*. New York: Engineering Foundation, 285–293.

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Ankara’da doğan Özgün YÜCEL, ilköğrenimini Danişment Çiçekli İlköğretim Okulu’nda, lise öğrenimini Rauf Denктаş Lisesi’nde tamamladı. 1999 yılında Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Nükleer Enerji Mühendisliği Bölümü’nde üniversite eğitime başladı. 2007 yılında bu bölümden mezun olduktan sonra, aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Makine Mühendisliği Bölümü’nde yüksek lisans eğitime başladı. Halen bu bölümde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır.

EK-1 BİLGİSAYAR PROGRAMLARI

```
! *****
! * GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ *
! * MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ *
! * * *
! * UYGULAMA: METAN REFORMİNG HESAPLAMALARI *
! * PROGRAMLAYAN *
! * ÖZGÜN YÜCEL *
! * YÜKSEK LİSANS TEZ DANIŞMANI *
! * PROF. DR. ALAİTTİN HASTAOĞLU *
! * * *
! * SON GÜNCELLEME: 01/08/2010 *
! *****
```

PROGRAM MAIN

REAL(4) Q(50),QX(50),T1(50),FO2

```
! * ÖRNEK: CALL FORMER(Q,W,X,T1,Y,Z) *
! * W= MEMBRAN ETKİNLİĞİ, X= ÇALIŞMA SICAKLIĞI *
! * Y= BUHAR/YAKIT ORANI, Z = OKSİJEN BESLEMESİ (KMOL/SAAT) *
! * * *
```

CALL FORMER(Q,1000.0,0.0,T1,1.0,0.0)

END PROGRAM

!HESAPLAMALARIN YAPILDIĞI ALT PROGRAM

SUBROUTINE FORMER(Q,QT,L_M,T1,LO,LO2)

IMPLICIT NONE

REAL(4)::DZ,DR,DT,PCAT,D,U(50),DRA(5),RR(5,50,6),PZ(50),TA,N_TOT
,F(7),QQ,QT,L_M,LO,LO2,K_STAR1,K_STAR2

REAL(4), INTENT(INOUT)::Q(50),T1(50)

REAL(4),DIMENSION(5,50)::T,TS,T_OLD,TS_OLD

REAL(4),DIMENSION(5,50,7)::RC,N,P,N_OLD

```

REAL::ETIME,TOTAL,ELAPSED(2),KK,RHO_B,RHO_G,CP_B,CP_G,SH,
ALPHA,DP,GS,PR_G,RE,LAMDA_G,MJ,JH2(50),PMH2(50),VOID_F,M1,
M2(5),M3,M4,M5,M6(50),M7,M8,M9(5),M10,M11(50),HH,SIGMA,DH(6),A
REA,MU_G,KD,KG,KV,AREA_M
REAL(8)::EPS
INTEGER::O,E,I,J,K,L
OPEN(UNIT=10,FILE='DAT.TXT',STATUS='REPLACE')
OPEN(UNIT=11,FILE='DAT2.TXT',STATUS='REPLACE')
!SABİTLER
DT=5.0E-6
!REAKTÖR BOYULARI
DZ=20E-3
DR=1E-2
!REAKTÖR TASARIMI
PCAT=200.0/3.60
D=5E-5
AREA=(DR*4)*(DR*4)*3.140
AREA_M=3.14*2.0*9.78E-3*2.0/100.0
!GAZ VE YATAK ÖZELLİKLERİ
RHO_B=400.0
CP_B=980.0
CP_G=4250.0
KK=13.8
KG=0.26
SH=4000.0
HH=511.0
ALPHA=0.0
VOID_F=0.9
LAMDA_G=0.0532
MU_G=0.031E-3
DP=1E-4 !186.0E-6
MJ=L_M*20.0*7.21E-2/(20.0E-6*3600.0)
KK=VOID_F*VOID_F*KG+(1-VOID_F)*(1-VOID_F)*KK

```

!REAKTÖRÜN BAŞLANGIÇ KOŞULLARI

F(1)=3.0001 !CH4

F(2)=LO2 !O2

F(3)=0.5 !CO2

F(4)=LO*F(1) !H2O

F(5)=0.0 !CO

F(6)=0.5001 !H2

F(7)=0.0001 !N2

T=QT

TS=QT

TA=QT

PZ=506.5

!HESAPLAMALAR

U=2.5 !SUM(F(1:7))*8.314*T(1,1)/(PZ(1)*3.6*1000.0*AREA)

N(1:5,1:50,1)=F(1)/(U(1)*AREA*3.6) !CH4

N(1:5,1:50,2)=F(2)/(U(1)*AREA*3.6) !O2

N(1:5,1:50,3)=F(3)/(U(1)*AREA*3.6) !CO2

N(1:5,1:50,4)=F(4)/(U(1)*AREA*3.6) !H2O

N(1:5,1:50,5)=F(5)/(U(1)*AREA*3.6) !CO

N(1:5,1:50,6)=F(6)/(U(1)*AREA*3.6) !H2

N(1:5,1:50,7)=F(7)/(U(1)*AREA*3.6) !N2

$$\text{RHO_G} = \text{PZ}(1) * (\text{N}(1,1,1) * 16 + \text{N}(1,1,2) * 32 + \text{N}(1,1,3) * 44 + \text{N}(1,1,4) * 18 +$$

$$+ \text{N}(1,1,5) * 28 + \text{N}(1,1,6) * 2 + \text{N}(1,1,7) * 28) / (\text{SUM}(\text{N}(1,1,1:7)) * 8.31451 * \text{T}(1,1))$$

$$\text{K_STAR1} = (\text{RHO_G} * (\text{RHO_B} - \text{RHO_G}) * 9.8 / (\text{MU_G} * \text{MU_G})) ** (1.0/3.0)$$

$$\text{K_STAR2} = (\text{RHO_G} * \text{RHO_G} / (\text{MU_G} * 9.8 * (\text{RHO_B} - \text{RHO_G}))) ** (1.0/3.0)$$

$$\text{KD} = 150.0 * \text{MU_G} * (1 - \text{VOID_F}) * (1 -$$

$$\text{VOID_F}) / (\text{DP} * \text{DP} * \text{VOID_F} * \text{VOID_F} * \text{VOID_F} * 1000.0)$$

$$\text{KV} = 1.75 * (1 - \text{VOID_F}) * \text{RHO_G} / (\text{DP} * \text{VOID_F} * \text{VOID_F} * \text{VOID_F} * 1000.0)$$

DO J=1,2

DO I=2,50

PZ(I)=PZ(I-1)-KD*U(I)*DZ-KV*U(I)*U(I)*DZ

$$\text{U}(I) = \text{U}(1) * \text{SUM}(\text{N}(5,1,1:7)) * \text{T}(5,I) / (\text{SUM}(\text{N}(5,1,1:7)) * \text{T}(5,1))$$

END DO

```

END DO
GS=RHO_G*U(1)
PR_G=CP_G*MU_G/LAMDA_G
RE=RHO_G*U(1)*DP/MU_G
WRITE (*,*) RE,U,RHO_G,GS,KD,KV
DO I=1,5
DRA(I)=(I-1)*DR
IF (DRA(I)==0) THEN
DRA(I)=0.01
END IF
END DO
M1=KK*DT/(RHO_B*CP_B*DR**2)
M2(1:5)=KK*DT/(RHO_B*CP_B*DR*DRA(1:5))
M3=KK*DT/(RHO_B*CP_B*DZ**2)
M4=SH*HH*DT/(RHO_B*CP_B)
DH(1:6)=(/206.2E3,-41.2E3,165.0E3,-802.7E3,206.2E3,246.9E3/)
M5=PCAT*DT/(RHO_B*CP_B*1.0)
M6=-U*DT/(VOID_F*DZ)
M7=SH*HH*DT/(RHO_G*VOID_F*CP_G)
M8=D*DT/(DR*DR*VOID_F)
M9=D*DT/(DR*DRA(1:5)*VOID_F)
M10=5E-5*DT/(DZ*DZ*VOID_F)
M11=-DT*U/(DZ*VOID_F)
EPS=0.01
!KONSANTRASYON, SICAKLIK, BASINÇ VE HIZ DENKLEMLERİN
!ÇÖZÜLMESİ
DO O=1,100000000
E=MOD(O,50000)
IF(E==1) THEN
WRITE (*,*) O
WRITE (*,*) RE,U,RHO_G,GS,KD,KV,PZ,K_STAR2
EPS=ABS(EPS-N(5,50,6))/EPS
IF(EPS<0.00001) EXIT

```

```

EPS=N(5,50,6)
END IF
N_OLD=N
T_OLD=T
TS_OLD=TS
DO J=2,50
U(J)=U(1)*SUM(N(1,J,1:7))*T(1,J)/(SUM(N(1,1,1:7))*T(1,1))
PZ(J)=PZ(J-1)-KD*U(J)*DZ-KV*U(J)*U(J)*DZ
PMH2(J)=SUM(JH2(1:J))*100.0/(SUM(JH2(1:J))+0.200/(20.0*AREA_M*J))
IF (PMH2(J)<0.001) PMH2(J)=0.0
M6=-U*DT/(VOID_F*DZ)
M11=-U*DT/(VOID_F*DZ)
DO I=1,5
SIGMA=0.0
N_TOT=SUM(N(I,J,1:7))
DO K=1,6
P(I,J,K)=(N(I,J,K))*PZ(J)/N_TOT
SIGMA=SIGMA+DH(K)*RR(I,J,K)
END DO
CALL RATES(T(I,J),P(I,J,1:7),RR(I,J,1:6),RC(I,J,1:7),TS(I,J))
10 IF (I==5) THEN
JH2(J)=MJ*EXP(-15700.0/(8.31451*T(5,J)))*(P(5,J,6)**0.5-PMH2(J)**0.5)
IF(SUM(JH2(1:J))<0) JH2(J)=0.001
END IF
E=MOD(I,5)
IF (J<50) THEN
IF (E==1) THEN
TS(I,J)=TS(I,J)+M1*(-4*TS(I,J)+4*TS(I+1,J))+M3*(TS(I,J+1)-
2*TS(I,J)+TS(I,J-1))+M4*(T(I,J)-TS(I,J))-SIGMA*M5
ELSE IF (E==0) THEN
TS(I,J)=TS(I,J)+M1*(-ALPHA*DR*(TS(I,J)-TA)/KK-TS(I,J)+TS(I-
1,J))+M2(I)*(TS(I,J)-TS(I-1,J))+M3*(TS(I,J+1)-2*TS(I,J)+TS(I,J-
1))+M4*(T(I,J)-TS(I,J))-SIGMA*M5

```



```

ELSE
TS(I,J)=TS(I,J)+M1*(TS(I+1,J)-2*TS(I,J)+TS(I-1,J))+M2(I)*(TS(I,J)-TS(I-1,J))+M3*(TS(I,J+1)-2*TS(I,J)+TS(I,J-1))+M4*(T(I,J)-TS(I,J))-SIGMA*M5
END IF
ELSE
IF (E==1) THEN
TS(I,J)=TS(I,J)+M1*(-4*TS(I,J)+4*TS(I+1,J))+M3*(TS(I,J)-2*TS(I,J)+TS(I,J-1))+M4*(T(I,J-1)-TS(I,J))-SIGMA*M5
ELSE IF (E==0) THEN
TS(I,J)=TS(I,J)+M1*(-ALPHA*DR*(TS(I,J)-TA)/KK-TS(I,J)+TS(I-1,J))+M2(I)*(TS(I,J)-TS(I-1,J))+M3*(TS(I,J)-2*TS(I,J)+TS(I,J-1))+M4*(T(I,J-1)-TS(I,J))-SIGMA*M5
ELSE
TS(I,J)=TS(I,J)+M1*(TS(I+1,J)-2*TS(I,J)+TS(I-1,J))+M2(I)*(TS(I,J)-TS(I-1,J))+M3*(TS(I,J)-2*TS(I,J)+TS(I,J-1))+M4*(T(I,J-1)-TS(I,J))-SIGMA*M5
END IF
END IF
DO K=1,6
IF (J<50) THEN
IF (E==1) THEN
N(I,J,K)=N(I,J,K)+M8*(4*N(I+1,J,K)-4*N(I,J,K))+M10*(N(I,J+1,K)-2*N(I,J,K)+N(I,J-1,K))+M11(J)*(N(I,J,K)-N(I,J-1,K))+PCAT*RC(I,J,K)*DT/VOID_F
ELSE IF (E==0) THEN
N(I,J,K)=N(I,J,K)+M8*(-1*N(I,J,K)+N(I-1,J,K))+M10*(N(I,J+1,K)-2*N(I,J,K)+N(I,J-1,K))+M11(J)*(N(I,J,K)-N(I,J-1,K))+PCAT*RC(I,J,K)*DT/VOID_F
IF (K==6) THEN
DO L=1,1
N(I,J,K)=N(I,J,K)+M8*(-1*N(I,J,K)+N(I-1,J,K)-DR*JH2(J)/D)+M9(I)*(-DR*JH2(J)/D)+M10*(N(I,J+1,K)-2*N(I,J,K)+N(I,J-1,K))+M11(J)*(N(I,J,K)-N(I,J-1,K))+PCAT*RC(I,J,K)*DT/VOID_F
END DO

```

```

END IF
ELSE

$$N(I,J,K) = N(I,J,K) + M8 * (N(I+1,J,K) - 2 * N(I,J,K) + N(I-1,J,K)) + M9(I) * (N(I+1,J,K) - N(I,J,K)) + M10 * (N(I,J+1,K) - 2 * N(I,J,K) + N(I,J-1,K)) + M11(J) * (N(I,J,K) - N(I,J-1,K)) + PCAT * RC(I,J,K) * DT / VOID\_F$$

END IF
ELSE
IF (E==1) THEN

$$N(I,J,K) = N(I,J,K) + M8 * (4 * N(I+1,J,K) - 4 * N(I,J,K)) + M10 * (-1 * N(I,J,K) + N(I,J-1,K)) + M11(J) * (N(I,J,K) - N(I,J-1,K)) + PCAT * RC(I,J,K) * DT / VOID\_F$$

ELSE IF (E==0) THEN

$$N(I,J,K) = N(I,J,K) + M8 * (-1 * N(I,J,K) + N(I-1,J,K)) + M10 * (-1 * N(I,J,K) + N(I,J-1,K)) + M11(J) * (N(I,J,K) - N(I,J-1,K)) + PCAT * RC(I,J,K) * DT / VOID\_F$$

IF (K==6) 
$$N(I,J,K) = N(I,J,K) + M8 * (-1 * N(I,J,K) + N(I-1,J,K)) - DR * JH2(J) / D + M9(I) * (-DR * JH2(J) / D) + M10 * (-1 * N(I,J,K) + N(I,J-1,K)) + M11(J) * (N(I,J,K) - N(I,J-1,K)) + PCAT * RC(I,J,K) * DT / VOID\_F$$

ELSE

$$N(I,J,K) = N(I,J,K) + M8 * (N(I+1,J,K) - 2 * N(I,J,K) + N(I-1,J,K)) + M9(I) * (N(I+1,J,K) - N(I,J,K)) + M10 * (-1 * N(I,J,K) + N(I,J-1,K)) + M11(J) * (N(I,J,K) - N(I,J-1,K)) + PCAT * RC(I,J,K) * DT / VOID\_F$$

END IF
END IF
IF (N(I,J,K)<0.0) THEN
RR(I,J,1:6)=RR(I,J,1:6)*0.90
RC(I,J,1:7)=RC(I,J,1:7)*0.90
N=N_OLD
T=T_OLD
TS=TS_OLD
GO TO 10
END IF
END DO

$$T(I,J) = T(I,J) + M6(J) * (T(I,J) - T(I,J-1)) + M7 * (TS(I,J) - T(I,J))$$

END DO

```

```

END DO
END DO
!SONUÇLARIN YAZDIRILMASI
DO K=1,6
WRITE(10,*) "REACTION RATES",K
DO I = 1, 50
WRITE(10,'(1X,100G14.5)') (RR(J,I,K),J=1,5)
END DO
WRITE (10,*)
END DO
WRITE (10,*)
DO K=1,6
WRITE(10,*) "CONVERSION RATE",K
DO I = 1, 50
WRITE(10,'(1X,100G14.5)') (RC(J,I,K)*PCAT*DZ/U(I),J=1,5)
END DO
WRITE (10,*)
WRITE(10,*) "CONCENTRATION",K
DO I = 1, 50
WRITE(10,'(1X,100G14.5)') (N(J,I,K),J=1,5)
END DO
WRITE (10,*)
END DO
DO I = 1, 50
WRITE(10,'(1X,100G14.5)') (TS(J,I),J=1,5)
END DO
WRITE (10,*)
DO I = 1, 50
WRITE(10,'(1X,100G14.5)') (T(J,I),J=1,5)
END DO
WRITE (10,*)
DO I = 1, 50
WRITE(10,'(1X,100G14.5)') (P(J,I,6),J=1,5)

```

```

END DO
WRITE (10,*)
DO I = 1, 50
WRITE(10,'(1X,100G14.5)') JH2(I),SUM(JH2(1:I)),PMH2(I)
END DO
WRITE (10,*)
WRITE (10,*) "VELOCITY,PRESSURE," K_STAR1*DP
DO I = 1, 50
WRITE(10,'(1X,100G14.5)') U(I),PZ(I),U(I)*K_STAR2
END DO
WRITE (10,*)
IF (L_M<0.5) THEN
WRITE (10,*) "TEMP.=",QT," MEMBRANE OFF"
ELSE
WRITE (10,*) "TEMP.=",QT," MEMBRANE ON"
END IF
DO I = 1, 50
N_TOT=SUM(N(5,I,1:7))
WRITE(10,'(1X,150G15.6,1X)')
N(5,I,1)/N_TOT,N(5,I,2)/N_TOT,N(5,I,3)/N_TOT,N(5,I,4)/N_TOT,N(5,I,5)/N
_TOT,N(5,I,6)/N_TOT
END DO
WRITE (10,*)
WRITE (10,*) "CONSUMPTION OF CH4 "," PRODUCTION OF H2"
DO I = 1, 50
WRITE(10,'(1X,100G14.5)') N(5,I,1)/N(5,1,1),(2*N(5,1,1)-
2*N(5,I,1)+N(5,1,4)-N(5,I,4))/N(5,1,1)
END DO
WRITE (11,*)
WRITE (11,*) "OVERALL CONSUMPTION OF CH4 "," PRODUCTION OF
H2",LO,"",LO2
DO I = 1, 50

```

```

WRITE(11,'(1X,100G14.5)')
SUM(N(1:5,I,1))/SUM(N(1:5,1,1)),(2*SUM(N(1:5,1,1))-
2*SUM(N(1:5,I,1))+SUM(N(1:5,1,4))-SUM(N(1:5,I,4)))/SUM(N(1:5,1,1))
END DO
DO J=1,50
Q(J)=(2*(N(5,1,1))-2*(N(5,J,1))+(N(5,1,4))-(N(5,J,4)))/(N(5,1,1))
END DO
WRITE (10,*)
WRITE (10,*) SUM(JH2(1:50))
QQ=(2*(N(5,1,1))-2*(N(5,50,1))+(N(5,1,4))-(N(5,50,4)))/(N(5,1,1))
T1(1:50)=T(5,1:50)
WRITE (10,*) QQ
TOTAL = ETIME(ELAPSED)
END SUBROUTINE

```

!REAKSİYON HIZLARININ HESAPLANDIĞI ALT PROGRAM

```

SUBROUTINE RATES (T,P,RR,RC,TS)
REAL(4)::R=8.31451
REAL(4)::QR
REAL(4)::T,TS,KCH4,KCO,KH2O,KH2,KC(2)
REAL(4),DIMENSION(7)::P,RC,PR
REAL(4),DIMENSION(6)::K1,K,ETA,RR
K(1)=9.49E16*EXP(-240.1E3/(R*T))
K(2)=4.39E4*EXP(-67.13E3/(R*T))
K(3)=2.29E16*EXP(-243.9E3/(R*T))
K(4)=3.96E7*EXP(-166.0E3/(R*T))
K(5)=1.51E-1*EXP(-29.0E3/(R*T))
K(6)=8.71E-2*EXP(-23.7E3/(R*T))
KCH4=6.65E-6*EXP(38.28E3/(R*T))
KCO=8.23E-7*EXP(70.65E3/(R*T))
KH2O=1.77E5*EXP(-88.68E3/(R*T))
KH2=6.12E-11*EXP(82.9E3/(R*T))
K1=0.0

```

```

K1(1)=100*EXP(-26830/TS+30.114)
K1(2)=EXP(4400/TS-4.036)
K1(5)=EXP(-26262/TS+38.9)
K1(6)=EXP(-30782/TS+42.97)
KC(1)=1.26E-1*EXP(27300/(R*T))
KC(2)=7.78E-7*EXP(92800/(R*T))
QR=1+KCO*P(5)+KH2*P(6)+KCH4*P(1)+KH2O*P(4)/P(3)
RR(4)=K(4)*P(1)*P(2)
RR(5)=K(5)*P(1)*P(4)*(1-P(5)*P(6)**3/(K1(5)*P(1)*P(4)))
RR(6)=K(6)*P(1)*P(3)*(1-P(5)**2*P(6)**2/(K1(6)*P(1)*P(3)))
PR(1:7)=P(1:7)/100.0
K1(1)=K1(1)/100.0
RR(1)=1.17E15*3.6*EXP(-240.1E3/(R*T))*(PR(1)*PR(4)/PR(6)**2.5-
PR(5)*PR(6)**0.5/K1(1))/QR**2
RR(2)=5.43E5*3.6*EXP(-67.13E3/(R*T))*(PR(5)*PR(4)/PR(6)-
PR(3)/K1(2))/QR**2
RR(3)=2.83E14*3.6*EXP(-243.9E3/(R*T))*(PR(1)*PR(4)**2/PR(6)**3.5-
PR(3)*PR(6)**0.5/(K1(1)*K1(2)))/QR**2
RC(1)=-RR(1)-RR(3)-RR(4)-RR(5)-RR(6)          !CH4
RC(2)=-2*RR(4)                                  !O2
RC(3)=RR(2)+RR(3)+RR(4)-RR(6)                  !CO2
RC(4)=-RR(1)-RR(2)-2*RR(3)+2*RR(4)-RR(5)       !H2O
RC(5)=RR(1)-RR(2)+RR(5)+2*RR(6)                 !CO
RC(6)=3*RR(1)+RR(2)+4*RR(3)+3*RR(5)+2*RR(6)     !H2
END SUBROUTINE

```