

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PETROL TÜREVİ SIVI YAKITLARA İLİŞKİN KİMYASAL EKSERJİ
HESAPLAMALARI**

Kimya Mühendisi Esra KUTLU

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Esen BOLAT (YTÜ)

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

İSTANBUL, 2007

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTMA LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ.....	ix
ÖZET.....	x
ABSTRACT	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. ENERJİ VE EKSERJİ.....	3
2.1 Termodinamik Yasalar	4
2.2 Ekserji ve Bileşenleri	10
3. KİMYASAL EKSERJİ.....	14
3.1 Kimyasal Ekserji Hesaplama Yöntemleri.....	14
3.1.1 Sussman Tarafından Önerilen Yöntem.....	15
3.1.2 Szargut, Moris ve Steward Tarafından Önerilen Yöntem	17
3.1.2.1 Standart Kimyasal Ekserji Hesaplama Modeli	17
3.1.2.2 Atmosferdeki Referans Madde Türlerinin Kimyasal Ekserji Hesaplamaları	20
3.1.2.3 Hidrosferdeki Referans Madde Türlerinin Kimyasal Ekserji Hesaplamaları.....	22
3.1.2.4 Litosferdeki Referans Madde Türlerinin Kimyasal Ekserji Hesaplamaları	24
3.1.2.5 Çözeltilerin Kimyasal Ekserji Hesaplamaları.....	26
3.1.2.6 Yakıtların Kimyasal Ekserji Hesaplamaları	27
3.1.3 Bejan, Tsatsaronis ve Moran Tarafından Önerilen Yöntem.....	31
3.1.3.1 Gazların ve Gaz Karışımlarının Standart Kimyasal Ekserji Hesaplamaları.....	31
3.1.3.2 Yakıtların Kimyasal Ekserji Hesaplamaları	33
3.1.4 Kabo, Govin ve Kozyro Tarafından Önerilen Yöntem	33
3.1.4.1 Referans Çevre Modeli	34
3.1.4.2 Alkanların Farklı Sıcaklıklardaki Ekserji Hesaplamaları.....	35
3.1.5 Rivero, Rendon ve Monroy Tarafından Önerilen Yöntem.....	37
3.1.5.1 Ham Petrol Karışım Karakterizasyonu	37
3.1.5.2 Ham Petrol Karışımlarının Kimyasal Ekserji Hesabı.....	38
3.1.6 Govin, Diky, Kabo ve Blokhin Tarafından Önerilen Yöntem.....	39
3.1.6.1 Kimyasal Ekserji Eşitliği	40
3.1.6.2 İdeal Çözeltinin Karışma Etkisi ve İdeal Çözelti Olmamanın Etkisi	41

3.1.7	Rivero, Montero ve Garfias Tarafından Önerilen Yöntemler	41
3.1.7.1	Szargut Modeli.....	41
3.1.7.2	Kotas Modeli	43
4.	PETROL VE PETROL TÜREVİ YAKITLAR.....	44
4.1	Petrolün Oluşumu ve Tarihi	44
4.2	Petrolün Kimyasal Özellikleri	44
4.3	Petrolün Fiziksel Özellikleri	45
4.3.1	Renk ve Koku	46
4.3.2	Yoğunluk, Özgül Ağırlık ve API Derecesi.....	46
4.3.3	Viskozite.....	47
4.3.4	Anilin Noktası.....	48
4.3.5	Isıl Özellikleri	49
4.3.6	Alevlenme Noktası	49
4.4	Petrol Türevi Ürünler.....	49
4.4.1	Rafineri Gazı.....	50
4.4.2	Sıvılaştırılmış Petrol Gazı (LPG).....	51
4.4.3	Benzin	51
4.4.4	Nafta	52
4.4.5	Uçak Yakıtı	53
4.4.6	Kerosen/Dizel	54
4.4.7	Fuel Oil	55
5.	PETROL TÜREVİ SIVI YAKITLARA İLİŞKİN KİMYASAL EKSERJİ HESAPLAMALARI.....	56
5.1	Petrol Türevi Sıvı Yakıtlara Uygulanabilecek Yöntemler	56
5.2	Yöntem Seçimi	57
5.3	Hesaplamalar ve Bulgular.....	68
5.3.1	Yakıtların Kimyasal Ekserjilerinin Hesaplanması.....	71
5.3.2	Yakıt Bileşenlerinin Standart Kimyasal Ekserjileri.....	74
6.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	78
	KAYNAKLAR.....	79
	ÖZGEÇMİŞ.....	81

SİMGE LİSTESİ

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

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

KISALTMA LİSTESİ

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

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Birleşik sistem şeması.....	7
Şekil 3.1 Tersinir prosesin sıcaklık-entropi diyagramı.....	15
Şekil 3.2 Szargut kimyasal ekserji hesaplama modelinin akış diyagramı.....	18
Şekil 3.3 Proses akış diyagramı.....	36
Şekil 4.1 Petrolün viskozite, API derecesi ve sıcaklık ilişkisi.....	48
Şekil 5.1 Sıvı yakıtlara uygulanan yöntemler ile elde edilen API derecesi ile yaklaşık kimyasal ekserjileri arasındaki ilişki.	73
Şekil 5.2 Sıvı yakıtlara uygulanan yöntemler ile elde edilen API derecesi ile yaklaşık kimyasal ekserjileri arasındaki ilişki.	73

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1	Ekserji bileşenleri.....	11
Çizelge 3.1	Atmosferdeki referans madde türlerinin kısmi basınçları ve kimyasal ekserji değerleri (T=298,15K, P=101,325 kPa).....	21
Çizelge 3.2	Hidrosferdeki referans madde türleri ve standart kimyasal ekserji değerleri ...	23
Çizelge 3.3	Dünya katmanının üst yüzeyinde bulunan bileşenler, litosferdeki referans madde türleri ve standart kimyasal ekserji değerleri	26
Çizelge 3.4	Farklı organik gruplar için β değerleri	29
Çizelge 3.5	Referans çevre modelindeki gaz referans madde türleri ve kuru hava ile %100 nemli havadaki kısmi basınçları.....	35
Çizelge 4.1	Bir petrolün genel elementel bileşimi	45
Çizelge 4.2	Ağır petrol örneklerinin elementer bileşimi	45
Çizelge 4.3	Kaynama noktaları ve API derecelerine göre petrol kesirlerinin sınıflandırılması	47
Çizelge 4.4	Bazı petrollere ait özgül ağırlık ve API dereceleri.....	47
Çizelge 4.5	Viskozite, yoğunluk ve API derecesinin hafif petrol, ağır petrol ve bitüm için değişim aralıkları	48
Çizelge 4.6	Anilin noktası.....	48
Çizelge 4.7	Petrol rafineri ürünleri ve karbon bileşiği aralıkları	50
Çizelge 4.8	Rafineri gazı bileşikleri ve kaynama noktaları	50
Çizelge 4.9	Benzinin özellikleri	51
Çizelge 4.10	Benzine eklenen katkı maddeleri	52
Çizelge 4.11	Jet yakıtı JP-4, JP-5, JP-7 ve JP-8'in özellikleri	53
Çizelge 4.12	JP-4'e eklenen katkı maddeleri	54
Çizelge 4.13	Dizel No.2 ve kerosenin özellikleri	54
Çizelge 4.14	Kerosenin özellikleri	54
Çizelge 4.15	Dizel yakıtlara eklenen katkı maddeleri	55
Çizelge 4.16	Fuel Oil No.2 ve No.6'nın özellikleri	55
Çizelge 5.1	Uygulanabilecek kimyasal ekserji hesaplama modelleri ve ilgili eşitlikler.....	56
Çizelge 5.2	Benzin bileşimi	58
Çizelge 5.3	Kerosen bileşimi	59
Çizelge 5.4	JP-4 bileşimi.....	60
Çizelge 5.5	JP-5 bileşimi.....	62
Çizelge 5.6	JP-7 bileşimi.....	63
Çizelge 5.7	JP-8 bileşimi.....	64
Çizelge 5.8	Dizel No.2 bileşimi.....	65
Çizelge 5.9	No-2 fuel oil bileşimi	67
Çizelge 5.10	Uygulanan kimyasal ekserji hesaplama yöntemleri.....	68
Çizelge 5.11	İncelenen yakıtların C, H, O, N ve S bileşimleri.	69
Çizelge 5.12	İncelenen yakıtların hesaplanan β değerleri.....	69
Çizelge 5.13	İncelenen sıvı yakıtların hesaplanan β , UID, AID ve yanma entalpisi değerleri.71	
Çizelge 5.14	İncelenen sıvı yakıtların hesaplanan kimyasal ekserji değerleri.....	71
Çizelge 5.15	İncelenen sıvı yakıtların API dereceleri ve yaklaşık kimyasal ekserji değerleri.72	
Çizelge 5.16	İncelenen yakıtlardaki bileşenlerin Eşitlik (3.14) ile hesaplanan kimyasal ekserji değerleri.....	75

ÖNSÖZ

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

Yük. Kimya Müh. Ömer Faruk Dilmaç'a bilgi ve tecrübe aktarımlarının yanında, eksik etmediği desteğinden dolayı özellikle çok teşekkür ederim. Ayrıca, bana destek olan tüm arkadaşlarıma ve eğitim hayatım boyunca emeği geçen tüm öğretmenlerime teşekkürlerimi sunarım.

Her adımda arkamda olan sevgili aileme de burada teşekkür etmek isterim. Ayrıca, göstermiş olduğu özen, sabır ve destek için hayat arkadaşım sevgili eşime teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET

Enerji günümüzün önemli konularından birisidir. Fosil enerji kaynaklarının azaldığı günümüzde, enerji kaynaklarının verimli kullanılması ve yenilenebilir enerji kaynaklarının yaygınlaştırılması enerji çalışmaları arasında önemli bir yer tutmaktadır. Fosil enerji kaynaklarından elde edilen yakıtların kullanıldığı proseslerin verimleri, kaynakların azalması sebebi ile daha da önemli hale gelmektedir.

Proseslerin verimleri termodinamik yasalar çerçevesinde hesaplanır. Termodinamiğin birinci ve ikinci yasası ekserji analizinde uygulanır. Yanma reaksiyonlarının ve konsantrasyon değişimlerinin gerçekleştiği prosesler gibi kimyasal değişim proseslerinin analizinde kimyasal ekserji analizi önemli bir yer tutar. Kimyasal ekserji analizi ile, bir kimyasal değişim prosesinden elde edilebilecek maksimum yararlı iş hesaplanabilir. Bu tip bir analizin yapılabilmesi için, tüm kimyasal maddelerin kimyasal ekserji değerleri gerekli olur. Dolayısıyla, petrol türevi yakıtlara ait kimyasal ekserji değerlerinin bilinmesi büyük önem taşımaktadır.

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

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

ABSTRACT

Energy is an important subject these days. Nowadays while the fossil energy sources are more and more getting decreased, to increase the usage of renewable sources of energy and to make them to be used efficiently became a wide spread subject of study. The efficiency of the processes applied to use the fuels obtained from fossil energy sources is getting more important due to the decrease of these sources.

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

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

Keywords: Chemical exergy, chemical exergy calculations, petroleum, petroleum fractions, chemical exergy calculations of petroleum fractions.

1. GİRİŞ

Enerji, modern hayatın tüm gereklilikleri ona bağılı olduğundan, günümüzün en önemli konularından birisi sayılır. Kullandığımız enerjinin çoğu, enerji dönüşüm sistemlerinden elde edilir. Ancak dönüşümü sağlanan enerji kaynaklarımız sınırlıdır ve zamanla azalmaktadır. Ayrıca, enerji kaynaklarının çevreye etkileri de günümüzün önemli konularından birisidir. Bütün bu kısıtlar, enerji ile ilgili çalışmaların gün geçtikçe artmasına sebep olmaktadır. Bu çalışmalar, yüksek teknoloji ve mühendislik gerektirmektedir. Bu bakımdan, enerjinin kullanımı ve enerji dönüşüm sistemlerinden enerji üretimi, bir ülkenin gelişmişlik göstergesi haline gelmiştir.

Enerji dönüşümlerinin gerçekleştiği ya da enerjinin aktarıldığı sistemlerde ve cihazlarda termodinamik bilimi önemli rol oynamaktadır. Dolayısıyla, enerji ile ilgili çalışmalar termodinamik kuralları çerçevesinde yapılmaktadır. En önemli çalışmalar, enerji dönüşüm sistemlerinin daha verimli hale getirilmesi çalışmalarıdır. Verimi artırılan sistemler sayesinde, aynı kaynaktan daha fazla enerji elde edilebilir, atıklar ve çevreye verilen zarar azaltılabilir. Hem çevreye zararlı etkilerinin olmaması hem de süreklilikleri sebebi ile, yenilenebilir enerji kaynaklarından enerji üretimine ilişkin de önemli çalışmalar yapılmaktadır.

Enerji dönüşüm sistemlerinde verimlerin iyileştirilmesi çalışmalarında, kullanılan makinelerin verimi ve dönüşüm proseslerinin verimi kadar, kullanılan yakıtın dönüşüm verimi de önemlidir. Zira kullanılan yakıtın enerjisinin, elde edilmek istenen enerji türüne olabildiğince yüksek oranda dönüştürülmesi istenir. Ancak, enerji dönüşümü %100 olamaz. Çevre faktörleri ve dönüşümü gerçekleştiren sistemlerin verimleri düşünüldüğünde, yakıtın enerjisinin tamamının mekanik ya da ısı enerjisine dönüştürülmesi olanaksızdır. Bu durumda, yakıttan elde edilebilecek maksimum enerji (ekserji) sınırlıdır.

Yakıt enerjisinin dönüştürüldüğü sistemlere pek çok örnek verilebilir. Bir buharlı güç üretim tesisinde, kazanda (ya da reaktörde), yakıtın kimyasal enerjisi ısı enerjisine dönüşür. Isı enerjisi suya verilir ve su buharlaşır. Su buharının enerjisi buhar türbininde mekanik enerjiye dönüştürülür ve mekanik enerji kullanılarak jeneratörde elektrik enerjisi üretilir. İçten yanmalı bir motorda, yakıtın kimyasal enerjisi mekanik enerjiye dönüştürülür. Hava-yakıt karışımı sıkıştırılır ve kıvılcım ile, yanma başlatılır. Yanma gazlarının genişlemesi ile, krankmili pistonu iter ve hareket sağlar. Gaz türbin motorları da genel olarak itki gücü sağlamak için kullanılır. Türbin bir kompresörle birlikte çalışır ve kompresör yanma için gereken havayı

sağlar. Egzos gazlarının nozülde genişlemesi gereken itki gücünü oluşturur. Güç üretiminde de kullanılan gaz türbinlerinde, kompresörün dışında bir elektrik jeneratörüne bağlı olan türbin ile, elektrik elde edilir. Yakıt pillerinde ise, iyon değiştirici membranda, yakıtın kimyasal enerjisi elektrik enerjisine dönüştürülür.

Yakıtlı sistemlere ilişkin verilen örneklerin çoğunda ve burada bahsedilmeyen pekçok başka sistemde, bazı petrol ürünleri yakıt olarak kullanılır. Petrol, en önemli ve tükenmekte olan enerji kaynaklarımızdan biridir. Petrol sahibi olma bakımından bazı ülkeler şanslı iken, bazı ülkeler petrolü ithal etmek zorundadır. Hem tükenmekte olması hem de ithal ediliyor olması sebebi ile, petrol için yapılan harcamalar daha da arttırılmaktadır. Bu noktada verim, petrol ve petrol ürünlerinin kullanıldığı sistemlerde, daha da fazla öneme sahiptir.

Enerji çalışmalarında, yakıtın verimli dönüşümünün sağlanabilmesi için, yakıtın sahip olduğu enerjinin bilinmesi gerekmektedir. Ayrıca, kimyasal enerjinin %100 verimle dönüşemediği, dolayısıyla yakıtın ancak bir kısmının (yani ekserjisinin) dönüştürülebilir olduğu bilindiğine göre, yakıtın kimyasal ekserji verilerinin de bilinmesi gerekmektedir. Bu durumda, petrol ürünlerinin kimyasal ekserji değerleri de enerji sistemlerinde önemli veriler haline gelmektedir. Ancak, karmaşık yapıları ve kaynaklarına göre özelliklerinin değişiyor olması sebebi ile, petrol ürünlerinin kimyasal ekserjilerinin hesaplanması oldukça zordur.

Bu çalışmada, ekserji, kimyasal ekserji, kimyasal ekserjiyi hesaplama yöntemleri, petrol ve petrol türevi yakıtlara ilişkin bilgiler verilmiş; bazı enerji çalışmalarında birincil bilgi kaynağı olabilecek bulgular elde etmek amacıyla, incelenen kimyasal ekserji hesaplama yöntemleri arasından seçilen hesaplama yöntemleri ile bazı petrol türevi yakıtların kimyasal ekserjileri hesaplanmıştır.

2. ENERJİ VE EKSERJİ

Enerji kavramı ilk olarak Newton'un kinetik ve potansiyel enerji hipotezi ile tanınmıştır. Bu hipotez 19. yy. başlarında büyük bir başarı olarak değerlendirilmiştir. Enerji doğrudan gözlenemeyen, skaler bir büyüklüktür; depolanabilir ve doğrudan olmayan yöntemler ile ölçülebilir. Bir sistemin enerjisini ölçmek zordur; ancak, enerjisindeki değişimi ölçmek daha kolaydır. Enerji farklı türlerde sınıflandırılabilir. Bir türdeki enerji diğer bir türdeki enerjiye dönüştürülebilir ya da sistemler arasında aktarılabilir. Enerji dönüşümleri ve enerji geçişleri termodinamik yasalar çerçevesinde gerçekleşir.

Enerji türleri termodinamik biliminde makroskopik enerji ve mikroskopik enerji şeklinde ikiye ayrılır. Makroskopik enerji, sistemin tümünün dış bir referans noktaya göre sahip olduğu enerjidir ve hareket, yerçekimi, manyetizma, elektrik ve yüzey gerilme gibi dış etkenlere bağlıdır. Kinetik enerji, potansiyel enerji örnek olarak verilebilir (Dinçer vd, 2001).

Mikroskopik enerji ise, sistemin moleküler yapısı ve molekül düzeyindeki hareketliliği ile ilgilidir. Dış referans noktalara bağlı değildir. Mikroskopik enerjilerinin toplamı iç enerji olarak adlandırılır. Bir sistem moleküler düzeyde ele alınacak olursa, moleküller, genelde rastgele hareket ederler. Moleküllerin yerdeğiştirme, titreşim ve dönme enerjilerinin toplamından oluşan bir kinetik enerjileri vardır. Bu kinetik enerjiye duyulur enerji denir. Sıcaklık arttıkça moleküllerin hareketliliği artar; dolayısıyla, duyulur enerji ve buna bağlı olarak iç enerji de artar.

İç enerjiyi oluşturan diğer enerji gizli enerjidir. Gizli enerji moleküller arası kuvvetlerle ilgilidir. Katı maddelerde, moleküler arası kuvvetler daha fazladır. Katı bir maddeye enerji verilerek sıvı hatta gaz hale getirilebilir ve gaz durumunda madde daha büyük bir iç enerjiye sahip olur.

Sistemde herhangi bir kimyasal değişim olmadığı zaman, gizli ve hissedilir enerjilerdeki değişimler gerçekleşir. Bir molekülün atomları arasındaki bağlar bu durumda önemli değildir. Bağların bozulması ve yeni bağların oluşması gibi kimyasal değişimler iç enerjiyi değiştirir. Bir molekülün atomları arasındaki kuvvetlerle ilgili iç enerjiye kimyasal enerji denir.

Mikroskopik ve makroskopik enerji bir sistemin toplam enerjisini oluşturur. Bu enerjiler sistem içerisinde bulunduğu ya da depolandığı için, statik enerji olarak adlandırılır. Sistem içerisinde depolanamayan enerji dinamik enerjidir. Enerjinin dinamik biçimleri, sistem sınırlarını geçerken algılanır; sistem tarafından kazanılan ya da kaybedilen enerjidir. Kapalı

bir sistemde enerji geçişi iş ya da ısı şeklinde olabilir. Kapalı olmayan bir sistemde enerji kütle ile de taşınır. Isı şeklinde enerji geçişi sıcaklık farkından meydana gelir. Eğer enerji geçişi ısı farkından kaynaklanmıyorsa, iştir.

Enerji geçişi ve dönüşümlerini tanımlayan termodinamiğin birinci ve ikinci yasası, 1850'lerde öncelikle William Rankin, Rudolph Clausius ve Lord Kelvin'nin yaptıkları çalışmalarla ortaya konulmuştur (engel vd, 1996).

2.1 Termodinamik Yasalar

Termodinamiğin birinci yasası, enerjinin korunumu yasasıdır. Yani enerji yok edilemez, ancak bir türünden diğer bir türüne dönüştürülebilir. Birinci yasa, enerjinin miktarı üzerinde durmaktadır. Süreçler sonunda değişik enerji türlerinin toplamı sabit kalır (Arıkol, 1985). En genel tanımı ile, sistem ile sistemin bulunduğu evre arasındaki etkileşimde, sistemin kazandığı/kaybettiği enerji, çevrenin kaybetmiş/kazanmış olduğu enerjiye eşittir.

Bir sistemin toplam enerjisi, sahip olduğu tüm makroskopik ve mikroskopik türdeki enerjilerin toplamıdır (engel vd, 1996).

$$E_{\text{sistem}} = U + KE + PE \quad (2.1)$$

Kapalı bir sistemin evre ile etkileşimi sonunda toplam enerjisindeki değişim, genel olarak elektriksel, manyetik, yüzey etkileri gibi etkilerin olmadığı varsayılarak, i enerjisindeki, potansiyel enerjisindeki ve kinetik enerjisindeki değişimlerin toplamı olacaktır.

$$\Delta E_{\text{sistem}} = \Delta U + \Delta KE + \Delta PE \quad (2.2)$$

Kapalı bir sistemin evre ile etkileşimi sırasında sınırlarından gerçekleşecek iş ya da ısı şeklinde enerji geçişleri, sistemdeki toplam enerjiyi değiştirir. Bu durumda, sisteme ya da sistemden iş ve ısı olarak enerji geçişi, sistemin toplam enerjisindeki değişime eşit olacaktır.

$$\pm Q \pm W = \Delta E \quad (2.3)$$

Sisteme olan ısı geçişi artı, sistemden olan ısı geçişi ise eksi işaretlidir. Burada, sisteme olan ısı geçişiyle sistem tarafından yapılan iş artı alınır. Sistemden olan ısı geçişiyle sisteme yapılan iş eksi işaretlidir. Bu durumda, en genel hali ile termodinamiğin birinci yasası yani enerji korunumu eşitliği şu şekilde yazılır:

$$Q - W = \Delta E \quad (2.4)$$

Burada W işi, sistemin sınırının değiştirmesi ile sonucu elde edilen sınır işi ve diğer işler olmak üzere, değişik biçimdeki işleri kapsayan net iştir. Sınır işi, sistemin genişlemesi ya da

sıkışması durumunda P basıncının hacim üzerindeki etkisidir.

$$W = W_{\text{çevre}} + W_{\text{diğer}} \quad (2.5)$$

Ayrıca, genel olarak sistemlerde kinetik ve potansiyel enerjide bir değişim olmadığı varsayılır; ve sistemin enerji değişimi, iç enerji değişimine eşit alınır. İç enerji de, sabit basınç altında yazılırsa,

$$\Delta E = \Delta U \quad (2.6)$$

$$\Delta E = \Delta H + P \Delta V \quad (2.7)$$

Son olarak, eşitlik aşağıdaki şekli alır:

$$Q - (W_{\text{çevre}} + W_{\text{diğer}}) = \Delta U = \Delta H + P \Delta V \quad (2.8)$$

Kendiliğinden oluşan dönüşümler sadece belirli bir yönde gerçekleşebiliyorsa da, termodinamiğin birinci yasası dönüşümün yönü hakkında herhangi bir bilgi vermemektedir. Yani bir türdeki enerji bir diğer türdeki enerjiye dönüşürken, dönüşüm prosesinin mümkün olup olmadığına bakılmadan, enerji miktarlarının birbirlerine eşit olduğu belirtilir. Ancak düşük sıcaklıkta bir sistemden, yüksek sıcaklıkta bir sisteme kendiliğinden ısı aktarımı mümkün değildir. Görüldüğü gibi, bazı dönüşümler kendiliğinden gerçekleşebilir bazıları gerçekleşmemektedir. Ayrıca, gözlemler enerjiler birbirlerine dönüştürüldüğünde verimliliklerin farklı olduğunu göstermektedir. Yani enerjinin kalitesi değişmektedir. Isı enerjisi ele alınacak olursa, ısı enerjisinin sadece bir bölümü işe dönüştürülebilir, ayrıca, bu dönüşümün gerçekleşmesi için özel sistemlerde gerekli olur. Bunun yanında, çevrenin iç enerjisi ile iş elde edilememektedir. Buradan, bir enerjinin diğer enerji türlerine tümünün dönüştürülemediği, ancak bir kısmının dönüştürülebilir olduğu ve bazen özel sistemler gerektirdiği anlaşılmaktadır. Yani enerji dönüşümlerinde bazı kısıtlar mevcuttur. Termodinamiğin ikinci yasası, enerji dönüşümlerindeki bu kısıtlara açıklama getirmektedir.

Termodinamiğin ikinci yasasının temelleri Kelvin, Planck ve Clausius'un yaptıkları çalışmalar sonucunda geliştirdikleri ifadeler ile atılmıştır (Çengel vd, 1996). Kelvin, yüksek sıcaklıkta bir kaynaktan alınan ısının tamamının işe dönüştürülemeyeceğini belirtmiştir. Planck da bu açıklamayı destekleyici olarak, bir kaynaktan alınan ısının tümünü işe dönüştürebilecek bir sistemin mümkün olmadığını belirtmiştir. Clausius, soğuk bir kaynaktan sıcak bir kaynağa kendiliğinden ısı geçişinin mümkün olmadığını belirterek enerji dönüşümlerindeki kısıtlamaya katılmıştır.

Isı enerjisini işe dönüştüren sisteme ısı makinesi denir. Isı makinelerinde, yüksek sıcaklıkta

bir ısı kaynağından alınan ısı enerjisinin bir bölümü işe dönüştürülür. Kalan ısı enerjisi düşük sıcaklıkta bir ısı kaynağına verilir ve bu sistem çevrim halinde çalışır. Bu dönüşümde, görüldüğü gibi, dönüşümün %100 olması mümkün değildir. Bu nedenle maksimum teorik verimliliğin saptanması önemlidir. Carnot, ısı makineleri ile ilgili yaptığı çalışmalar sonucunda ısı makinelerinin verimleri ile ilgili bazı sonuçlara ulaşmıştır. Bu sonuçlar Carnot ilkeleri olarak bilinir. Carnot ilkelerine göre bir ısı makinesinde verim, elde edilen net iş miktarının giren enerjiye oranı ile bulunmaktadır ve giren enerji T_h ile gösterilen yüksek sıcaklıklı enerji deposundan geçen ısı enerjisidir (Çengel vd, 1996).

$$\eta = \frac{W}{Q_h} \quad (2.9)$$

Elde edilen net iş, giren enerji ile çıkan enerji arasındaki farktır.

$$W = Q_h - Q_c \quad (2.10)$$

Bu durumda verim;

$$\eta = \frac{Q_h - Q_c}{Q_h} \quad (2.11)$$

$$\eta = 1 - \frac{Q_c}{Q_h} \quad (2.12)$$

Carnot ilkelerine göre, sıcak ve soğuk enerji kaynağındaki enerjiler sahip oldukları sıcaklıklarının bir fonksiyonu olarak da ifade edilebilir. Bu durumda, verim de sıcaklığın bir fonksiyonu haline gelir.

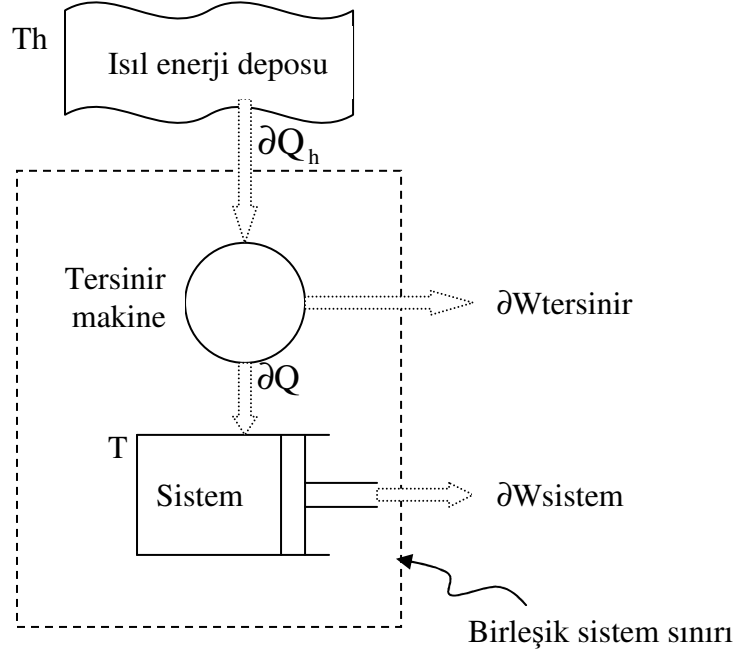
$$\frac{Q_h}{Q_c} = \frac{f(T_h)}{f(T_c)} \quad (2.13)$$

Lord Kelvin, bu sıcaklık fonksiyonunu ifade etmiştir. Sıfırdan küçük olamayan bir sıcaklık ölçeği oluşturmuştur. Kelvin sıcaklık ölçeği, standart referans bir hal olan suyun üçlü hal noktasına sayısal bir değer verilerek tanımlanmıştır. Bu noktada sıcaklık 273 K'dir. Bu durumda, eşitlik şu şekli alır:

$$\frac{Q_h}{Q_c} = \frac{T_h}{T_c} \quad (2.14)$$

Buraya kadar, termodinamiğin ikinci yasası ısı enerjisinin geçişi ile çalışan sistemler ele alınarak incelenmiştir. Clausius da termodinamiğin ikinci yasasının bir başka ifadesini vermiştir. Bu ifade herhangi bir çevrim ile çalışan sisteme uygulanabilir.

Clausius eşitsizliğini anlayabilmek için, yüksek sıcaklıktaki bir ısı kaynağından ısıyı alan, aldığı ısı enerjisinin bir bölümünü işe dönüştüren ve kalanı başka bir sisteme veren tersinir bir makine ile, kalan ısı enerjisi ile iş üreten bir sistemin bir arada bulunduğu birleşik bir sistem ele alınır. Şekil 2.1`de sistem şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.1 Birleşik sistem şeması.

Bu birleşik sistemde enerji korunumu eşitliği şöyle yazılır:

$$\partial Q_h - \partial W = \partial E \quad (2.15)$$

$$\partial W = \partial Q_h - \partial E \quad (2.16)$$

Buradaki iş terimi, hem tersinir makinenin hem de sistemin ürettiği toplam işi içermektedir.

$$\partial W = \partial W_{\text{tersinir}} + \partial W_{\text{sistem}} \quad (2.17)$$

Carnot ilkeleri ve Kelvin ölçeğinden elde edilen eşitlikten yararlanılarak, yüksek sıcaklıktaki ısı kaynağından alınan ısı enerjisi ve sisteme verilen ısı enerjisi, sıcaklıkları ile ifade edilebilir:

$$\frac{\partial Q_h}{T_h} = \frac{\partial Q}{T} \quad (2.18)$$

$$\partial Q_h = T_h \frac{\partial Q}{T} \quad (2.19)$$

Bu eşitlik enerji korunumu eşitliğinde yerine konursa;

$$\partial W = T_h \frac{\partial Q}{T} - \partial E \quad (2.20)$$

Sistemin bir çevrim tamamladığı durum ele alınırsa, çevrim boyunca enerji değişimi sıfır olur:

$$\partial E = 0 \quad (2.21)$$

Çevrimin gerçekleştiği sistemde, enerji korunumu eşitliği şu hale gelir:

$$W = T_h \oint \frac{\partial Q}{T} \quad (2.22)$$

Sistem incelendiğinde, bir sıcak ısı deposundan ısı alınıp iş yapılıyor gibi görünmektedir. Ancak Kelvin-Planck ifadesinden bilinir ki, çevrim gerçekleştirerek çalışan bir sistem, tek bir ısı deposu ile ısı alışverişinde bulunarak net iş üretemez. Bu durumda, buradaki net iş pozitif değer alamaz. Kelvin sıcaklığı (T_h) sıfırdan küçük bir değer alamayacağına göre, aşağıdaki eşitsizliğe ulaşılır (Dinçer vd, 2001):

$$\oint \frac{\partial Q}{T} \leq 0 \quad (2.23)$$

Bu eşitsizliğe Clausius eşitsizliği denmektedir. Tersinmezliklerin olmadığı durumda, başlangıç ve bitiş halleri aynı olacağından, net iş sıfır olacaktır ve eşitsizlik sifıra eşit olacaktır. Tersinmezliklerin varlığında ise net iş negatif olmak zorundadır yani eşitsizlik sıfırdan küçük olacaktır (Dinçer vd, 2001).

Clausius bu eşitsizliği incelediği herhangi 1 ve 2 halleri arasında herhangi iki içten tersinir hal değişimine uygulamış. Değerlerin yola bağımlı olmadığını, sadece 1 ve 2 noktalarındaki hallerine bağlı olduğunu görmüş. Clausius, çalışmaları sonucunda 1865'te, yeni bir termodinamik özellik bulduğunu anlamış ve buna "S" ile gösterdiğimiz entropi adını vermiştir.

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\partial Q}{T} = S_2 - S_1 \quad (2.24)$$

Clausius eşitsizliği, 1 ve 2 halleri arasında, 1'den 2 haline tersinir ya da tersinir olmayan, 2'den 1 haline ise tersinir bir prosesle ulaşıldığı bir çevrim için uygulanırsa, entropinin üretildiği ilkesine ulaşılır (Çengel vd, 1996).

Eşitlik (2.23)'ün çevrim boyunca integrali alınırsa Eşitlik (2.25) elde edilir:

$$\int_1^2 \frac{\partial Q}{T} + \int_2^1 \frac{\partial Q}{T} \leq 0 \quad (2.25)$$

2'den 1 haline geçiş tersinir olduğuna göre, bu integral yerine entropi eşitliği yazılabilir:

$$\int_1^2 \frac{\partial Q}{T} + (S_1 - S_2) \leq 0 \quad (2.26)$$

Gerekli düzenlemeler yapıldığında, Eşitlik (2.27)'de görüldüğü gibi, sistemdeki entropi değişimi için 1 ve 2 halleri arasındaki değişimden daha büyük bir değere ulaşılır.

$$(S_2 - S_1) \geq \int_1^2 \frac{\partial Q}{T} \quad (2.27)$$

$$\Delta S \geq \int_1^2 \frac{\partial Q}{T} \quad (2.28)$$

Bu durumda, entropi üretimi varlığında eşitliğin mümkün olduğu görülmektedir (Dinçer vd, 2001). Eşitlikte yazılırsa:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\partial Q}{T} + S_{\text{üretim}} \quad (2.29)$$

Bu eşitlik şu şekilde özetlenebilir:

$$\text{Entropi değişikliği} = \text{Entropi aktarımı} + \text{Entropi üretimi} \quad (2.30)$$

Entropi değişikliği proseslerin sadece son halleri ile ilgilidir. Entropi aktarımı ısı aktarımı olduğunda gerçekleşir. Daha doğrusu, bir ısı geçişi her zaman $\int_1^2 \partial Q/T$ miktarda entropi geçişi

ile gerçekleşir (Çengel vd, 1996). Entropi üretimi sistemdeki tersinmezlikler sebebi ile olur; tersinmezliklerin olmadığı durumda değeri sıfır, tersinmezlikler varlığında da sıfırdan büyük olmak zorundadır. Gerçekte doğal olaylar hep termodinamik denge konumuna ulaşma isteği ile gerçekleşir ve tersinir değildir. Bu durumda, entropinin sürekli üretildiği ve evrenin entropisinin sürekli arttığı bilgisine ulaşılır.

Entropi, moleküler düzensizlik, moleküler rastgelelik anlamına gelir. Bir sistem daha düzensiz bir hal aldıkça, moleküllerin konumları belirsizleşecek ve entropi artacaktır. Düzenli olmayan bir enerji ise işe dönüştürülememektedir. Enerjinin niteliği kavramı burada anlaşır hale gelmektedir. Bir değişim sırasında enerjinin miktarı her zaman korunur ancak niteliği her zaman azalır. Nitelikteki bu azalma entropi artışı ile olur.

Görüldüğü gibi termodinamiğin ikinci yasası, enerji dönüşümlerindeki kısıt durumu ortaya koymaktadır: bir değişim, entropi üretimi nedeniyle, her zaman entropinin artışı yönünde

gerçekleşir. Niteliğin azalmasına sebep olan entropinin artışı, bir enerjinin diğer bir enerji türüne dönüşebilen belli bir miktarının varlığını ortaya koymaktadır.

Bu durumda, enerjinin iki kısımdan meydana geldiği sonucuna varılır; diğer bir enerjiye dönüştürülebilir kısmı yani “ekserji” ve diğer enerji türlerine dönüştürülemeyen kısmı yani “anerji”. Dolayısıyla, enerji, ekserji ile enerjinin toplamından oluşmaktadır (Arıkol, 1985).

$$\text{ENERJİ} = \text{EKSERJİ} + \text{ANERJİ} \quad (2.31)$$

Enerjinin kullanılabilir kısmı yani ekserji, sistemin çevre ile termodinamik dengeye ulaştığı tamamen tersinir bir süreçten elde edilebilecek maksimum iştir. Eşitlik (2.31)’den ekserji, toplam enerjiden kullanılmayan enerjinin farkı olarak da tanımlanabilir.

$$\text{EKSERJİ} = \text{ENERJİ} - \text{ANERJİ} \quad (2.32)$$

2.2 Ekserji ve Bileşenleri

Ekserjinin temelleri, termodinamiğin ikinci yasasının ortaya konması ile atılmıştır. Ekserjinin tanımı ise ilk olarak 1889’da Georges Gouy tarafından, “sabit ve belli dış şartlarda belirlenmiş bir halden diğer hale geçerken elde edilen maksimum iş” şeklinde “kullanılabilir enerji” olarak yapılmıştır. “Ekserji” olarak tanımlanması ise ilk olarak 1956’da Rant tarafından yapılmış ve uluslararası kabul görmüştür.

Bugün, sabit ve belli dış şartlar “çevre şartları” olarak, ekserji ise “bir sistemden, sistem çevre ile dengeye gelene kadar elde edilebilecek maksimum yararlı iş” olarak tanımlanmaktadır. Sistem her zaman çevresi ile birlikte değerlendirilmektedir. Bu nedenle, sistemin bulunduğu çevrenin de iyi tanınması gerekmektedir (Szargut vd, 1988).

Çevrenin özelliklerini sıcaklığı, basıncı ve kimyasal bileşimi oluşturmaktadır. Fiziksel çevremiz oldukça karmaşıktır ve bu verilerin bilinmesi kolay değildir. Bu nedenle, bir sistemin ekserjisi hesaplanırken çevre tanımlamaları yapılmaktadır. Çevrenin sıcaklığı (T_0) ve basıncı (P_0), çok büyük olan çevre sisteminde homojendir. Genel olarak, sıcaklık 25°C ve basınç da 1 atm’dir. Çevrenin kimyasal bileşimi ise, sabit değildir ve ekserji hesaplama yöntemlerine göre farklılıklar gösterir. Örneğin Szargut’un ekserji hesaplama yöntemine göre çevre, dünyadaki atmosfer, hidrosfer ve litosferde (karada) bol miktarda bulunan maddelerin bileşiminden oluşan bir sistemdir (Szargut vd, 1988). Bu maddeler çevre içerisinde dengededir.

Sistem çevre ile fiziksel ve kimyasal olarak aynı koşullara sahip ise, yani çevre ile tam dengede ise, iş potansiyeli olmaz ve bu duruma “ölü hal” denir. Eğer sistem çevresi ile sadece

kimyasal bileşim olarak dengede değil ise, bu duruma “yarı ölü hal” denir. Yarı ölü halde iş potansiyeli vardır.

Ekserjinin iki türü mevcuttur; birincisi madde ile taşınmayan, enerji ile aktarılan kısmıdır, diğeri de madde ile taşınan, maddenin içinde bulunan kısmıdır. Genel olarak sistem ile çevre arasındaki nükleer, yüzeysel gerilim ve manyetik gibi etkileşimler yok kabul edilir.

Enerji aktarımı ekserjisini, iş ve ısı ekserjileri oluşturmaktadır. Madde ekserjisini de, atalet ekserjisi ve maddesel ekserji oluşturmaktadır. Atalet ekserjisi, sistemin kinetik ve potansiyel hali ile ilgilidir ve maddesel ekserji de maddenin türüne ve haline bağlı olan fiziksel ve kimyasal ekserjilerdir (Rivero vd, 2002).

Ekserji bileşenleri Çizelge 2.1`de verilmektedir.

Çizelge 2.1 Ekserji bileşenleri (Rivero vd, 2002).

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

İşin ekserjisi işe eşittir.

$$\Xi_i=W \quad (2.33)$$

Isı ekserjisi de, bir ısı kaynağından elde edilebilecek maksimum iş olarak tanımlanır. Herhangi bir T sıcaklığına sahip Q ısısından, çevre ile dengeye gelirken elde edilebilecek maksimum iş ısı ekserjisidir.

$$\Xi_Q=Q(1-T_0/T) \quad (2.34)$$

Kinetik ve potansiyel enerjilerin de tamamı işe dönüştürülebilir, yani bir sistemin kinetik ve potansiyel enerjileri, kinetik ve potansiyel ekserjilerini oluşturur.

$$\Xi_k=1/2 (v^2-v_o^2) \quad (2.35)$$

$$\Xi_p= g (z-z_o) \quad (2.36)$$

Fiziksel ve kimyasal ekserji, sistemin fiziksel ve kimyasal halinin çevreninkinden farkına bağlıdır. Sistemin çevrenin bulunduğu hale ulaşırken geçireceği prosesler, termodinamik yasalar dahilinde yer alır. Bu durumda, termodinamik yasalar yardımı ile, prosesler sonucu elde edilebilecek maksimum yararlı iş hesaplanabilir.

Termodinamiğin birinci yasası Eşitlik (2.8) ile, ikinci yasa ise Eşitlik (2.29) ile tanımlanmıştır.

Eşitlik (2.29)'daki ısı terimi çekilir ve Eşitlik (2.8)'de yerine konulursa;

$$Q = T(S_2 - S_1) - T S_{\text{üretim}} \quad (2.37)$$

$$T(S_2 - S_1) - T S_{\text{üretim}} - (W_{\text{ç}} + W_{\text{d}}) = U_2 - U_1 \quad (2.38)$$

$$T(S_2 - S_1) - T S_{\text{üretim}} - P(V_2 - V_1) - W_{\text{d}} = U_2 - U_1 \quad (2.39)$$

Burada, W_{d} sınır işi dışındaki diğer tüm net işleri tanımlar, $T S_{\text{üretim}}$ entropi üretimi ile yıkıma uğrayan enerjidir. Maksimum yararlı işi elde etmek için, enerjinin yıkımının olmaması gerekir. Böylece, termodinamik yasalara göre, bir sistemden elde edilebilecek maksimum iş, Eşitlik (2.40) ile ifade edilebilir (Çengel vd, 1996);

$$W = (U_1 - U_2) + P(V_1 - V_2) - T(S_1 - S_2) \quad (2.40)$$

Burada, T sıcaklığı sistemin etkileşimde olduğu çevrenin sıcaklığı, basınç da aynı şekilde çevre basıncıdır. Bu eşitliğin ışığında, fiziksel ve kimyasal ekserji eşitlikleri elde edilebilir.

Fiziksel ekserji, bir sistemin bulunduğu P ve T koşullarından çevrenin tanımlanmış standart P_0 ve T_0 koşullarına ulaşana kadar elde edilebilecek maksimum yararlı iştir. Bu sisteme göre, Eşitlik (2.40) düzenlenirse, fiziksel ekserji eşitliğine ulaşılır. Çevre koşulları, sıfır alt indisi ile belirtilmiştir.

$$W = (U - U_0) + P_0(V - V_0) - T_0(S - S_0) \quad (2.41)$$

İç enerji entalpi ile ifade edilirse, Eşitlik (2.42) ile ifade edilen yararlı iş fiziksel ekserjidir:

$$W = (H - H_0) - T_0(S - S_0) \quad (2.42)$$

$$\Xi_{\text{f}} = [(H - H_0) - T_0(S - S_0)]_{\text{sabit } x} \quad (2.43)$$

Sistemin T sıcaklığını çevreninki ile dengeleyen prosten elde edilen ekserji “termal ekserji”, P basıncını çevreninki ile dengeleyen prosten elde edilen ekserji ise “mekanik ekserji” olarak tanımlanır.

Kimyasal ekserji, sistem çevre ile sıcaklık ve basınç bakımından dengeye ulaştıktan (yani yarı ölü hale geldikten) sonra, kimyasal dengeye ulaşırken (yani ölü hale geçerken) elde edilebilecek maksimum yararlı iş olarak tanımlanır. Daha açık bir anlatımla, çevreninki ile aynı sıcaklık ve basınçta bir sistemin, kimyasal bileşiminin çevreninki ile dengeye ulaşırken elde edilebilecek maksimum yararlı iş “kimyasal ekserji” olarak tanımlanır (Szargut vd, 1988).

Kimyasal dengelenme prosesi iki proseten oluşur. Çevrede bulunan referans madde türlerinin ürün olarak elde edildiği kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği proses, ve bu ürünlerin konsantrasyonlarının, çevredeki konsantrasyonlarına değiştiği proses. Bu proseslerden elde edilen maksimum yararlı iş de sırasıyla “reaksiyon ekserjisi” ve “konsantrasyon ekserjisi” olarak tanımlanır. Bu durumda, kullanılabilirlik eşitliğindeki entalpi ve entropi değerleri farkı, sabit standart sıcaklık ve basınçta reaksiyon varlığından ve konsantrasyon değişiminden meydana gelir.

$$\Xi_{\text{kim}} = [(H - H_0) - T_0(S - S_0)]_{\text{sabit } T, P} \quad (2.44)$$

3. KİMYASAL EKSERJİ

Kimyasal ekserji çevre sıcaklığı ve basıncındaki sistemin kimyasal bileşiminin çevre bileşimi ile dengeye ulaşma prosesinden elde edilebilecek maksimum yararlı iş olarak tanımlandığına göre, hem sistemin kimyasal bileşimi hem de çevrenin kimyasal bileşimi bilgileri çok önemlidir. Buradaki dengelenme prosesi izobarik ve izotermal kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği bir prosestir. Ancak çevrenin kimyasal bileşimi, sıcaklık ve basıncında gösterdiği farklılıktan daha fazla farklılıklar gösterir. Bununla beraber, nasıl çevre sıcaklığı ve basıncı standart bir değerde homojen olarak kabul ediliyorsa (25°C , 1 atm), çevrenin kimyasal bileşimi de çok farklılıklar göstermesine rağmen, standart çevre tanımı ile, doğal çevreyi olabildiğince yansıtan standart bir bileşimde referans maddelerden oluştuğu ve homojen olduğu kabul edilir.

Standart çevre kendi içerisinde dengededir. Örneğin, bir sanayi sitesindeki çevreye atılan karbondioksit gazı daha fazla olabilir ancak bunun çevrenin karbondioksit gazı bileşimini değiştirmede kabul edilir. Çevreyi oluşturan referans bileşenler de, en genel hali ile, atmosferdeki gaz madde türleri, hidrosferdeki çözülmüş madde türleri ve litosferdeki katı madde türleri olarak belirlenir.

Elementin T_0 (25°C) ve P_0 (1 atm) standart çevre koşullarındaki kimyasal ekserji değeri standart kimyasal ekserji olarak tanımlanır. Birçok madde için standart kimyasal ekserji değerleri tablolar halinde bulunmaktadır. Bu tablolar bir sistemin kimyasal ekserjisinin hesaplanmasında büyük kolaylıklar sağlamaktadır. Bununla beraber, kimyasal ekserjinin hesaplanması farklı yöntemler ile yapılabilmektedir. Bu farklı yöntemlerde çevrenin farklı bileşenlerden oluştuğu kabul edilir. Bu nedenle, standart kimyasal ekserji değerleri hesaplama yöntemlerine göre farklılıklar gösterebilmektedir. Hesaplamaları doğru yapmak için, seçilen yöntem uygulanırken o yöntemin çevre modeli kullanılmalıdır.

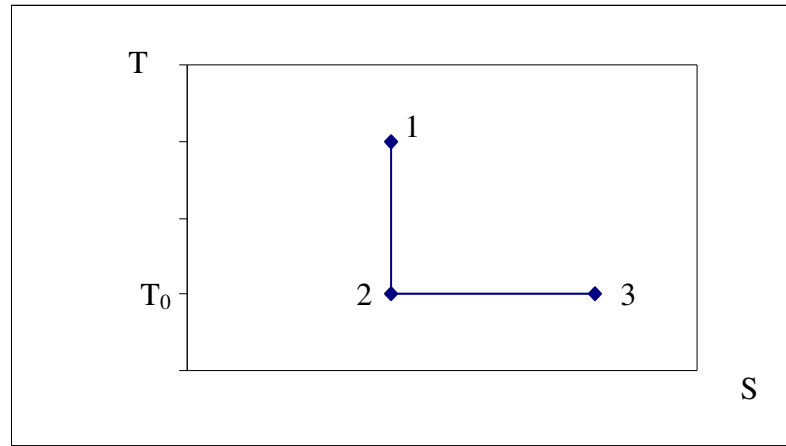
3.1 Kimyasal Ekserji Hesaplama Yöntemleri

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

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

3.1.1 Sussman Tarafından Önerilen Yöntem (Sussman, 1979)

Sussman'ın 1979 yılında yapmış olduğu çalışma, burada incelenen çalışmalar arasında en eskisidir. Sussman herhangi bir sistemden elde edilebilecek maksimum yararlı işe, ekserji değil, "kullanılabilirlik" demiştir. Kullanılabilirliği, bir sistemdeki maddenin atmosfer ile dengeye geldiği tamamen tersinir bir prosesten geçtiğinde elde edilebilecek maksimum teorik iş (tersinir iş) olarak tanımlamıştır. Bu proses sıcaklık-entropi diyagramı ile şu şekilde tanımlanabilir (Şekil 3.1): birinci durumdaki T sistem sıcaklığı izentropik olarak ikinci durumdaki T_0 çevre sıcaklığına değişmektedir. İkinci durumdaki sistem basınç ve konsantrasyonu izotermal bir proses ile üçüncü durumdaki çevre basıncı ve konsantrasyonuna değişmektedir.



Şekil 3.1 Tersinir prosesin sıcaklık-entropi diyagramı (Sussman, 1979).

Sussman, bu prosesteki enerji denkliğini şöyle verir:

$$Q - W = \Delta H \quad (3.1)$$

Burada;

Q = Prosese giren enerji.

W = Prosesten çıkan mil işi.

ΔH = Prosesi geçen maddenin entalpisindeki değişim.

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

$$W_{\text{mil}} = W_{\text{tersinir}} = W_{\text{maksimum}} = -(\Delta H - Q) \quad (3.2)$$

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

$$W_{\text{maksimum}} = \text{Kullanılabilirlik} = \Xi = -(\Delta H - T_0 \Delta S) \quad (3.3)$$

$$\Xi = -(\Delta H - T_0 \Delta S) = -((H_0 - H_1) - T_0(S_0 - S_1)) \quad (3.4)$$

Son durum çevre koşulları değil ise, kullanılabilirlikte değişimden bahsedilir:

$$\Delta \Xi = (\Delta H - T_0 \Delta S) = (H_2 - H_1) - T_0(S_2 - S_1) \quad (3.5)$$

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

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) \quad (3.6)$$

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

$$\Delta G = \Delta \Xi = \Delta H - T_0 \Delta S \quad (3.7)$$

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

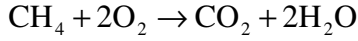
$$\Xi_{0(C_xH_yO_z)} = G_f^0 - xG_f^0(CO_2) - \frac{y}{2}G_f^0(H_2O) \quad (3.8)$$

Burada;

$\bar{E}_{0(C_xH_yO_z)}$ =Saf maddenin standart kimyasal kullanılabilirliği.

G_f^0 = Standart Gibbs serbest oluşum enerjisi.

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



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

$$\bar{E}_{0(CH_4)} = G_f^0(CH_4) - G_f^0(CO_2) - 2G_f^0(H_2O)$$

$$\bar{E}_{0(CH_4)} = -50,79 - (-394,36) - 2(-237,180)$$

$$\bar{E}_{0(CH_4)} = 817,93 \text{ kJ/kmol} = 195,49 \text{ kcal/kmol}$$

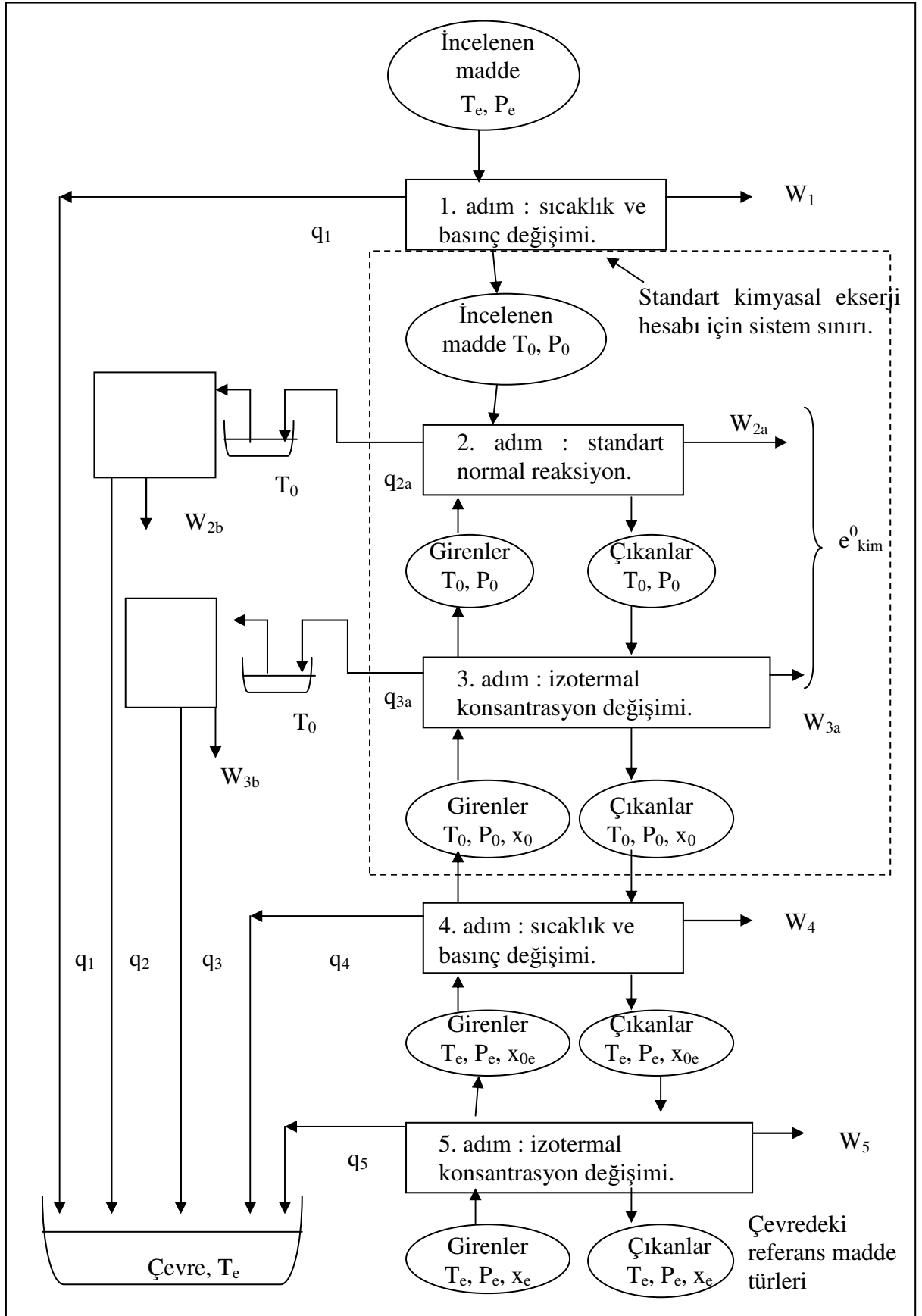
3.1.2 Szargut, Moris ve Steward Tarafından Önerilen Yöntem (Szargut vd, 1988)

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

3.1.2.1 Standart Kimyasal Ekserji Hesaplama Modeli

Szargut ve arkadaşları, standart kimyasal ekserji hesabı için bir model oluşturmuşlardır. Modelde, bir maddenin kimyasal ekserjisinin hesaplanması için, beş adımlı bir proses gerçekleşmektedir (Şekil 3.2).

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



Şekil 3.2 Szargut kimyasal ekserji hesaplama modelinin akış diyagramı (Szargut vd, 1988).

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

Üçüncü adımda, referans madde türlerinin konsantrasyon ya da kısmi basınçları, tersinir ve izotermal olarak, saf maddelerin standart halleri ile oluşturdukları çevre şartları arasında değişmektedir. Yardımcı ısı kaynağı ve Carnot makinesi bu adımda da mevcut bulunmaktadır.

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

$$e_{kim}^0 = W_{2a} + W_{3a} \quad (3.9)$$

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

Beşinci adımda ise, referans madde türlerinin konsantrasyonları, izotermal olarak çevre şartlarına değişmektedir.

Sonuçta incelenen maddenin kimyasal ekserjisi şöyle ifade edilebilir:

$$e_{kim} = e_{kim}^0 + W_1 + (q_{2a} + q_{3a}) \left(\frac{T_0 - T_e}{T_0} \right) + W_4 + W_5 \quad (3.10)$$

Birinci ve dördüncü adımlardaki değişimler, genellikle göreceli olarak küçük oldukları için, gözardı edilebildiği belirtilmektedir. Bu durumda kimyasal ekserji değeri, Eşitlik 3.11 ile verilmektedir.

$$e_{kim} = e_{kim}^0 + (q_{2a} + q_{3a}) \left(\frac{T_0 - T_e}{T_0} \right) + W_5 \quad (3.11)$$

Eğer kimyasal ekserji değerinde yüksek doğruluk istenmiyorsa, kimyasal ekserji standart kimyasal ekserji değerine eşit alınabilir.

$$e_{kim} = e_{kim}^0 \quad (3.12)$$

Ancak, suyun sıvı ya da buhar hali için kimyasal ekserji değerleri atmosferin sıcaklık ve nem değerlerinden etkilenir. Bu durumda, eşitlik yeterli olmadığından farklı yöntemler kullanılır

(Szargut vd, 1988).

Eşitlik (3.13) tersinir çok sayıda prosesin kimyasal ekserji hesabında kullanılabilir.

$$e_{\text{kim}}^0 = \Delta G^0 + \sum_{\text{ç}} n_{\text{ç}} e_{\text{kimç}}^0 - \sum_{\text{g}} n_{\text{g}} e_{\text{kimg}}^0 \quad (3.13)$$

Burada,

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

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

$e_{\text{kimç}}^0$, e_{kimg}^0 = Referans reaksiyondan çıkan ve referans reaksiyona giren referans madde türlerinin mol başına standart kimyasal ekserji değerleri.

Eşitlik (3.13)'ün daha çok bazı saf elementlerle oluşan basit reaksiyonlar için kullanılabildiği belirtilmektedir (Szargut vd, 1988). Bu eşitlikten elde edilen değerlerin kullanıldığı Eşitlik (3.14) diğer elementler ve bileşiklerin standart kimyasal ekserji değerlerini vermektedir. Bu eşitlikte, standart Gibbs serbest oluşum enerjisi verileri ile hesap yapılıyor olması ve bu verilerin çizelgeler halinde ulaşılabilir olması, eşitliği kullanışlı hale getirmektedir.

$$e_{\text{kim}}^0 = \Delta G_f^0 + \sum_i n_i e_{\text{kim}_i}^0 \quad (3.14)$$

Burada,

ΔG_f^0 = Standart Gibbs serbest oluşum enerjisi.

n_i = İncelenen bileşikteki i elementinin mol sayısı.

$e_{\text{kim}_i}^0$ = Elementlerin standart kimyasal ekserji değerleri.

Eşitlik (3.13) ve (3.14) ile referans madde türü olmayan element ya da bileşiğin standart kimyasal ekserji değerleri, çizelgeler halinde verilen standart kimyasal ekserji verileri ile kolayca hesaplanabilir; yani referans madde türlerinden bağımsızdır.

3.1.2.2 Atmosferdeki Referans Madde Türlerinin Kimyasal Ekserji Hesaplamaları

Standart çevre modelinde atmosferdeki referans madde türlerini O_2 , N_2 , CO_2 , H_2O , D_2O , Ar, He, Ne, Kr, Xe oluşturmaktadır. Atmosferdeki referans madde türleri ve standart kimyasal

ekserji değerleri izelge 3.1`de verilmektedir.

Çizelge 3.1 Atmosferdeki referans madde türlerinin kısmi basınçları ve kimyasal ekserji değerleri (T=298,15 K, P=101,325 kPa) (Szargut vd, 1988).

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

*Ortalama atmosferik basınç 99,31 kPa.

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

Su buharının çevredeki kısmi basıncının değeri, atmosferin bağıl neminin $\phi_0=0,7$ ve sıcaklığın 25°C olduğu şartlar için elde edilir. Diğer bileşenlerin ise çevredeki kısmi basınçları kuru hava bileşiminde ve ortalama atmosferik basıncın 99,31 kPa olduğu şartlar için elde edilir.

Önerilen yöntemde atmosferdeki referans madde türü olan gazın standart kimyasal ekserjisi ideal gaz varsayımı yapılarak aşağıdaki Eşitlik (3.15) ile hesaplanmaktadır.

$$e^0_{\text{kim}} = R T_0 \ln \frac{P_0}{P_{0i}} \quad (3.15)$$

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

Su için, izelge 3.1`deki veriler Eşitlik (3.15)`de yerlerine konursa;

$$e^0_{\text{kimH}_2\text{O}} = 8,314 \times 298,15 \times \ln \frac{101,325}{2,2}$$

$$e^0_{\text{kimH}_2\text{O}} = 9,49 \text{ kJ/mol}$$

Karbondioksit gazı için, izelge 3.1`deki veriler Eşitlik (3.15)`de yerlerine konursa;

$$e^0_{\text{kim CO}_2} = 8,314 \times 298,15 \times \ln \frac{101,325}{0,0335}$$

$$e^0_{\text{kim CO}_2} = 19866,6 \text{ J/mol} = 19,87 \text{ kJ/mol}$$

Aynı şekilde oksijen gazı için;

$$e^0_{\text{kim O}_2} = 8,314 \times 298,15 \times \ln \frac{101,325}{20,39}$$

$$e^0_{\text{kim O}_2} = 3974,26 \text{ J/mol} = 3,97 \text{ kJ/mol}$$

Bir gaz karışımı sadece referans madde türlerini içeriyorsa, sistemin kimyasal ekserjisi, ideal gaz varsayımı yapılarak Eşitlik (3.16) ile hesaplanır.

$$e_{\text{kim}} = RT_0 \sum_i y_i \ln \frac{y_i}{y_{0i}} \quad (3.16)$$

Burada,

y_i , y_{0i} = i bileşenin, incelenen sistemdeki ve çevredeki mol kesri.

3.1.2.3 Hidrosferdeki Referans Madde Türlerinin Kimyasal Ekserji Hesaplamaları

Atmosfer sadece on element için referans hal sunabilir. Bunun dışındaki elementler katı halde yer kabuğu yüzeyinde olabilir. Ancak, yer kabuğunun tanımlanması oldukça zordur. Bu nedenle Szargut ve arkadaşları, bazı katı elementlerin ve bileşiklerin deniz suyunda çözülmüş hallerinin referans madde olarak alınabileceğini önermişlerdir (Szargut vd, 1988). Ancak iyonik referans türler, tek ya da çift yüklü iyonlar olabilir. İncelenmekte olan elementi içeren bazı iyonlaşmayan bileşikler de, deniz suyunda yeterli konsantrasyona sahip olmaları sebebi ile, referans madde olarak alınabilir.

Aralarında çok büyük farklar olmaması sebebi ile farklı kaynaklardaki veriler kullanılarak, hidrosferdeki referans madde türleri elde edilmiş ve Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2 Hidrosferdeki referans madde türleri ve standart kimyasal ekserji değerleri
(Szargut vd, 1988).

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

1:Dryssen ve Wedborg, 1974

2:Goldberg, 1963

3:Turekian, 1969

İncelenen elementin kimyasal ekserjisini hesaplamak için, element bir prosesten geçirilir (Szargut vd, 1988). Bu proseste, incelenen element ve hidrosferdeki referans madde türleri hidrojen elektrodlu bir standart elektrokimyasal membran hücresine verilir. Bu membran hücresinde, incelenen elementten referans madde türü elde edilir. Proses sonucu enerji etkileşimlerinden elde edilen elementin standart kimyasal ekserjisi, Eşitlik (3.17) ile verilmektedir.

$$e^0_{kim} = -j\Delta G_f^0 + \frac{1}{2}jze^0_{kim H_2} - j\sum_k n_k e^0_{kim k} - 2,303RT_0jz^+(pH) - jRT_0\ln m_0 a \quad (3.17)$$

Burada,

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

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

z^+ = Referans iyondaki artı elektrik yük sayısı.

n_k = Referans iyondaki ek elementlerin mol sayısı.

$e^0_{kim k}$ = k elementinin standart kimyasal ekserjisi.

m_0 = Deniz suyundaki referans madde türlerinin standart molariteleri.

a = Aktivite katsayısı (deniz suyundaki referans madde türünün).

Eşitlikte kullanılan pH değeri de aşağıdaki Eşitlik (3.18) ile hesaplanır:

$$pH = -\log(m_{H_3O^+})(a_{H_3O^+}) = -\log(m_{H^+})(a_{H^+}) \quad (3.18)$$

3.1.2.4 Litosferdeki Referans Madde Türlerinin Kimyasal Ekserji Hesaplamaları

Atmosfer ya da hidrosfer ortamında varlığı rahatça belirlenemeyen Al, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, P, Sb, Si, Sn, Ti, U ve V litosfer ortamında tanımlanır ve bu maddeler litosferdeki referans madde türleri sayılır. Ancak bu maddeler için standart kimyasal ekserji değerleri tahmini olarak hesaplanabilir; çünkü bu elementler çeşitli karışımlar ya da çözeltiler halinde bulunmaktadır. Litosferdeki referans madde türlerine ait standart kimyasal ekserji değerleri Çizelge 3.3'te verilmiştir. Szargut (Szargut vd, 1988) bu elementlerin bir ideal çözeltinin bileşenleri olduğu varsayımının yapıldığı, idealize edilmiş bir yöntem önermektedir. Bu yöntemle Eşitlik (3.19) kullanılarak standart kimyasal ekserji hesabı yapılmaktadır.

$$e^0_{\text{kim}} = -RT_0 \ln x_{0i} \quad (3.19)$$

Burada,

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

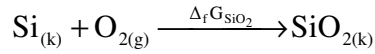
Silisyum oksit incelenecek olursa, standart kimyasal ekserjisi aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$e^0_{\text{kimSiO}_2} = -8,314 \times 298,15 \times \ln 0,472$$

$$e^0_{\text{kimSiO}_2} = 1,9 \text{ kJ/mol}$$

Referans türün oluşum reaksiyonunda kurulacak olan ekserji denkliği de, elementin standart kimyasal ekserjisinin hesaplanmasını sağlar.

Silisyum elementinin standart kimyasal ekserjisini hesaplamak için, silisyum oksitin oluşum reaksiyonundan yararlanılır. Silisyum oksit ve oksijenin standart kimyasal ekserji değerleri bilinmektedir; ekserji denkliği yazılarak, silisyumun standart kimyasal ekserji değeri elde edilir. İlk önce, silisyum oksitin elde edildiği reaksiyon yazılır:



Reaksiyonun enerji denkliği yazılır:

$$e^0_{\text{kimSi}} + e^0_{\text{kimO}_2} + \Delta G_f^0_{\text{SiO}_2} = e^0_{\text{kimSiO}_2}$$

$$\Delta G_f^0_{\text{SiO}_2} = -856,67 \text{ kJ/mol}$$

$$e^0_{\text{kimO}_2} = 3,97 \text{ kJ/mol (Çizelge 3.1)}$$

$$e^0_{\text{kimSi}} = e^0_{\text{kimSiO}_2} - e^0_{\text{kimO}_2} - \Delta_f G^0_{\text{SiO}_2}$$

$$e^0_{\text{kimSi}} = 1,9 - 3,97 - 856,67$$

$$e^0_{\text{kimSi}} = 854,6 \text{ kJ/mol}$$

Çizelge 3.3 Dünya katmanının üst yüzeyinde bulunan bileşenler, litosferdeki referans madde türleri ve standart kimyasal ekserji değerleri (Szargut vd, 1988).

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

3.1.2.5 Çözeltilerin Kimyasal Ekserji Hesaplamaları

Klasik termodinamikte, kısmi entalpi, kısmi entropi, kısmi serbest enerji gibi kısmi kimyasal ekserji de tanımlanır. Bir çözeltinin i bileşeninin kısmi molar kimyasal ekserjisi aşağıdaki eşitlik ile verilir.

$$\bar{e}_{kim i}^0 = \left(\frac{\partial \mathcal{E}_{kim}}{\partial n_i} \right)_{T_0, p_0, n_j, j \neq i} \quad (3.20)$$

Eğer çözelti bileşenlerinin kısmi molar kimyasal ekserjiler biliniyorsa, bir çözeltinin kimyasal ekserjisi Eşitlik (3.21) ile hesaplanabilir.

$$\mathcal{E}_{kim} = \sum_i n_i \bar{e}_{kim i}^0 \quad (3.21)$$

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

hesaplanabilir.

$$\bar{e}_{\text{kim}i}^0 = e_{\text{kim}i}^0 + RT_0 \ln a_i \quad (3.22)$$

Bu durumda, çözeltinin kimyasal ekserjisi şöyle hesaplanır.

$$\bar{E}_{\text{kim}} = \sum_i n_i e_{\text{kim}i}^0 + RT_0 \sum_i n_i \ln a_i \quad (3.23)$$

İzotermal ve izobarik prosesler için, çözeltinin oluşumu her zaman tersinmezdir; bu durumda, eşitliğin sağındaki ikinci terim negatif olmak zorundadır. Bu değer negatif olması, çözelti oluşumu sırasındaki kimyasal ekserji kaybını gösterir. İdeal çözeltiler için aktivite katsayısı mol kesrine eşittir. İdeal gaz çözeltiler için Eşitlik (3.24), ideal sıvı ya da katı çözeltiler için Eşitlik (3.25) kullanılır (Szargut vd, 1988).

$$a_i = y_i \quad (3.24)$$

$$a_i = x_i \quad (3.25)$$

İdeal olmayan çözeltiler için aktivite katsayıları, kimyasal termodinamik yöntemlerle hesaplanır.

3.1.2.6 Yakıtların Kimyasal Ekserji Hesaplamaları

Bazı sıvı yakıtlar ile gaz yakıtların kimyasal ekserjileri, bileşikleri biliniyorsa, standart kimyasal ekserji tablolarından yararlanılarak hesaplanabilir. Farklı bir hesaplama yöntemi, basit kimyasal grupların oluşumunun kimyasal entalpi ve ekserjiye etkilerini içeren, grup katkı yöntemidir. Bu yöntem, maddelerin kimyasal oluşumları bilindiğinde kullanışlıdır. Ancak bazı yakıtlar çok bileşenli çözeltiler, karışımlar halindedirler ve oldukça karmaşıklardır. Çoğu yakıtın kimyasal ekserjilerinin tam hesabı mümkün değildir. Rant (Szargut vd, 1988) sıvı ve katı yakıtlar için yakıtların kimyasal ekserjisi ile ısı değerlerinin sabit bir oranı olduğunu belirtmektedir. Bu oran Eşitlik (3.26) ile verilmektedir.

$$\beta = \frac{e_{\text{kim}}^0}{ID} \quad (3.26)$$

Ancak, farklı organik maddeler incelendiğinde, bu oranın yakıtın kimyasal bileşiminden oldukça etkilendiği görülür. Karbon ile hidrojen arasındaki bağ oluşumunun entropiye etkisi temelinde karbonun oksijen, azot ve kükürt ile yaptığı bağların etkisi ihmal edilir. Szargut ve Styrylska (Szargut vd, 1988) Rant'ın önerdiği oranın H/C, O/C, N/C ve S/C atomik oranlarına

bağımlılığını gösteren istatistiksel bir yöntem önermektedirler. Bu istatistiksel yöntemle β değerlerini farklı organik madde grupları için elde etmişlerdir. Bu eşitlikler, Çizelge 3.4'te verilmektedir. Ayrıca, β değerlerinin çevre koşullarından etkilenmediği kabul edilmektedir.

Nemli yakıtın yanıcı maddelerinin alt ısı değeri, Eşitlik (3.27) ile verilmektedir.

$$AID_y = AID + LZ_{su} = UID - 9LZ_{H_2} \quad (3.27)$$

Burada,

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

L = Suyun buharlaşma entalpisi.

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

Az miktarda kül içeren sıvı bir yakıt için külün etkisi göz ardı edilir ve kimyasal ekserji Eşitlik (3.28) ya da Eşitlik (3.29) ile hesaplanır:

$$e_{kim} = \beta(AID + LZ_{su}) + e_{kim_{su}} z_{su} \quad (3.28)$$

$$e_{kim} = \beta(UID - 9LZ_{H_2}) + e_{kim_{su}} z_{su} \quad (3.29)$$

Burada,

$e_{kim_{su}}$ =Suyun (sıvı) kimyasal ekserjisi.

Suyun kimyasal ekserjisi, atmosferin bağıl nemine ve çevre sıcaklığına göre değişir. Bu değerler grafikler halinde verilir (Szargut vd, 1988).

Katı organik bileşiklere ilişkin termodinamik verilerin yetersizliği sebebi ile, β 'nın S/C atomik oranına bağımlılığı elde edilememektedir. Bu nedenle, kükürtün kimyasal bağlarının oluşumu ile ilgili ekserji değişimi gözardı edilir. Ancak, hesaplamalarda kükürt içeriğinin etkisi, kükürtün kimyasal ekserji değeri ile ısı değeri arasındaki farktan ortaya çıkan bağıntı ile eklenir. Bu durumda, katı yakıtların kimyasal ekserji değeri şöyle hesaplanabilir:

Çizelge 3.4 Farklı organik gruplar için β değerleri (Szargut vd, 1988).

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

$$e_{\text{kim}} = \beta(\text{AID} + Lz_{\text{su}}) + (e_{\text{kimS}} - \text{ID}_S)z_S + e_{\text{kimkül}}z_{\text{kül}} + e_{\text{kimSU}}z_{\text{su}} \quad (3.30)$$

$$e_{\text{kim}} = \beta(\text{UID} - 9Lz_{\text{H}_2}) + (e_{\text{kimS}} - \text{ID}_S)z_S + e_{\text{kimkül}}z_{\text{kül}} + e_{\text{kimSU}}z_{\text{su}} \quad (3.31)$$

Burada,

$z_S, z_{\text{kül}}$ = Kükürtün ve külün kütle kesri.

$e_{\text{kimS}}, e_{\text{kimkül}}$ = Kükürtün ve külün standart kimyasal ekserjisi.

Kükürtün kimyasal ekserjisi ve ısıl değeri arasındaki fark, standart değerlerinden hesaplanır ve sabit değer olarak elde edilir.

$$e_{\text{kimS}} - \text{ID}_S = \frac{607300 - 296830}{32,064} = 9683 \text{ kJ/kg}$$

Külün kimyasal ekserjisi ise genellikle göz ardı edilir.

Bu durumda,

$$e_{\text{kim}} = \beta(\text{AID} + Lz_{\text{su}}) + 9683z_S + e_{\text{kimSU}}z_{\text{su}} \quad (3.32)$$

$$e_{\text{kim}} = \beta(\text{UID} - 9Lz_{\text{H}_2}) + 9683z_S + e_{\text{kimSU}}z_{\text{su}} \quad (3.33)$$

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

Kütle kesirleri:

$$z_C = \%32,6 \quad z_{\text{H}_2} = \%2,4 \quad z_{\text{O}_2} = \%12,2 \quad z_{\text{N}_2} = \%0,4 \quad z_S = \%0,4 \quad z_{\text{su}} = \%36 \quad z_{\text{kül}} = \%16$$

$$\text{AID} = 11260 \text{ kJ/kg}$$

$$\text{UID} = 12630 \text{ kJ/kg}$$

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

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

$$\text{Atmosferin bağıl nemi; } \varphi_0 = 0,7$$

Bu koşullarda suyun kimyasal ekserjisi, $e_{\text{kimSU}} = 50 \text{ kJ/kg}$ (Szargut vd, 1988)

β değeri Çizelge 3.4'deki 10 numaralı eşitlik ile hesaplanır ve külün etkisi ihmal edilir.

Veriler Eşitlik (3.32)'de yerine konursa;

$$e_{\text{kim}} = \left(1,0437 + 0,1896 \frac{0,024}{0,326} + 0,0617 \frac{0,122}{0,326} + 0,0428 \frac{0,004}{0,326} \right) (11260 + 2442,3 \times 0,36) + 9683 \times 0,004 + 50 \times 0,36$$

$$e_{\text{kim}} = 13167,1 \text{ kJ/kg}$$

Veriler Eşitlik (3.33)'de yerine konursa;

$$e_{\text{kim}} = \left(1,0437 + 0,1896 \frac{0,024}{0,326} + 0,0617 \frac{0,122}{0,326} + 0,0428 \frac{0,004}{0,326} \right) (12630 - 9.2442,3 \times 0,024) + 9683 \times 0,004 + 50 \times 0,36$$

$$e_{\text{kim}} = 13127,4 \text{ kJ/kg}$$

Sonuçlardan görüldüğü gibi, iki eşitlikle elde edilen değerler arasında %0,3 fark vardır. Hesaplanan ekserji değerlerinin üst ısıl değerden (diğer bir anlamda yanma entalpisinden) farkı ise, %3,79 - 4,08 arasında değişmektedir. Yakıtların kimyasal ekserjileri, yanma entalpilerinden daha yüksek bir değere sahiptir.

3.1.3 Bejan, Tsatsaronis ve Moran Tarafından Önerilen Yöntem (Bejan vd, 1995)

Bejan ve arkadaşlarının 1995 yılında yayımladıkları çalışmaları (Bejan vd, 1995), ekserji analizi konusunu da içermektedir. Ekserji analizi başlığı altında, kimyasal ekserji hesaplamalarında izledikleri yol anlatılmaktadır. Yöntemlerinde, referans çevre modeli olarak Szargut'un (Bölüm 3.1.2) çevre modeli kullanılmakta ve "Model II" olarak isimlendirilmektedir.

3.1.3.1 Gazların ve Gaz Karışımlarının Standart Kimyasal Ekserji Hesaplamaları

Bu yönteme göre, referans madde türü olan bir gazın standart kimyasal ekserji hesabı için, önce bir proses tanımlanır. Referans madde türü i , bu prosese T_0 standart sıcaklığında ve P_0 standart basıncında girer, izotermal olarak genişler ve procesten T_0 standart sıcaklığında ve referans çevre modelindeki $x_{0i}P_0$ kısmi basıncı ile çıkar. Proses sonucu elde edilebilecek maksimum teorik iş, tersinmezliklerin olmadığı genişlemede elde edilir. Referans madde türü i 'nin standart kimyasal ekserji değeri, Eşitlik (3.34) ya da Eşitlik (3.35) ile verilir.

$$e_{\text{kim}}^0 = -R T_0 \ln \frac{x_{0i} P_0}{P_0} \quad (3.34)$$

$$e_{\text{kim}}^0 = -R T_0 \ln x_{0i} \quad (3.35)$$

Karbondioksit gazın ele alınacak olursa, Szargut'un çevre modeline göre mol kesri (Çizelge 3.1) x_{0i} , aşağıdaki şekilde hesaplanır.

$$x_{\text{CO}_2} = \frac{0,0335}{99,31} = 0,00033$$

Eşitlik 3.35'te yerine konursa,

$$\begin{aligned} e_{\text{kimCO}_2}^0 &= -8,314 \times 298,15 \times \ln 0,00033 \\ &= 19871 \text{ J/mol} = 19,87 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Referans madde türlerinden oluşan bir gaz karışımının kimyasal ekserji hesabı, yine aynı proses temelinde yapılır. Karışımdaki i gazı prosese T_0 standart sıcaklıkta ve karışımdaki $x_i P_0$ kısmi basıncında girer ve T_0 standart sıcaklıkta ve referans çevre modelindeki $x_{0i} P_0$ kısmi basıncında çıkar. Bu durumda, referans madde türü olan gazlardan oluşan gaz karışımının kimyasal ekserji değeri, gazların kimyasal ekserji değerlerinin toplamı olur ve Eşitlik (3.36) ile verilir.

$$e_{\text{kim}} = -R T_0 \sum x_i \ln \frac{x_{0i}}{x_i} \quad (3.36)$$

Logaritmik terim çıkarma işlemi ile ifade edilirse,

$$e_{\text{kim}} = -R T_0 \sum x_i (\ln x_{0i} - \ln x_i) \quad (3.37)$$

Burada, Eşitlik (3.35) yerine konursa, referans madde türlerinden oluşan bir gaz karışımının kimyasal ekserjisi Eşitlik 3.38 ile hesaplanır.

$$e_{\text{kim}} = \sum x_i e_{\text{kim}i}^0 + R T_0 \sum x_i \ln x_i \quad (3.38)$$

Bu eşitliğin, sadece referans madde türlerinden oluşan gaz karışımları değil de, gaz yakıtlara da uygulanabileceği, hatta ideal gaz tanımına uymayan karışımlar için de uygulanabileceği belirtilmektedir.

3.1.3.2 Yakıtların Kimyasal Ekserji Hesaplamaları

Bejan ve arkadaşlarının (Bejan vd, 1995) çalışmalarında referans madde türü olmayan yakıtlar için referans reaksiyonun, yanma reaksiyonu olarak gerçekleştiği proses üzerinden kimyasal ekserji hesabı yapılmaktadır. Bu süreçte, C_aH_b şeklinde gösterilen bir yakıt ve oksijen T_0 standart sıcaklığında ve P_0 standart basıncında karışmadan prosese girer, yanma reaksiyonu gerçekleşir ve ürün olarak referans madde türleri oluşur. Sonuçta tersinmezliklerin gerçekleşmediği prosesin ekserji denkliği yazıldığında, yakıtın üst ısı değerinin de bulunduğu Eşitlik (3.39) ile standart kimyasal ekserji değeri hesaplanır.

$$e_{\text{kim}}^0 = \text{UID} - T_0 \left[S_y + \left(a + \frac{b}{4} \right) S_{O_2} - a S_{CO_2} - \frac{b}{2} S_{H_2O} \right] + \left[a e_{\text{kimCO}_2}^0 + \frac{b}{2} e_{\text{kimH}_2O}^0 - \left(a + \frac{b}{4} \right) e_{\text{kimO}_2}^0 \right] \quad (3.39)$$

Burada,

UID = Yakıtın üst ısı değeri

S_y = Yakıtın entropisi.

Ya da Gibbs serbest enerji değeri ile Eşitlik 3.40 ile hesaplanır;

$$e_{\text{kim}}^0 = \left[G_y + \left(a + \frac{b}{4} \right) G_{O_2} - a G_{CO_2} - \frac{b}{2} G_{H_2O} \right] + \left[a e_{\text{kimCO}_2}^0 + \frac{b}{2} e_{\text{kimH}_2O}^0 - \left(a + \frac{b}{4} \right) e_{\text{kimO}_2}^0 \right] \quad (3.40)$$

Burada,

G_y =Yakıtın Gibbs serbest enerjisi

Eşitlik (3.40)'tan yola çıkarak yakıtlar dışında referans madde türü olmayan maddeler için standart kimyasal ekserji değerleri Eşitlik (3.41) ile hesaplanır.

$$e_{\text{kim}}^0 = -\Delta G + \left(\sum n_g e_{\text{kim}_g}^0 - \sum n_{\text{ç}} e_{\text{kim}_{\text{ç}}}^0 \right) \quad (3.41)$$

3.1.4 Kabo, Govin ve Kozyro Tarafından Önerilen Yöntem (Kabo vd, 1998)

Kabo ve arkadaşlarının 1998 yılında yayınlamış oldukları çalışmalarında (Kabo vd, 1998), ekserji analizinin kimya mühendisliği proseslerinin incelenmesinde etkili bir yöntem olduğunu belirtirler. Ancak ekserji analizinin ekserji değerlerinin yokluğu ile sınırlı kaldığını belirtirler. Özellikle organik bileşiklerden alkanların sadece elli tanesi için termodinamik

verilerin mevcut olduğunu belirtirler. Bu noktada yeni yöntemlerin geliştirilmesinin önemli olduğunu vurgularlar. Çalışmalarında, standart termodinamik referans çevre modeli oluşturmakta ve bu çevre modeline göre, geniş bir sıcaklık aralığında sıvı ve gaz alkanların kimyasal ekserjilerini önerdikleri yöntem ile hesaplamaktadırlar. Önerdikleri yöntemler ile, gaz alkanların 200-1500 K arasında ve sıvı alkanların 150-370 K arasında kimyasal ekserji değerleri hesaplanır.

3.1.4.1 Referans Çevre Modeli

Referans çevre modelinin özellikleri şu şekilde sıralanır:

- a) Referans çevre modelinin sıcaklığı T_0 298,15 K, basıncı P_0 ise 101,325 kPa olarak belirlenir.
- b) Referans çevre sıcaklığı 298,15 K'deki entalpi değişiminin kalorimetrik ölçümünde kullanılan reaksiyon, referans reaksiyon olarak alınır. Referans reaksiyon sonucu oluşan ürünler kararludur ve termodinamik özellikleri iyi bilinir. Çoğunlukla organik bileşiklerin referans reaksiyonu, yanma reaksiyonudur.
- c) Referans reaksiyonların ürünleri, elementler için referans madde türleri olarak varsayılır. Başlangıçtaki bileşiğin her elementi, tek bir ürün ile temsil edilir.
- d) Referans madde türünün konsantrasyonu bulunduğu hale göre değişir. CO_2 , O_2 , N_2 gaz maddeler referans çevre modelinin atmosferine ait ve konsantrasyonları da %100 nemin dünya atmosferindeki konsantrasyonlarına eşit olur. Sulu çözeltiler referans çevre modelinin hidrosferine ait ve yanma kalorimetresinde kabul edilen konsantrasyona eşit olur. Sıvı su ve katı referans türlerin konsantrasyon ekserji bileşeni sifıra eşit olur.

Önerilen bu çevre modeli standart termokimyasal referans çevre modeli olarak tanımlanır. Bazı elementler için gaz referans madde türleri ve bu türlerin kuru hava ile %100 nemli havadaki kısmi basınçları Çizelge 3.5 ile verilmektedir (Kabo vd, 1998).

Çizelge 3.5 Referans çevre modelindeki gaz referans madde türleri ve kuru hava ile %100 nemli havadaki kısmi basınçları (Kabo vd, 1998).

Element	Referans Tür	Kuru Havadaki Kısmi Basıncı (kPa)	% 100 Nemli Havada Kısmi Basıncı (kPa)
N	N ₂	78,084000	76,646000
O	O ₂	20,946000	20,560000
C	CO ₂	0,032400	0,031800
Ar	Ar	0,934000	0,917000
He	He	0,000524	0,000514

3.1.4.2 Alkanların Farklı Sıcaklıklardaki Ekserji Hesaplamaları

T sıcaklığında ve P basıncındaki bir sistemin ekserjisinin Eşitlik (3.42) ile hesaplanabileceği belirtilir (Kabo vd, 1998).

$$\Xi(T, P) = -\Delta U + T_0 \Delta S - P_0 \Delta V \quad (3.42)$$

Burada, iç enerji, entropi ve hacimdeki değişimler T sıcaklığı ve P basıncından, T₀ çevre sıcaklığı ve P₀ çevre basıncına geçişte gerçekleşir. İç enerji ve hacim değişim değerlerinin elde edilmesinin zor olduğu belirtilir ve basınç, çevre basıncına eşit alınarak, farklı sıcaklıktaki standart ekserji Eşitlik (3.43) ile verilir.

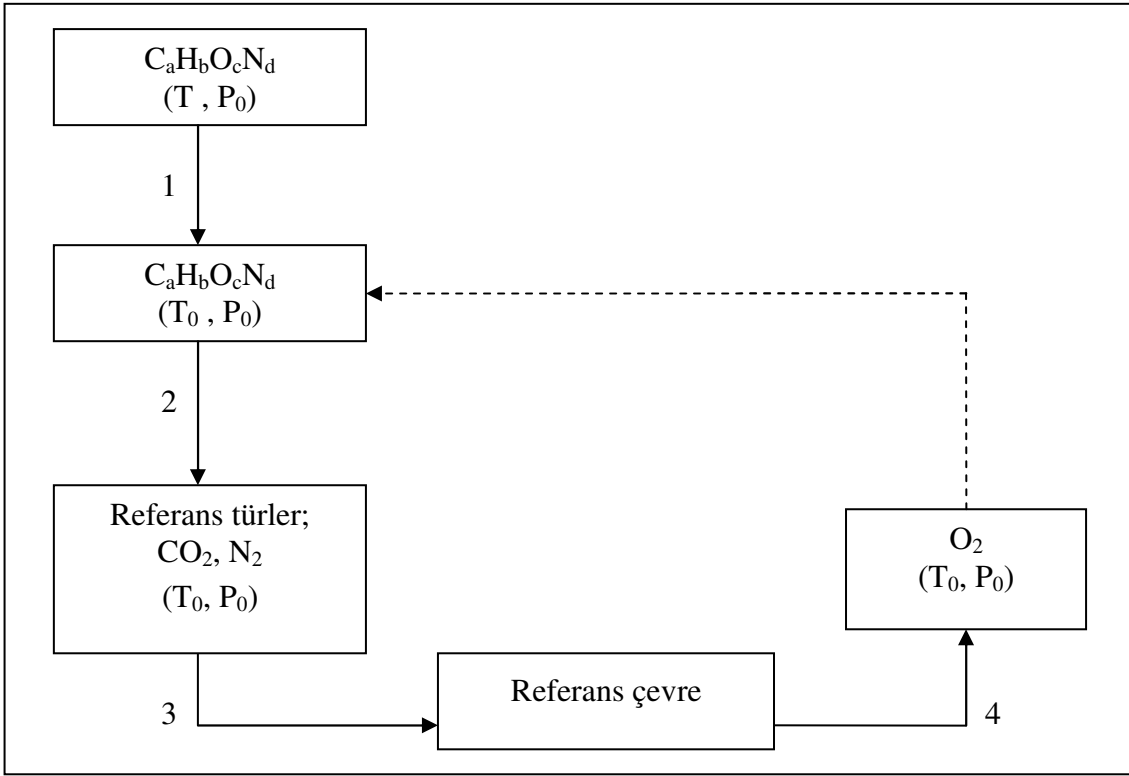
$$\Xi(T) = -\Delta H + T_0 \Delta S \quad (3.43)$$

Alkanların farklı sıcaklıklardaki ekserjilerinin hesaplanması için, C_aH_bO_cN_d gibi bir bileşiğin P₀ basıncında, T sıcaklığından T₀ çevre sıcaklığına geçtiği bir proses gerçekleşir. Proses, Şekil 3.3 ile verilmektedir. Birinci proses bileşiği T sıcaklığından T₀ sıcaklığına ısıtma ya da soğutma prosesidir, faz dönüşümü gerçekleşmemektedir ve prosesin termal ekserjisi Eşitlik (3.44) ile verilir.

$$\Xi_T = \int_{T_0}^T C_p dT - T_0 \int_{T_0}^T \left(\frac{C_p}{T} \right) dT = H(T) - H(T_0) - T_0 (S(T) - S(T_0)) \quad (3.44)$$

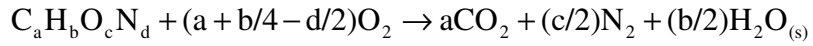
Eğer T sıcaklığından T₀ sıcaklığına dönüşümde faz değişimi gerçekleşiyorsa, ekserji değişimi Eşitlik (3.45) ile verilir.

$$\Xi_t = \Delta H_t \left(1 - \frac{T_0}{T_t} \right) \quad (3.45)$$



Şekil 3.3 Proses akış diyagramı (Kabo vd, 1998).

İkinci proste, referans reaksiyon gerçekleşir ve referans madde türleri oluşur.



Reaksiyon ile gerçekleşen ekserji değişimi Eşitlik (3.46) ile verilir.

$$\begin{aligned} \bar{E}_R = & \Delta H_{f298}^0(C_aH_bO_cN_d) - a\Delta H_{f298}^0(CO_2) - (b/2)\Delta H_{f298}^0(H_2O_{(s)}) - T_0(S_{298}(C_aH_bO_cN_d) \\ & + (a + b/4 - d/2)S_{298}(O_2) - aS_{298}(CO_2) - (c/2)S_{298}(N_2) - (b/2)S_{298}(H_2O_{(s)}) \end{aligned} \quad (3.46)$$

Üçüncü proste, reaksiyon sonucu oluşan referans madde türlerinin basınçları P_0 'dan referans çevredeki kısmi basınçlarına dönüşür. Bu proses sonucu meydana gelen ekserji değişimi, Eşitlik (3.47) ile verilir.

$$\bar{E}_{C1} = RT_0 \left[a \ln \left(\frac{P_0}{P_{CO_2}} \right) + (c/2) \ln \left(\frac{P_0}{P_{N_2}} \right) \right] \quad (3.47)$$

Dördüncü proste referans reaksiyon için gerekli olan oksijen, referans çevreden kısmi basıncında elde edilir ve basıncı P_0 basıncına değiştirilir. Bu prosteeki ekserji değişimi, Eşitlik (3.48) ile verilir.

$$\Xi_{C_2} = -RT_0 \left[(a + b/4 - d/2) \ln \left(\frac{P_0}{P_{O_2}} \right) \right] \quad (3.48)$$

Ξ_{C_1} ve Ξ_{C_2} , referans reaksiyonun stokiyometrisine uygun olarak, konsantrasyon ekserji bileşeni E_C ile birleştirilebilir. Sonuçta, $C_aH_bO_cN_d$ bileşiğinin T sıcaklığındaki kimyasal ekserjisi bu ekserji değişimlerinin toplamı olur.

$$\Xi_{\text{kim}}(C_aH_bO_cN_d) = \Xi_T + \Xi_t + \Xi_R + \Xi_C \quad (3.49)$$

Kabo ve arkadaşlarının (Kabo vd, 1998) önerdiği bu yöntem Szargut ve arkadaşları (Szargut vd, 1988) tarafından önerilen yöntemden daha pratiktir. Ancak Rivero ve arkadaşlarının (Rivero vd, 2002) çalışmasında (Bölüm 3.1.7.2) görüleceği gibi, Kotas'ın önermiş olduğu yöntemin uygulanışı daha da pratiktir.

3.1.5 Rivero, Rendon ve Monroy Tarafından Önerilen Yöntem (Rivero vd, 1999)

Rivero ve arkadaşlarının 1999 yılında yayımladıkları bir çalışmada (Rivero vd, 1999), ham petrol ve türevlerinin fiziksel ve kimyasal ekserjilerinin hesabı için, AspenPlus programının benzetim kodları ile birlikte çalıştırdıkları bilgisayar programı kullanılmıştır. Önerdikleri yöntemi Meksika Isthmus ve Maya ham petrol karışımlarına uygulamışlardır.

3.1.5.1 Ham Petrol Karışım Karakterizasyonu

Ham petrol, yapısı tanımlanmış hidrokarbon bileşenler ve kimyasal yapısının belirlenmesi zor olan ve bazen de belirlenemeyen psödo-bileşen olarak isimlendirilen başka bileşenlerin karışımlarından oluşur. Psödo-bileşenlerin kimyasal bileşimi tanımlanamasa da, termodinamik özellikleri elde edilebilir.

Ham petrolerin karakterizasyonunu belirlemek için en iyi yöntemin deneysel çalışmalar yapmak olduğu belirtilir. Önerdikleri yöntemde ham petrol ısıtılıp farklı sıcaklıklarda sırasıyla üretilen hafif bileşenlere ayrıştırılır. Destilasyon eğrileri gibi, elde edilen deneysel bulgular, AspenPlus bilgisayar simülasyon programlarının veribankasına yüklenir. AspenPlus simülasyon programının sahip olduğu karakterizasyon yöntemlerinden biri ile, ham petrol içeriğindeki psödo-bileşenler saptanır. Karakterizasyonun sonucunda, ham petrol karışımının belirlenen bileşenlerinin ve psödo-bileşenlerinin detaylı kimyasal bileşimi yanısıra, ekserji hesabında gerekli olan termodinamik özellikleri de hesaplanabilir hale gelir.

3.1.5.2 Ham Petrol Karışımlarının Kimyasal Ekserji Hesabı

Kimyasal ekserji, Eşitlik (3.50) ile verilir.

$$\bar{E}_{\text{kim}} = (H - H_0) - T_0(S - S_0) \quad (3.50)$$

Burada, entalpi ve entropi, maddenin x bileşimi ve referans madde türleri ile reaksiyonu sonucu üretilen referans madde türlerin çevredeki x_0 bileşimi için hesaplanır. Hesaplama çevre sıcaklığı T_0 ve basıncı P_0 'da yapılır.

Bir çok madde için, standart kimyasal ekserji değerlerinin tablolar halinde yayımlandığı ve ulaşılabilir olduğu belirtilir (Rivero vd, 1999). Psödo-bileşenlerin kimyasal ekserji değerleri ise Szargut'un önermiş olduğu (Bölüm 3.1.2) elementel bileşim ve ısı değerinin bir fonksiyonu olarak elde edilir. Szargut'un önermiş olduğu eşitlikteki küçük değişiklik ile her psödo-bileşenin standart kimyasal ekserjisi Eşitlik (3.51) ile verilir.

$$e_{\text{kim psödo}}^0 = AID_i \beta_i + \sum z_j e_{\text{kim } j}^0 \quad (3.51)$$

Burada,

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

$$AID_i = \text{Psödo-bileşen } i \text{ 'nin alt ısı değeri.}$$

$\beta_i = C, H_2, O_2, S$ ve N_2 kütle kesirlerinin bir fonksiyonu olarak kimyasal ekserji düzeltme faktörü.

$z_j = \text{Psödo-bileşende bulunan metallerin (Fe, Ni, V,...) ve suyun kütle kesirleri.}$

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

Düzeltilme faktörü Eşitlik (3.52) ile verilir.

$$\beta = 1,0401 + 0,1728 \frac{z_{H_2}}{z_C} + 0,0432 \frac{z_{O_2}}{z_C} + 0,2169 \frac{z_S}{z_C} \left(1 - 2,0628 \frac{z_{H_2}}{z_C} \right) + 0,0428 \frac{z_{N_2}}{z_C} \quad (3.52)$$

Karakterizasyon sonucu elde ettikleri 38 adet psödo-bileşenin kimyasal ekserji düzeltme faktörünün 1,068 ile 1,075 arasında değiştiğini ve bu nedenle bazı uygulamalarda psödo-bileşenlerin alt ısı değerlerinin kimyasal ekserji değerleri için başlangıç yaklaşımında kullanılabileceğini belirtirler.

Ham petrol akımının kimyasal ekserjisi, ham petrol akımında belirlenen bileşenlerin tablolardan elde edilmiş standart kimyasal ekserji değerleri ile psödo-bileşenlerin hesaplanmış standart kimyasal ekserji değerlerinin toplamı (eşitliğin sağ tarafındaki birinci terim) ve karışma ekserjisinin toplamından (eşitliğin sağ tarafındaki ikinci terim) oluşan Eşitlik (3.53) ile verilir.

$$e_{\text{kim}} = \sum x_i e_{\text{kim}i}^0 + RT_0 \sum x_i \ln x_i a_i \quad (3.53)$$

Burada,

a_i = i bileşeninin aktivite katsayısı.

Aktivite katsayısının kimyasal ekserji üzerindeki etkisini incelemişler. AspenPlus ile hesaplanan aktivite katsayısı temelinde hesap edilen kimyasal ekserji ile, karışımın ideal olduğu kabul edilip aktivite katsayısının bire eşit alınarak hesap edilen kimyasal ekserji değerleri arasında çok yüksek olmayan %0,0052 hata değerinin oluştuğunu belirtirler.

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

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

3.1.6 Govin, Diky, Kabo ve Blokhin Tarafından Önerilen Yöntem (Govin vd, 2000)

Govin ve arkadaşları 2000 yılında yayınladıkları çalışmada (Govin vd, 2000), petrol türevlerinin ve yakıt karışımlarının kimyasal ekserjilerini, yanma entalpilerinden (UID'nin negatif değerine eşittir) ve atomik bileşimlerinden hesapladıkları bir yöntem önerirler.

Kimyasal ekserji eşitliği Eşitlik (3.54) ile verilir.

$$E_{\text{kim}} = \Delta H - T_0 \Delta S \quad (3.54)$$

Eğer sadece yanma ısı biliniyorsa, ekserji eşitliği, Rant eşitliği ile verilir;

$$E_{\text{kim}} = -0,975 \Delta H_{\text{yanma}} \quad (3.55)$$

Eğer elementel bileşim biliniyorsa, bileşenlerin atomik oranlarının kullanıldığı Szargut'un eşitliğinin uygulanabileceği belirtilir. Szargut ve arkadaşlarının 1965 yılında yayımlamış oldukları çalışmalarındaki Eşitlik (3.56) ile verilir.

$$-\frac{E_{\text{kim}}}{\Delta H_{\text{yanma}}} = a + b \frac{H}{C} + c \frac{O}{C} + \dots \quad (3.56)$$

Burada oranlar, karışım içerisindeki farklı elementlerin atomik oranlarıdır. Moleküler kompozisyonun bilinmesi halinde, kimyasal ekserji hesabının ideal çözelti varsayımı ile yapılabildiği belirtilir.

Yaptıkları çalışmalarında, Eşitlik (3.56)'nın katsayılarını tekrar hesaplayarak yeni bir eşitlik önerdi. Ayrıca, ideal çözelti halindeki yakıtların kimyasal ekserji değerlerine karışma etkilerini ve hidrokarbon karışımlarının ideal olmamanın kimyasal ekserji değerlerine etkilerini incelediler.

3.1.6.1 Kimyasal Ekserji Eşitliği

Rivero ve arkadaşları (Govin vd, 2000) çalışmalarını, yakıt karışımları için çok önemli olan karbon, hidrojen, oksijen, azot ve kükürt elementleri ile kısıtladılar. Bu durumda, Eşitlik (3.57) şu şekli alır:

$$-\frac{e_{\text{kim}}}{\Delta H_{\text{yanma}}} = a + b \frac{H}{C} + c \frac{O}{C} + d \frac{N}{C} + e \frac{S}{C} \quad (3.57)$$

Ayrıca, bu çalışmalarında karışma entropisini de göz ardı ederler. Bu durumda, karışımın ekserjisi, saf bileşiklerin ekserjilerinin toplamı olur. Herbir saf madde için kimyasal ekserji hesabı, standart termokimyasal çevre modeli (Bölüm 3.1.3) temelinde yapılır.

Eşitlikteki katsayıları hesaplamak için, 485 adet hidrokarbon, 510 adet oksijen bileşiği, 51 adet azot bileşiği, 7 adet azot-oksijen bileşiği ve 123 adet kükürt bileşiği olmak üzere toplam 1176 adet sıvı maddenin termodinamik verileri ile çalışılır. Bu maddelerin kimyasal ekserji değerleri, laboratuvarlarında geliştirdikleri bir bilgisayar programının veribankasına girilmiş; sonuçta a-e arasındaki katsayıları elde etmişlerdir.

$$-\frac{e_{\text{kim}}}{\Delta H_{\text{yanma}}} = 1,02034 - 0,01381 \frac{H}{C} + 0,03374 \frac{O}{C} + 0,02593 \frac{N}{C} - 0,08408 \frac{S}{C} \quad (3.58)$$

İlgili bileşikler ve bu bileşiklerin karışımlarının karışma gözardı edilerek Eşitlik (3.58) ile elde edildiği kimyasal ekserji değerlerinin, genel olarak %0,8 ve hidrokarbonlarda %0,1

değerini aşmayan bir sapma gösterdiği belirtilir.

Govin ve arkadaşlarının (Govin vd, 2000) bu çalışmaları, Szargut'un 1965 yılındaki çalışmasını geliştirerek, Szargut ve arkadaşlarının (Szargut vd, 1988), yakıtların kimyasal ekserji hesabı için önerdikleri yöntemlerden daha pratik bir eşitlik sunmaktadır.

3.1.6.2 İdeal Çözeltinin Karışma Etkisi ve İdeal Çözelti Olmamanın Etkisi

İdeal çözeltinin karışma etkisini incelemek için yapılan çalışmada (Govin vd, 2000), bileşimi bilinen Ostashkovitchi ve Retchitza Beyaz Rusya petroleri ile çalışılmıştır. İdeal çözelti varsayımı yapılarak ideal çözelti karışma terimi hesaplanmış; hesaplamalar sonucunda ideal çözelti karışma teriminin kimyasal ekserjiye etkisinin $\%-0,11 \pm 0,02$ olduğu belirtilmiştir.

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

3.1.7 Rivero, Montero ve Garfias Tarafından Önerilen Yöntemler (Rivero vd, 2002)

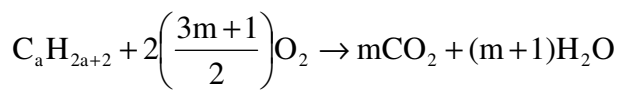
Rivero ve arkadaşlarının 2002 yılında yayımladıkları çalışmalarında (Rivero vd, 2002), hidrokarbonlar için önemli olan kimyasal ekserji değerlerinin sıcaklığın -40°C ile 50°C arasında değiştiği çevre şartlarında aldığı değerleri incelemiştir. Çalışmalarını C1-C8 karbon sayılı hidrokarbonlar ile yapmışlardır. Szargut ve Kotas tarafından önerilen yöntemler ile çalışmışlardır.

Sonuç olarak, hem Kotas modelinde, hem de Szargut modelinde, çevre sıcaklığının kimyasal ekserji değerleri üzerinde önemli bir etkilerinin olmadığı, standart çevre koşullarındaki değerler ile hesap yapılabileceği belirtilir.

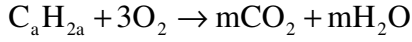
3.1.7.1 Szargut Modeli

Rivero ve arkadaşlarının Szargut modeline (Bölüm 3.1.2.1) göre yaptıkları çalışmalarında, ikinci adımdaki referans normal reaksiyon aşağıdaki şekilde gerçekleşir.

Parafinler için,



Olefinler için,



Modele göre kimyasal ekserji Eşitlik (3.59) ile verilir.

$$e_{kim} = e_{kim}^0 + W_1 + (q_2 + q_3) \left(\frac{T_0 - T_e}{T_0} \right) + W_4 + W_5 \quad (3.59)$$

İncelenen maddenin bulunduğu çevre T_e sıcaklığı ve P_e basıncının standart sıcaklık T_0 ve basınç P_0 'a dönüştüğü birinci adımda elde edilen iş, Eşitlik (3.60) ile verilir.

$$W_1 = (H_e - H_0) - T_0(S_e - S_0) \quad (3.60)$$

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

$$q_2 = \Delta H^0 - \Delta G^0 \quad (3.61)$$

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

$$q_3 = \sum n_g e_{kim_g}^0 - \sum n_\phi e_{kim_\phi}^0 \quad (3.62)$$

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

$$W_4 = \sum n_g e_{f_g} - \sum n_\phi e_{f_\phi} \quad (3.63)$$

Beşinci adımda elde edilebilecek maksimum işin, standart normal reaksiyona giren ve çıkan maddelerin konsantrasyon ekserjileri arasındaki farka eşit olduğu belirtilir.

$$W_5 = RT_0 \left(\sum n_g \ln \frac{x_{e_g}}{x_{0g}} - \sum n_\phi \ln \frac{x_{e_\phi}}{x_{0\phi}} \right) \quad (3.64)$$

Buradaki proseslerden görülmektedir ki, eğer çevre sıcaklık, basınç ve bileşimi, standart çevre tanımı değerlerine eşit alınırsa, W_4 ve W_5 sifira eşit olur. Ancak Rivero ve arkadaşlarının çalışmalarında, çevre sıcaklığı -40°C ile 50°C arasında değişir ve W_4 hesaba katılır.

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

3.1.7.2 Kotas Modeli

Kotas'ın farklı çevre sıcaklıklarında kimyasal ekserji hesabı için önerdiği yöntem, Szargut'un önerdiği yöntemden çok daha basittir, çevre sıcaklığının bir oranı ile kimyasal ekserjiye ulaşmaktadır.

$$e_{\text{kim}} = e_{\text{kim}}^0 \left(\frac{T_0}{T_e} \right) - \Delta H_r^0 \left(\frac{T_e - T_0}{T_e} \right) \quad (3.65)$$

Burada;

e_{kim} = Çevre sıcaklığındaki kimyasal ekserji değeri.

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

T_e = Çevre sıcaklığı.

ΔH_r^0 = Referans reaksiyon için standart entalpi değişimi.

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

4. PETROL VE PETROL TÜREVİ YAKITLAR

Petrol, adını Latince’de taş anlamına gelen “petra” ve yağ anlamına gelen “oleum” sözcüklerinden alır. Petrol, doğal gaz ve kömür gibi bir fosil enerji kaynağıdır. Doğal olarak içeriğinde hidrokarbonlar, tuz ve metaller bulunur ve kokusundan rengine kadar pek çok özelliği çıkarıldığı yere göre değişir.

Petrol ürünleri, petrolün rafinasyonu ile elde edilen ürünlerdir ve petrol kadar karmaşık bir yapıya sahiplerdir. Genel olarak petrol ürünleri, destilasyon sonucu elde edilen petrol türevi yakıtların yanısıra, plastikler, yağlar, sentetik lifler, deterjanlar, sentetik gübreler gibi pek çok ürünün üretiminde hammadde ya da destek madde olarak beslenen çeşitli petrokimya ürünlerinden oluşur.

4.1 Petrolün Oluşumu ve Tarihi

Genel olarak petrolün, milyonlarca yıl önce yaşamış bitki ve hayvan kalıntılarının denizlerde biriken çökel katmanlar içerisinde oksijensiz bir ortamda çürüyerek, belirli bir basınç ve sıcaklık altında ayrışmasından oluştuğu varsayılır.

Yüzyıllardır bilinmekte olan petrolün, Mezapotamya, Mısır ve İran’da aydınlatma, ısıtma ve yol yapım malzemesi olarak kullanıldığı tarihsel bulgulardan bilinir. Ancak ilk petrol kuyusu 1859 yılında Pensilvanya’da, Amerikalı albay Drake tarafından açılmıştır. Bu tarih, petrol endüstrisinin başlangıç tarihi olarak alınır. 19. yüzyılın sonuna doğru petrol üretimi artmış ve en önemli ürün olarak da kerosen yani gaz yağı elde edilmiştir. Kaydırıcı yağı ve mazot diğer iki önemli ürün iken, benzin uzun yıllar işe yaramayan bir madde olarak görülmüştür. Birinci Dünya Savaşından sonra otomobil ve diğer motorlu araçların kullanımının artması ile, Dünya’da petrolün önemi ve petrole olan ihtiyaç gittikçe artmıştır.

Körfez krizinde ve devamında yaşanan sorunlar sebebi ile, Dünya’da başka petrol kaynaklarının da bulunması ihtiyacını duyulmaktadır ve her geçen gün petrol daha da stratejik bir önem kazanmaktadır.

4.2 Petrolün Kimyasal Özellikleri

Petrol, karmaşık bir hidrokarbon karışımıdır ve belirli bir kimyasal bileşimi yoktur. Ayrıca, çıkarıldığı yerin farklı olması kadar, aynı yerde farklı derinliklerden çıkartılması da petrolün özelliğini değiştirir.

Elementel analizine göre, petrol yüksek oranda karbon ve hidrojen ile düşük oranlarda

hidrokarbonlara dahil olmayan kükürt, azot, oksijen, ppm düzeyinde vanadyum, nikel, demir, bakır gibi iz metalik elementler ya da bileşikleri ve destile edilemeyen bileşikler içerir. Çizelge 4.1’de genel olarak petrolün elementel bileşimi verilmiştir. Çizelge 4.2’de bazı petrol örneklerinin elementel bileşimi verilmiştir (Speight, 2001).

Çizelge 4.1 Bir petrolün genel elementel bileşimi (Speight, 2001).

ELEMENT	% ARALIK
KARBON	83,00 – 87,00
HİDROJEN	10,00 – 14,00
AZOT	0,10 – 2,00
OKSİJEN	0,05 – 1,50
KÜKÜRT	0,05 – 6,00
METALLER (Ni, V,...)	<1000 ppm

Çizelge 4.2 Ağır petrol örneklerinin elementer bileşimi(Speight, 2001).

Petrol Örnekleri	Karbon	Hidrojen	Azot	Oksijen	Kükürt.	H/C	N/C	O/C	S/C
	(% ,ağ./ağ.)					(% ,ağ./ağ.)			
Irak ağır petrol	80,7	10,2	0,7	0,0	8,4	1,519	0,007	0,000	0,039
Kanada ağır petrol	83,7	10,4	0,4	1,1	4,4	1,419	0,004	0,010	0,020

Petrolü oluşturan hidrokarbonlar alifatikler, naftenler ve aromatikler olmak üzere üçe ayrılır.

Parafinler, olefinler ve asetilen hidrokarbonlardan oluşan alifatikler, düz ya da dalanmış, halkalı yapıda olmayan hidrokarbonlardır. Parafinik hidrokarbonların oranı azalırken molekül ağırlığı ve kaynama noktası artar.

Naftenler, sikloparafinler olarak bilinirler ve bir ya da daha fazla halkalı yapıya sahiptirler. Halkalı yapılar an az bir ya da daha fazla parafinik zincire sahip olabilirler.

Aromatikler, en az bir benzen halkası olan aromatik halkalar içeren hidrokarbonlardır.

4.3 Petrolün Fiziksel Özellikleri

Petrol ve petrol ürünlerinin fiziksel özellikleri, oluşum sırasındaki sıcaklık ile basınca göre ve ayrıca aynı kaynaktan bile farklı derinliklere göre değişen kimyasal bileşimine bağlı olarak, geniş bir aralık içinde değişir.

4.3.1 Renk ve Koku

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

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

4.3.2 Yoğunluk, Özgül Ağırlık ve API Derecesi

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

Petrol endüstrisinde yoğunluk ve özgül ağırlık verileri yerine artık yaygın olarak özgül ağırlık değerinden elde edilen API (American Petroleum Institute) derecesi kullanılır. Petrol kuyuları API derecesi ile sınıflandırılır, petrol fiyatları API derecelerine göre belirlenir. API derecesi, Eşitlik 4.1 ile verilmiştir.

$$API = \left(\frac{141,5}{\text{oz.ag.}(15,6^{\circ}\text{C})} \right) - 131,5 \quad (4.1)$$

API derecesine göre petrol kesirlerinin sınıflandırılması Çizelge 4.3'te verilmektedir.

Dünya petroleri genel olarak 27°-35° API derecesine sahiptir. Bazı petrolere ait özgül ağırlık ve API dereceleri Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.3 Kaynama noktaları ve API derecelerine göre petrol kesirlerinin sınıflandırılması (Speight vd, 2001).

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

Çizelge 4.4 Bazı petrolere ait özgül ağırlık ve API dereceleri (Speight vd, 2001).

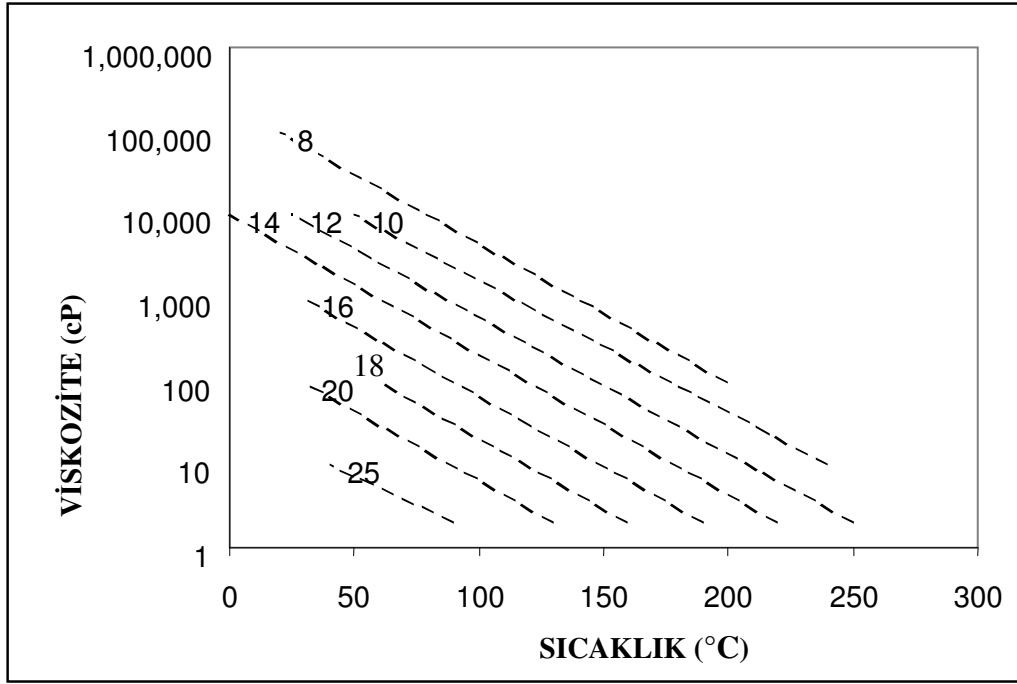
HAM PETROLÜN ÇIKARILDIĞI YER	ÖZGÜL AĞIRLIK	API DERECESESİ
PENSİLVANYA	0,800	45,4
OKLAHOMA	0,816	41,9
TEKSAS	0,827	39,6
İRAN	0,836	37,8
SUUDİ ARABİSTAN	0,840	37,0
IRAK	0,844	36,2
KALİFORNİYA	0,858	33,4
KUVEYT	0,860	33,0
BAHREYN	0,861	32,8
VENEZUELLA	0,950	17,4

4.3.3 Viskozite

Petrolün viskozitesi de, bileşimine göre değişmektedir. Ağır bileşenlerin oranı arttıkça viskozite de artar. Yüksek viskoziteli petrolün eldesinde ve taşınmasında zorluklar yaşanır. Ayrıca sıcaklık, basınç ve yüzey gerilim etkileri petrolün viskozite değerini etkiler. Bu nedenle, ham petrolün farklı koşullardaki viskozite değerlerinin bilinmesi, elde edilmesi, taşınması ve işlenmesi için duyulacak ihtiyaçların belirlenmesinde önemlidir. Viskozite, yoğunluk ve API derecesinin hafif petrol, ağır petrol ve bitüm için değişim aralıkları Çizelge 4.5 ile verilmektedir.

Çizelge 4.5 Viskozite, yoğunluk ve API derecesinin hafif petrol, ağır petrol ve bitüm için değişim aralıkları (Speight vd, 2001).

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



Şekil 4.1 Petrolün viskozite, API derecesi ve sıcaklık ilişkisi (Speight vd, 2001).

4.3.4 Anilin Noktası

Anilin noktası petrolün bileşimi hakkında genel bilgi veren önemli bir özelliktir. Anilin, yakıtların bileşimindeki alifatikler, naftenler ve aromatikler ile farklı sıcaklıklarda farklı karışma özellikleri gösterir. Aromatikler anilinde kolayca çözüldükleri halde, naften ve alifatikler sadece yüksek sıcaklıkta çözünürler. Bu bilgiler doğrultusunda anilin noktası, eşit hacimdeki petrol ürünü ile anilin karışımının homojen ve saydam bir karışım meydana getirdiği minimum sıcaklık olarak tanımlanır. Anilin noktaları Çizelge 4.6`da verilmiştir.

Çizelge 4.6 Anilin noktası (Speight vd, 2001).

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

4.3.5 Isıl Özellikleri

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

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

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

4.3.6 Alevlenme Noktası

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

4.4 Petrol Türevi Ürünler

Petrol türevi ürünlerin çok çeşitli kullanım alanları mevcuttur. Rafineri ürünleri genel olarak şu şekilde sıralanır; rafineri gazı, sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG), benzin, nafta, uçak yakıtı, kerosen/dizel, fuel oil, vaks, yağlayıcı yağ, asfalt, kok (Speight vd, 2001). Çizelge 4.7'de rafineri ürünlerinin karbon içerikleri ile alt ve üst kaynama noktaları verilmiştir.

Petrokimya sanayiinde bu ürünlerin pekçoğu prosese hammaddesi ya da destek madde olarak kullanır ve plastik, sentetik lifler, sentetik kauçuk, deterjan ve kimyasal gübreler gibi pekçok ürün üretilir.

Petrolün rafineri ürünlerden rafineri gazı, sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG), benzin, nafta, uçak yakıtı, kerosen/dizel ve fuel oil yakıt olarak kullanılır. Yakıtlar da aralarında, motorlarda itki gücü oluşturmak için kullanılan yakıtlar ve ısı üretiminde fırınlarda, enerji santrallerinde kullanılan yakıtlar olmak üzere sınıflandırılırlar. Vaks, yağlayıcı yağ, asfalt ve kok yakıt dışında farklı şekillerde kullanılan ürünlerdir.

Petrol türevi yakıtlar destilasyon ürünü halinde kullanılmazlar. Kullanıldıkları alanda gerek yanma performansını, gerekse depolanmasını, taşınmasını iyileştirmek için bazı katkı maddeleri de içerir. Bunlar genel olarak antioksidanlar, yüzey aktif maddeler, donma noktası

düşürücüler, pas önleyicilerdir.

Çizelge 4.7 Petrol rafineri ürünleri ve karbon bileşiği aralıkları (Speight vd, 2001).

Rafineri Ürünleri	Alt Karbon Sayısı Sınırı	Üst Karbon Sayısı Sınırı	Alt Kaynama Noktası (°C) (1 atm)	Üst Kaynama Noktası (°C) (1 atm)
Rafineri Gazı	C1	C4	-161	-1
LPG	C3	C4	-42	-1
Benzin	C4	C12	-1	216
Nafta	C5	C17	36	302
Uçak Türbin Yakıtı	C8	C16	126	287
Kerosen/Dizel	C8	C18	126	258
Fuel Oil	C12	>C20	216	421
Vaks	C17	>C20	302	>343
Yağlayıcı Yağ	>C20		>343	
Asfalt	>C20		>343	
Kok	>C50*		>1000*	

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

4.4.1 Rafineri Gazı

Rafineri gazı destilasyon kolonunun en tepesinden elde edilen üründür ve petrol gazı olarak da isimlendirilir. Bu ürünler C1 ve C4 karbon bileşiklerinin karışımıdır ve yoğunlaştırulamayan gazlardır. Rafineri gazı bileşikleri ve kaynama noktaları Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.8 Rafineri gazı bileşikleri ve kaynama noktaları (Speight vd, 2001).

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

4.4.2 Sıvılaştırılmış Petrol Gazı (LPG)

Sıvılaştırılmış petrol gazı, yüksek basınçta sıvılaştırılmış, kaynama noktası 1 atm basınçta -42°C olan propan ve kaynama noktası 0°C olan bütan karışımından oluşur. İşlemler sonucunda karışımda bulunabilen olefinlerden propilen ile butilenin dışında diğerleri karışımdan ayrılır. Propilen ve butilenin parlama hızı propan ve butandan daha yüksek olduğu için varlıkları yakıtta avantaj sağlar.

Sıvılaştırılmış petrol gazının farklı türleri bulunur. Ticari propan, ağırlıklı olarak propan ve propilen içerir. Zehirli bileşenler ve su içermez. Özel amaçlı propan, ateşlemeli motorlarda kullanılır. Propilenin oktan sayısı propandan daha düşük olması sebebi ile, karışımdaki propilen miktarı belirli miktarda olması gerekir. Ticari bütan, ağırlıklı olarak bütan ve bütilen içerir. Zehirli bileşenler ve su içermez. Ticari propan-bütan karışımı, uçuculuğu, buhar basıncı, özgül ağırlığı, hidrokarbon bileşimi, kükürt ve kükürt bileşikleri bileşimi, bakır korozyonu, kalıntı miktarı ve su bileşimi gibi özellikleri istenilen değerlerde olacak şekilde, özel olarak oluşturulur. Genel olarak açık alanlarda ve düşük çevre sıcaklığının olmadığı zamanlarda yakıt olarak kullanılır.

Sıvılaştırılmış petrol gazında kirleticiler, akışı engellemeyecek ve kullanıldığı cihazı ve bağlantı noktalarını aşındırmayacak düzeyde tutulur; hidrojen sülfid (H_2S) ve karbonil sülfid (COS) bulunmaz. Dimetil sülfid (CH_3SCH_3), etil merkaptan ($\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$) gibi organik kükürtler de, karışıma koku vermek için 50 ppm'e kadar eklenir.

4.4.3 Benzin

Benzin, motorlarda itici güç oluşturmak için kullanılır. Benzin ile çalışan motorlarda, kullanılacak yakıtın oktan sayısı ile tanımlanan kendiliğinden tutuşmaya karşı direnci, yüksek olmalıdır. Oktan sayısı motorun sıkıştırma performansını belirler. Benzinin genel özellikleri ve içerdiği katkı maddeleri sırasıyla Çizelge 4.9 ve 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.9 Benzinin özellikleri (Potter vd, 1998).

ÖZELLİKLER	
Yoğunluk (g/ml)	~0,73
C sayısı aralığı	C4 – C12
Destilasyon aralığı	Kaynama noktası aralığı $-1 - 216^{\circ}\text{C}$
Bileşenler	Yüksek oranda benzen, toluen, etilbenzen, ksilen (BTEX), monoaromatikler ve dallanmış alkanlar. Düşük oranda alkan, alken, sikloalkan ve naftalen. Çok düşük oranda polinükleer aromatik hidrokarbonlar(PAH)
Kullanım alanı	Otomotiv ateşlemeli motorları.

Çizelge 4.10 Benzine eklenen katkı maddeleri (Potter vd, 1998).

VURUNTU ÖNLEYİCİLER	2,2,4-trimetilpentan tetraetil kurşun tetrametil kurşun tert-butil alkol metil-tert-butileter
ANTIÖKSİDANLAR (reçine oluşumunu engeller)	Orto-alkil fenoller p-fenilendiamin aminofenoller 2,6-di-tert-butil-p-kresol
METAL AKTİVATÖRLER (reçine oluşumunu engeller)	N,N- disalisilidin -1,2-diaminopropan
DEMİR YİYİCİLER	Etilen dibromid Etilen diklorid
PAS ÖNLEYİCİLER	Yağ asidi aminleri Sulfonatlar
DONMAYI ENGELLEYİCİ	Alkoller, Glikoller, Amidler, Aminler, Organofosfat tuzları
YAĞLAYICILAR	Sikloalkan distilatları
YÜZEY AKTİF MADDE (yüzeysel yanma olmaması için tortu modifiye eder)	Aminohidroksi amid
BOYA	Benzen-azo-2-naftol p-dietilaminobenzen 1,4-di-isopropilaminoantrakinon

4.4.4 Nafta

Nafta, 36°C ile yaklaşık 302°C kaynama aralığına sahip sıvı bir üründür ve C5 ile C17 karbon bileşiklerinin karışımıdır. Nafta “çözücü petrol” olarak da isimlendirilir. Naftanın kimyasal bileşiminin kesin olarak belirlenmesi zordur. Sahip olduğu kaynama aralığında değişken miktarlarda parafinler, olefinler, naftenler ve aromatikler içerir. Bu nedenle naftanın tam bileşimini belirlemek yerine, hidrokarbonlar kimyasal gruplar şeklinde belirlenir.

Çözücü olarak kullanılacak naftanın kükürt miktarı düşük olmalıdır. Bazı durumlarda kükürtü uzaklaştıracak prosesler uygulanır. Nafta içerisindeki aromatikler ve çözücü özelliğini arttırdıkları için genel olarak uzaklaştırılmazlar ve naftaya çok hafif bir koku verirler. Eğer kokusuz nafta isteniyorsa, aromatikler uzaklaştırılır.

Nafta, yüksek uçuculuğu ve çözücü gücüne sahip olması, ayrıca kokusuz olması sebebi ile, pek çok alanda kullanılır. Boya, mürekkep, cila, kauçuk, yapıştırıcı, böcek ilacı, deri ve kürk gibi ürünlerde kullanılır. Ayrıca, kuru temizlemede de kullanım alanına sahiptir. Genel olarak kapalı alanlarda kullanılacak ürünlerin yapımında kullanılan naftanın hafif kokulu hatta

kokusuz olması, bu bakımdan önemlidir.

Kullanım alanlarının çeşitliliği sebebi ile naftanın farklı türleri bulunur. Kaynama noktası aralıklarına göre sınıflandırılan nafta en genel hali ile dört gruba ayrılır. Ayrıca, bu gruplar da kullanılacak alanın ihtiyacına göre yüksek ve düşük çözünürlük özellikli olmak üzere, ikiye ayrılır.

Özel kaynama noktalı ispiroto, 30°C ile 165°C aralığında destile edilen ürünlerden oluşur. Saf aromatik bileşikler, benzen, toluen, ksilen ya da karışımlarından (BTX) oluşur. Beyaz ispiroto, mineral ispiroto ya da nafta olarak da adlandırılır ve 150°C ile 210°C aralığında destile edilir.

Yüksek kaynama noktalı petrol kesirleri, 160°C ile 325°C aralığında destile edilir.

4.4.5 Uçak Yakıtı

Uçak yakıtı, uçak benzini, jet yakıtı olarak da isimlendirilir. İki tip jet yakıtı vardır; kerosenin yüksek oranda bulunduğu kerosen tipi jet yakıtı ve benzin tipi jet yakıtı. Jet yakıtlarının soğuk hava koşullarına karşı direnci yüksek olmalıdır. Jet yakıtı JP-4, JP-5, JP-7 ve JP-8'e ait özellikler Çizelge 4.11'de verilmiştir. Uçak yakıtlarından JP-4'e eklenen katkı maddeleri Çizelge 4.12'de verilmiştir.

Çizelge 4.11 Jet yakıtı JP-4, JP-5, JP-7 ve JP-8'in özellikleri (Potter vd, 1998).

ÖZELLİKLER		
JP-4	Yoğunluk (g/ml)	~0,75
	C sayısı aralığı	C8 – C14
	Destilasyon aralığı	Kaynama noktası aralığı 150 – 275°C
JP-5	Yoğunluk (g/ml)	~0,82
	C sayısı aralığı	C8 – C16
	Destilasyon aralığı	Kaynama noktası aralığı 150 – 275°C
JP-7	C sayısı aralığı	C10 – C16
	Destilasyon aralığı	Kaynama noktası aralığı 150 – 275°C
JP-8	Yoğunluk (g/ml)	~0,81
	C sayısı aralığı	C8 – C16
	Destilasyon aralığı	Kaynama noktası aralığı 150 – 275°C
(JP-4) İçerik		Yüksek oranda n-alkan ve sikloalkanlar, düşük oranda BTEX ve monoaromatikler, çok düşük oranda PAHlar.
(JP-5, JP-7 ve JP-8) İçerik		Yüksek oranda n-alkan ve sikloalkanlar, düşük oranda monoaromatikler ve dallanmış yapıli alkanlar, çok düşük oranda BTEX ve PAHlar.
Tümü için kullanım alanı		Uçak motoru.

Çizelge 4.12 JP-4'e eklenen katkı maddeleri (Potter vd, 1998).

ANTİOKSİDANLAR (reçine oluşumunu engeller)	Alkilfenoller N,N-di-sec-butyl-p-fenilendiamine
METAL AKTİVATÖRLER (reçine oluşumunu engeller)	N,N-disalisilidin-1,2-propandiamin N,N- disalisilidin -1,2-siklohegzandiamin N,N- disalisilidin -1,2-etandiamin
DONMAYI ENGELLEYİCİ	Karboksilatlar Alkoller Dimetilformamid Amonyum dinonilnaftalen

4.4.6 Kerosen/Dizel

Benzinin tersine dizel tipi yakıtlar kendiliğinden tutuşmaya eğilimli olmalıdır. Dizel yakıtlarda setan sayısı, oktan sayısının tersine, kendiliğinden tutuşmaya eğilimi gösterir. Dizel No.2 ile kerosenin genel özellikleri Çizelge 4.13 ve Çizelge 4.14'te verilmiştir. Dizel yakıtlara eklenen katkı maddeleri Çizelge 4.15'te verilmiştir.

Çizelge 4.13 Dizel No.2 ve kerosenin özellikleri (Potter vd, 1998).

ÖZELLİKLER	DİZEL NO.2
Yoğunluk (g/ml)	~0,83
C sayısı aralığı	C8 – C18
Destilasyon aralığı	Kaynama noktası aralığı 200 – 258°C
Bileşenler	Yüksek oranda n-alkan. Düşük oranda dallanmış yapıli alkanlar, sikloalkanlar, monoaromatikler, naftalenler ve PAHlar. Çok düşük oranda BTEX.
Kullanım alanı	Yüksel hızlı motorlarda.

Çizelge 4.14 Kerosenin özellikleri (Potter vd, 1998).

ÖZELLİKLER	KEROSEN
Yoğunluk (g/ml)	~0,80
C sayısı aralığı	C8 – C16
Destilasyon aralığı	Kaynama noktası aralığı 150 – 258°C
Bileşenler	Yüksek oranda n-alkan ve sikloalkanlar. Düşük oranda monoaromatikler ve dallanmış alkanlar. Çok düşük oranda benzen, toluen, etilbenzen, ksilen (BTEX) ve PAHlar.
Kullanım alanı	Kerosen (dizel) yakan sistemler.

Çizelge 4.15 Dizel yakıtlara eklenen katkı maddeleri (Potter vd, 1998).

ATEŞLEME İYİLEŞTİRİCİLER	Alkil nitratlar Alkil nitritler Nitro-, nitroso- bileşikler, peroksitler
KATALİZÖRLER	Be, Ca, Mn, Fe organometaller
TORTU MODİFİYE EDİCİLER	Mn, MnO Mg, MgO, MgO ₂ Al ₂ O ₃
ANTIOKSİDANLAR (reçine oluşumunu engeller)	N,N-dialkilfenildiamin 2,6-dialkilfenol, 2,4,6-trialkilfenol
SOĞUK AKIŞ İYİLEŞTİRİCİLER	Etilen vinil asetat kopolimerleri Etilen vinil klorid kopolimerleri Poliolefinler
METAL AKTİVATÖRLER (reçine oluşumunu engeller)	N,N- disalisilidin -1,2-diaminopropan
YÜZEY AKTİF ve DAĞITICILAR (yüzeysel yanma olmaması için tortu modifiye eder)	Alkoller Aminler Alkilfenoller Karboksilik asitler Sulfonatlar Suksinamidler

4.4.7 Fuel Oil

Fuel oil ağır yakıtlar olarak tanımlanır. Isı enerjisi üretilecek sistemlerde kullanılırlar. 2 ve 6 No'lu fuel oil'e ait bilgiler Çizelge 4.16'da verilmiştir.

Çizelge 4.16 Fuel Oil No.2 ve No.6'nın özellikleri.

ÖZELLİKLER	FUEL OIL NO.2
Yoğunluk (g/ml)	~0,90
C sayısı aralığı	C12 – C21
Destilasyon aralığı	Kaynama noktası aralığı 216 – 325°C
Bileşenler	Yüksek oranda n-alkan. Düşük oranda dallanmış yapıli alkanlar, sikloalkanlar, monoaromatikler, naftalenler ve PAHlar. Çok düşük oranda (BTEX).
Kullanım alanı	Evsel, orta kapasiteli ticari, endüstriyel fırınlar.
	FUEL OIL NO.6
Yoğunluk (g/ml)	~0,95
C sayısı aralığı	C12 – C34
Destilasyon aralığı	Kaynama noktası aralığı 216 – 421°C
Bileşenler	Yüksek oranda n-alkan ve sikloalkanlar. Düşük oranda naftalenler ve PAHlar. Çok düşük oranda BTEX.
Kullanım alanı	Ticari ve endüstriyel fırınlar.

5. PETROL TÜREVİ SIVI YAKITLARA İLİŞKİN KİMYASAL EKSERJİ HESAPLAMALARI

Bu çalışmada, petrol türevi sıvı yakıtlara ilişkin kimyasal ekserji hesabı yapılmıştır. Hesaplamalar, yöntem seçimi ve seçilen yöntemlerin benzin, uçak türbin yakıtı, kerosen/dizel ve fuel oil tipi sıvı yakıtlara uygulanmasından oluşmaktadır.

5.1 Petrol Türevi Sıvı Yakıtlara Uygulanabilecek Yöntemler

Üçüncü bölümde, üzerinde durulan kimyasal ekserji hesaplama yöntemleri, saf maddelerin, karışımların, yakıtların, ham petrol karışımlarının kimyasal ekserjilerini hesaplama yöntemlerini, alkanların geniş bir sıcaklık aralığında kimyasal ekserjilerini hesaplama yöntemlerini ve farklı çevre sıcaklıklarının, ideal ya da ideal olmayan karışım oluşumunun kimyasal ekserjiye etkisini inceleme yöntemlerini kapsamaktadır.

Petrol türevi sıvı yakıtların kimyasal ekserjisini hesaplamak amacıyla seçilen yöntemler ve ilgili eşitlikler Çizelge 5.1'de verilmektedir.

Çizelge 5.1 Uygulanabilecek kimyasal ekserji hesaplama modelleri ve ilgili eşitlikler.

YÖNTEM	EŞİTLİK	NO
SZARGUT vd, 1988	$e_{kim} = \beta(AID + Lz_{su}) + e_{kim_{su}} z_{su}$	(3.28)
	$e_{kim} = \beta AID$	(3.28a)
BEJAN vd, 1995	$e_{kim}^0 = UID - T_0 \left[S_y + \left(a + \frac{b}{4} \right) S_{O_2} - a S_{CO_2} - \frac{b}{2} S_{H_2O} \right]$ $+ \left[a e_{kim_{CO_2}}^0 + \frac{b}{2} e_{kim_{H_2O}}^0 - \left(a + \frac{b}{4} \right) e_{kim_{O_2}}^0 \right]$	(3.29)
RIVERO vd, 1999	$e_{kim} = \sum x_i e_{kim_i}^0 + RT_0 \sum x_i \ln x_i a_i$	(3.53)
	$e_{kim} = \sum x_i e_{kim_i}^0 + RT_0 \sum x_i \ln x_i$	(3.53a)
GOVIN vd, 2000	$e_{kim} = -\Delta H_{yanma} \left(1,02034 - 0,01381 \frac{H}{C} + 0,03374 \frac{O}{C} \right. \\ \left. + 0,02593 \frac{N}{C} - 0,08408 \frac{S}{C} \right)$	(3.58)

Szargut ve arkadaşlarının (Szargut vd, 1988) önerdikleri yöntem Eşitlik (3.28) (Çizelge 5.1) ile verilmiştir. Bu eşitlik nemli bir yakıtta uygulanabilir. Ancak, yakıt nemli değil ise eşitlik, Eşitlik (3.28a) halini alır.

β değeri aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır.

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

(Çizelge 3.4, Eşitlik (12))

Bejan ve arkadaşlarının (Bejan vd, 1995) önermiş olduğu yöntem Eşitlik (3.39) ile gösterilebilir. Ancak, bu yöntemin uygulanabilmesi için yakıt karışımının entropi değerinin bilinmesi gerekmektedir.

Rivero ve arkadaşları (Rivero vd, 1999) tarafından önerilen yöntem Eşitlik (3.53) ile verilmiştir. Ancak, yakıt karışımının ideal varsayılabileceği belirtilmektedir ve bu durumda eşitlik, Eşitlik (3.53a) dönüşür. Eşitlik (3.53a) uygulanabilmesi için yakıt bileşenlerinin tümünün standart kimyasal ekserji değerlerinin bilinmesi gerekmektedir. Standart kimyasal ekserji değerlerine Szargut ve arkadaşlarının (Szargut vd, 1988) oluşturduğu çizelgelerden ulaşılabilir. Standart kimyasal ekserji çizelgelerinde bulunmayan bileşiklerin ve elementlerin standart kimyasal ekserjileri üçüncü bölümde daha önce verilmiş olan Eşitlik (3.14) ile hesaplanabilir. Bu eşitlikten de görüldüğü gibi, standart kimyasal ekserjilerin hesaplanabilmesi için, Gibbs serbest oluşum enerjilerine ihtiyaç vardır.

5.2 Yöntem Seçimi

Yöntemleri uygulamak amacı ile yakıtların bileşimleri araştırılmıştır. Genel olarak literatürde yakıtların karbon, hidrojen, oksijen, azot ve kükürt bileşimleri verilmekte, bileşenler hakkında detaylı bilgi verilmemektedir. Bu çalışmada, Potter ve arkadaşlarının (Potter vd, 1998) yayınlanmış ve yayınlanmamış kaynaklardan elde ettikleri verilerden yararlanılarak, benzin, uçak yakıtları (JP-4, JP-5, JP-7, JP-8), kerosen, Diesel No.2 ve Fuel oil No.2`ye ilişkin istatistiksel bileşimler kullanılmıştır.

Bu çalışmada, yakıtların kül ve nem içermediği varsayılmıştır. Ayrıca, yakıt içerisinde bulunan iz inorganik maddeler ve katkı maddeleri de ihmal edilmiştir.

Yakıtların istatistiksel bileşenleri, bileşenlerin ağırlıkça yüzdeleri ve bileşenlerin moleküllerini oluşturan C, H, O, N ve S element sayıları Çizelge 5.2-5.9 ile verilmektedir. İstatistiksel verilerde yakıtların %100 bileşimi mevcut değildir. Yakıtların saptanan bileşenlerinin yakıtların ağırlıkça yüzde ne kadarını oluşturdukları çizelgelerde ayrıca verilmektedir.

Çizelge 5.2 Benzin bileşimi (Potter vd, 1998).

BİLEŞEN	Bileşim (% ,ağ./ağ.)	C	H
1,3-Bütadien	0,0037	4	6
2-Metil-1-büten	0,5400	5	10
2-Metil-2-büten	1,1000	5	10
cis-2-Büten	0,3100	4	8
cis-2-Penten	0,3900	5	10
trans-2-Büten	0,3600	4	8
trans-2-Penten	0,7200	5	10
1,2,4-Trimetilbenzen	3,0000	9	12
1,3,5-Trimetilbenzen	0,9800	9	12
1-Metil-2-etilbenzen	0,7100	9	12
1-Metil-3-etilbenzen	1,8000	9	12
1-Metil-4etilbenzen	0,8000	9	12
Benzen	1,9000	6	6
Etilbenzen	1,7000	8	10
m-Ksilen	4,6000	8	10
o- Ksilen	2,5000	8	10
p- Ksilen	1,9000	8	10
Toluen	8,1000	7	8
2,2,4-Trimetilpentan	2,4000	8	18
2,2-Dimetilbütan	0,4900	6	14
2,3,3-Trimetilpentan	0,6600	8	18
2,3,4-Trimetilpentan	0,9700	8	18
2,3-Dimetilbütan	1,0000	6	14
2,3-Dimethylheksan	0,3900	8	18
2,4-Dimetilheksan	0,4400	8	18
2,4-Dimetilpentan	0,8300	7	16
2-Metilheksan	3,0000	7	16
2-Metilpentan	3,9000	6	14
3-Metilheptan	0,7500	8	18
3-Metilheksan	1,7000	7	16
3-Metilpentan	2,5000	6	14
İsobutan	1,7000	4	10
İsopentan	7,9000	5	12
Sikloheksan	0,3900	6	12
Siklopentan	0,4700	5	10
Metilsikloheksan	0,5800	7	14
Metilsiklopentan	1,8000	6	12
n-Bütan	4,7000	4	10
n-Heptan	1,1000	7	16
n-Hekzan	2,4000	6	14
n-Pentan	3,9000	5	12
1-Metilnaftalen	0,7000	11	10
2-Metilnaftalen	0,1800	11	10
Naftalen	0,2500	10	8
TOPLAM	76,5137		

Çizelge 5.3 Kerosen bileşimi (Potter vd, 1998).

BİLEŞEN	Bileşim (% ağı./ağı.)	C	H
1,2,3,4-Tetra metilbenzen	1,1000	10	14
İzodekan	1,3000	10	22
İzoundekan	1,2000	11	24
İzododekan	1,2000	12	26
Fluoren	0,0042	13	10
Inden	0,0003	9	8
Tetralin	0,2700	10	12
1-Metiltetralin	0,6500	11	14
2-Metiltetralin	0,6800	11	14
n-Heptan	0,7300	7	16
n-Oktan	1,6000	8	18
n-Nonan	2,3000	9	20
n-Dekan	3,2000	10	22
n-Undekan	5,2000	11	24
n-Dodekan	6,8000	12	26
n-Tridekan	3,3000	13	28
n-Tetradekan	3,3000	14	30
n-Pentadekan	2,2000	15	32
n-Hekzadekan	0,7000	16	34
n-Heptadekan	0,4000	17	36
n-Oktadekan	0,3000	18	38
n-Nonadekan	0,2000	19	40
n-Eikosan	0,1000	20	42
n-Heneikosan	0,1000	21	44
Naftalen	0,3100	10	8
1-Metil naftalen	0,5400	11	10
2-Metil naftalen	1,1000	11	10
1,4-Dimetil naftalen	0,1900	12	12
Asenaften	0,0047	12	10
Asenaftilen	0,0045	12	10
Antrasen	0,0001	14	10
Fenanteren	0,0580	14	10
2-Metil antrasen	0,0005	15	12
9,10-Dimetil antrasen	0,0007	16	14
Fluoranten	0,0009	16	10
Piren	0,0002	16	10
2,3-Benzofluoren	0,0001	17	12
Benzo(a)fluoren	0,0001	17	12
7,12-Dimetilbenz (a)antrasen	0,0020	20	16
TOPLAM	39,0463		

Çizelge 5.4 JP-4 bileşimi (Potter vd, 1998).

BİLEŞEN	Bileşim (% ,ağ./ağ.)	C	H
Benzen	0,470	6	6
Toluen	1,600	7	8
Etilbenzen	0,660	8	10
m-Ksilen	0,960	8	10
o- Ksilen	1,000	8	10
p- Ksilen	0,350	8	10
1,2,4-Trimetilbenzen	1,000	9	12
1,3,5-Trimetilbenzen	0,420	9	12
1-Etil-3-metilbenzen	0,570	9	12
1-Metil-2-etilbenzen	0,230	9	12
1-Metil-3-etilbenzen	0,490	9	12
1-Metil-4-etilbenzen	0,430	9	12
Izopropilbenzen	0,300	9	12
n-Propilbenzen	0,710	9	12
1,2,3,4-Tetrametilbenzen	0,750	10	14
1,2-Dimetil-4-etilbenzen	0,770	10	14
1,3-Dietilbenzen	0,460	10	14
1,3-Dimetil-5-etilbenzen	0,610	10	14
1,4-Dimetil-2-etilbenzen	0,700	10	14
1-Metil-2-izopropilbenzen	0,290	10	14
1-Metil-4-propilbenzen	0,400	10	14
Izobütan	0,660	4	10
2-Metilbütan	0,590	5	12
2,2-Dimetilbütan	0,130	6	14
2-Metilpentan	1,500	6	14
3-Metilpentan	1,100	6	14
2,2-Dimetilpentan	0,250	7	16
2,3-Dimetilpentan	0,620	7	16
2-Metilheksan	1,300	7	16
3,3-Dimetilpentan	0,094	7	16
3-Etilpentan	0,140	7	16
3-Metilheksan	1,500	7	16
2,2,3,3-Tetrametilbütan	0,580	8	18
2,2-Dimetilheksan	0,710	8	18
2,4-Dimetilheksan	0,580	8	18
2,5-Dimetilheksan	0,370	8	18
2-Metilheptan	2,700	8	18
3,3-Dimetilheksan	0,260	8	18
3-Metilheptan	3,000	8	18
4-Metilheptan	0,920	8	18
2,5-Dimetilheptan	0,520	9	20
2-Metiloktan	0,880	9	20
3,4-Dimetilheptan	0,430	9	20
3-Etilheptan	0,110	9	20
3-Metiloktan	0,790	9	20

Çizelge 5.4 JP-4 bileşimi (Potter vd, 1998) (devam).

BİLEŞEN	Bileşim (% ,ağ./ağ.)	C	H
4-Etilheptan	0,180	9	20
4-Metiloktan	0,860	9	20
2-Metilundekan	0,640	12	26
2,6-Dimetilundekan	0,710	13	28
Sikloloheksan	1,200	6	12
Metilsiklopentan	1,400	6	12
cis-1,2-Dimetilsiklopentan	0,540	7	14
cis-1,3-Dimetilsiklopentan	0,420	7	14
Etilsiklopentan	0,260	7	14
Metilsikloheksan	2,800	7	14
trans-1,2-Dimetilsiklopentan	0,740	7	14
trans-1,3-Dimetilsiklopentan	0,450	7	14
1,2,3-Trimetilsiklopentan	0,250	8	16
1,2,4-Trimetilsiklopentan	0,250	8	16
cis-1,3-Dimetilsikloheksan	0,420	8	16
Dimetilsikloheksan	0,430	8	16
1,1,3-Trimetilsikloheksan	0,480	9	18
1,3,5-Trimetilsikloheksan	0,990	9	18
n-Bütilsikloheksan	0,700	10	20
n-Bütan	0,170	4	10
n-Pentan	0,920	5	12
n-Hekzan	2,400	6	14
n-Heptan	2,800	7	16
n-Oktan	2,200	8	18
n-Nonan	1,900	9	20
n-Dekan	1,600	10	22
n-Undekan	1,500	11	24
n-Dodekan	1,000	12	26
n-Tridekan	0,830	13	28
n-Tetradekan	0,730	14	30
n-Pentadekan	0,190	15	32
n-Hekzadekan	0,073	16	34
Naftalen	0,250	10	8
1-Metilnaftalen	0,041	11	10
2-Metilnaftalen	0,140	11	10
2,6-Dimetilnaftalen	0,250	12	12
TOPLAM	63,618		

Çizelge 5.5 JP-5 bileşimi (Potter vd, 1998).

BİLEŞEN	Bileşim (% ,ağ./ağ.)	C	H
Tridesen	0,45	13	26
m-Ksilen	0,13	8	10
o-Ksilen	0,09	8	10
1,2,4-Trimetilbenzen	0,37	9	12
1,2,3,4-Tetrametilbenzen	1,50	10	14
1,3-Dietilbenzen	0,61	10	14
1,4-Dietilbenzen	0,77	10	14
1,2,4-Trietilbenzen	0,72	12	18
1-tert-Bütil-3,4,5-trimetilbenzen	0,24	12	18
n-Heptilbenzen	0,27	13	20
n-Oktilbenzen	0,78	14	22
1-Etilpropilbenzen	1,20	11	16
3-Metiloktan	0,07	9	20
2,4,6-Trimetilheptan	0,07	10	22
2-Metildekan	0,61	11	24
4-Metildekan	0,78	11	24
2,6-Dimetildekan	0,72	12	26
2-Metilundekan	1,40	12	26
2,6-Dimetklundekan	2,00	13	28
1,1,3-Trimetilsikloheksan	0,05	9	18
1,3,5-Trimetilsikloheksan	0,09	9	18
n-Butilsikloheksan	0,90	10	20
Fenilsikloheksan	0,82	12	16
Heptilsikloheksan	0,99	13	26
Bifenil	0,70	12	10
n-Oktan	0,12	8	18
n-Nonan	0,38	9	20
n-Dekan	1,80	10	22
n-Undekan	4,00	11	24
n-Dodekan	3,90	12	26
n-Tridekan	3,50	13	28
n-Tetradekan	2,70	14	30
n-Pentadean	1,70	15	32
n-Hekzadekan	1,10	16	34
n-Heptadekan	0,12	17	36
Naftalen	0,57	10	8
1-Metilnaftalen	1,40	11	10
2-Metilnaftalen	1,40	11	10
1-Etilnaftalen	0,32	12	12
2,3-Dimetilnaftalen	0,46	12	12
2,6-Dimetilnaftalen	1,10	12	12
TOPLAM	40,90		

Çizelge 5.6 JP-7 bieşimi (Potter vd, 1998).

BİLEŞEN	Bileşim (% ağı./ağı.)	C	H
1,2-Dietilbenzen	0,1800	10	14
1,2-Dimetil-3-etilbenzen	0,2100	10	14
1,2-Dimetil-4-etilbenzen	0,1000	10	14
1,3-Dimetil-2-etilbenzen	0,0590	10	14
1,3-Dimetil-4-etilbenzen	0,0200	10	14
1,4-Dietilbenzen	0,0200	10	14
1,4-Dimetil-2-etilbenzen	0,1800	10	14
1-Metil-2-izopropilbenzen	0,0590	10	14
1-Metil-2-propilbenzen	0,0400	10	14
1-Metil-3-propilbenzen	0,0590	10	14
1-Metil-4-izopropilbenzen	0,0099	10	14
1-Metil-4-propilbenzen	0,0300	10	14
n-Butilbenzen	0,0099	10	14
Pentilbenzen	0,1900	11	16
1,2,4-Trietilbenzen	0,0400	12	18
1-tert-Bütil-3,5-dimetilbenzen	0,0690	12	18
n-Bütilsikloheksan	0,0830	10	20
n-Dekan	0,2500	10	22
n-Undekan	7,7000	11	24
n-Dodekan	12,0000	12	26
n-Tridekan	5,0000	13	28
n-Tetradekan	2,3000	14	30
n-Pentadekan	0,7700	15	32
n-Hkzadekan	0,2000	16	34
n-Heptadekan	0,0420	17	36
Naftalen	0,7200	10	8
1-Metilnaftalen	0,0440	11	10
2-Metilnaftalen	0,1000	11	10
TOPLAM	30,4848		

Çizelge 5.7 JP-8 bileşimi (Potter vd, 1998).

BİLEŞEN	Bileşim (% ağırlık)	C	H
Tridesen	0,73	13	26
m-Ksilen	0,06	8	10
o-Ksilen	0,06	8	10
1,2,3-Trimetilbenzen	0,27	9	12
1,2,3,4-Tetrametilbenzen	1,10	10	14
1,3-Dimetil-5-etilbenzen	0,62	10	14
1-Metil-2-izopropilbenzen	0,56	10	14
1,2,4-Trietilbenzen	0,99	12	18
1,3,5-Trietilbenzen	0,60	12	18
n-Heptilbenzen	0,25	13	20
n-Oktilbenzen	0,61	14	22
1-Etilpropilbenzen	0,99	11	16
3-Metiloktan	0,04	9	20
2,4,6-Trimetilheptan	0,07	10	22
2-Metildekan	0,41	11	24
2,6-Dimetildekan	0,66	12	26
2-Metilundekan	1,20	12	26
2,6-Dimetilundekan	2,10	13	28
1,1,3-Trimetilsikloheksan	0,06	9	18
1,3,5-Trimetilsikloheksan	0,06	9	18
Propilsikloheksan	0,14	9	18
n-Butilsikloheksan	0,74	10	20
Hekzilsikloheksan	0,93	12	24
Fenilsikloheksan	0,87	12	16
Heptilsikloheksan	1,00	13	26
Bifenil	0,63	12	10
n-Heptan	0,03	7	16
n-Oktan	0,09	8	18
n-Nonan	0,31	9	20
n-Dekan	1,30	10	22
n-Undekan	4,10	11	24
n-Dodekan	4,70	12	26
n-Tridekan	4,40	13	28
n-Tetradekan	3,00	14	30
n-Pentadekan	1,60	15	32
n-Hekzadekan	0,45	16	34
n-Heptadekan	0,08	17	36
n-Oktadekan	0,02	18	38
Naftalen	1,10	10	8
1-Metilnaftalen	1,80	11	10
2-Metilnaftalen	1,50	11	10
1-Etilnaftalen	0,33	12	12
2,3-Dimetilnaftalen	0,36	12	12
2,6-Dimetilnaftalen	1,30	12	12
TOPLAM	42,22		

Çizelge 5.8 Diesel No.2 bileşimi (Potter vd, 1998).

BİLEŞEN	Bileşim (% ağı./ağı.)	C	H
Benzen	0,0290	6	6
Toluen	0,1800	7	8
Etilbenzen	0,0680	8	10
o-Ksilen	0,0430	8	10
1,3,5-Trimetilbenzen	0,1800	9	12
n-Propilbenzen	0,0390	9	12
1-Metil-4-izopropilbenzen	0,0150	10	14
n-Bütilbenzen	0,0380	10	14
3-Metilundekan	0,1700	12	26
2-Metildodekan	0,2800	13	28
3-Metiltridekan	0,1900	14	30
2-Metiltetradekan	0,4800	15	32
Pristan	0,6000	19	40
Fitan	0,5000	20	42
Bifenil	0,0630	12	10
Fluoren	0,0860	13	10
n-Okatan	0,1100	8	18
n-Nonan	0,3800	9	20
n-Dekan	0,7800	10	22
n-Undekan	1,4000	11	24
n-Dodekan	1,7000	12	26
n-Tridekan	2,1000	13	28
n-Tetradekan	1,9000	14	30
n-Pentadekan	2,6000	15	32
n-Hekzadekan	2,3000	16	34
n-Heptadekan	2,2000	17	36
n-Oktadekan	1,6000	18	38
n-Nonadekan	1,0000	19	40
n-Eikosan	0,6200	20	42
n-Heneikosan	0,4400	21	44
n-Dokosan	0,3100	22	46
n-Tetrakosan	0,3500	24	50
Naftalen	0,2600	10	8
1-Metilnaftalen	0,4800	11	10
2-Metilnaftalen	0,8900	11	10
1,3-Dimetilnaftalen	0,9700	12	12
1,4-Dimetilnaftalen	0,1800	12	12

Çizelge 5.8 Diesel No.2 bileşimi (Potter vd, 1998) (devam).

BİLEŞEN	Bileşim (% ağı./ağı.)	C	H	O	N	S
1,5-Dimetilnaftalen	0,2900	12	12			
2-Azapiren	0,0001	15	9		1	
Etilhekzil nitrat	0,2000	8	17	3	1	
Dibenzotiyofen	0,0150	12	8			1
1-Metilkarbazol	0,0016	13	11		1	
2-Metilkarbazol	0,0005	13	11		1	
3-Metilkarbazol	0,0004	13	11		1	
4-Metilkarbazol	0,0008	13	11	1		
2-Fenilindol	0,0004	14	11		1	
6-Fenilkuinolin	0,0007	15	11		1	
2-Etildibenzo tiyofen	0,0170	14	12			1
9-Fenilkarbazol	0,0004	18	13		1	
2-Aminoantrasen	0,0004	14	11		1	
2-Aminofenantren	0,0002	14	11		1	
3-Aminofenantren	0,0002	14	11		1	
4-Aminofenantren	0,0003	14	11		1	
Antrasen	0,0058	14	10			
Fenantren	0,0880	14	10			
1-Metilfenantren	0,0051	15	12			
2-Metilantrasen	0,0053	15	12			
2-Metilfenantren	0,1600	15	12			
3-Metilfenantren	0,0038	15	12			
Fluoranten	0,0059	16	10			
Piren	0,0046	16	10			
1-Metilpiren	0,0003	17	12			
2-Metilpiren	0,0003	17	12			
Benzo(a)fluoren	0,0003	17	12			
1-Metil-7-izopropil fenantren	0,0007	18	18			
Benzo(a)antrasen	0,0001	18	12	1		
Krisen	0,0001	18	12			
Trifenilen	0,0003	18	12			
Benzo(a)piren	0,0002	20	12			
Benzo(b+k) fluoranten	0,0001	20	12			
Benzo(e)piren	0,0001	20	12			
Benzo(g,h,i)perilen	0,0001	22	12			
İndeno(1,2,3-cd) piren	0,0001	22	12			
Pisen	0,0001	22	14			
TOPLAM	26,3398					

Çizelge 5.9 No-2 fuel oil bileşimi (Potter vd, 1998).

BİLEŞEN	(%,ağ./ağ.)	C	H	O	S
Toluen	0,06200	7	8		
Etilbenzen	0,03400	8	10		
Bifenil	0,00720	12	10		
Fluoren	0,01900	13	10		
İnden	0,01900	9	8		
n-Okatan	0,10000	8	18		
n-Nonan	0,30000	9	20		
n-Dekan	0,50000	10	22		
n-Undekan	0,85000	11	24		
n-Dodekan	1,10000	12	26		
n-Tridekan	1,60000	13	28		
n-Tetradecane	2,00000	14	30		
n-Pentadekan	2,40000	15	32		
n-Hekzadekan	2,40000	16	34		
n-Heptadekan	2,40000	17	36		
n-Oktadekan	1,80000	18	38		
n-Nonadekan	0,88000	19	40		
n-Eikosan	0,36000	20	42		
n-Heneikosan	0,20000	21	44		
n-Dokosan	0,10000	22	46		
Naftalen	0,22000	10	8		
1-Metilnaftalen	0,39000	11	10		
2-Metilnaftalen	0,68000	11	10		
1,4-Dimetilnaftalen	0,04400	12	12		
Dibenzotiyofen	0,01700	12	8		1
Asenaften	0,01800	12	10		
Asenaftilen	0,00600	12	10		
Antrasen	0,00280	14	10		
Fenantren	0,07900	14	10		
1-Metilfenantren	0,01700	15	12		
2-Metilantrasen	0,01300	15	12		
2-Metilfenantren	0,77000	15	12		
Metilantrasen	0,00160	15	12		
9,10-Dimetilantrasen	0,00390	16	14		
Fluoranten	0,00140	16	10		
Piren	0,00290	16	10		
Benzo(a)antrasen	0,00005	18	12	1	
Krisen	0,00014	18	12		
Trifenilen	0,00010	18	12		
Benzo(a)piren	0,00002	20	12		
Benzo(e)piren	0,00001	20	12		
Benzo(g,h,i)perilen	0,00001	22	12		
TOPLAM	19,39812				

Bölüm 5.1’de özetlenen yöntemlerin uygulanabilmesi amacıyla, ilgili yakıtın kimyasal bileşimi yanısıra, bileşenlerin standart kimyasal ekserjilerinin ya da kimyasal ekserjilerinin hesaplanabilmesi için standart Gibbs serbest oluşum enerjilerinin, yakıtın alt ve üst ısı değerleri, entropisi, yanma entalpisi gibi verilerin de biliniyor ya da hesaplanabiliyor olması gerekmektedir.

Bu çalışmada, bileşimlerine ulaşılan yakıtların ve ilgili bileşenlerinin bir çoğunun hesaplamalarda ihtiyaç duyulan verilerine, çeşitli kaynaklardan ulaşılmıştır (ChemCAD paket programı veri bankası, Çengel vd, 1996). Ancak verilerine ulaşılamayan bir kısım bileşen de mevcuttur. Bu durum, hesaplamalarda uygulanabilecek yöntemleri de kısıtlamıştır.

Seçilen yakıt tiplerinin tüm entropi değerlerine ulaşamaması, Eşitlik (3.39)’un uygulanmasını engellemiştir. Ayrıca, tüm bileşenlerin kimyasal ekserji değerine ya da kimyasal ekserjisinin hesaplanabilmesi için standart Gibbs serbest oluşum enerjilerine ulaşamaması, Eşitlik (3.53)’ün uygulanmasını engellemiştir. Ancak, bazı bileşenlerin standart Gibbs serbest oluşum enerjilerine ulaşılmıştır. Onlara ilişkin standart kimyasal ekserji değerleri hesaplanmış ve Bölüm 5.2.2’de verilmiştir.

Bu çalışmada uygulanabilen kimyasal ekserji hesaplama yöntemleri Szargut ve arkadaşlarının önerdiği Eşitlik (3.28a) (Bölüm 3.1.2.6 ve 5.1) ile Govin ve arkadaşlarının önerdiği Eşitlik (3.58) (Bölüm 3.1.6.1) ilgili ifadeler Çizelge 5.10’da verilmektedir.

Çizelge 5.10 Uygulanan kimyasal ekserji hesaplama yöntemleri.

YÖNTEM	EŞİTLİK	NO
SZARGUT vd, 1988	$e_{kim} = \beta AID$	(3.28a)
GOVIN vd, 2000	$e_{kim} = -\Delta H_{yanma} (1,02034 - 0,01381 \frac{H}{C} + 0,03374 \frac{O}{C} + 0,02593 \frac{N}{C} - 0,08408 \frac{S}{C})$	(3.58)

5.3 Hesaplamalar ve Bulgular

β değerlerini hesaplamak amacıyla, yakıtların bileşimlerinden ve bileşenleri oluşturan C, H, O, N ve S elementlerinin miktarlarından elementlerin yakıttaki ağırlık yüzdeleri hesaplanmıştır ve değerleri Çizelge 5.11’de verilmiştir.

Çizelge 5.11 İncelenen yakıtların C, H, O, N ve S bileşimleri.

SIVI YAKIT		z_C	z_{H_2}	z_{O_2}	z_{N_2}	z_S
BENZİN		66,20	10,30			
KEROLEN		33,40	5,66			
UÇAK YAKITI	JP-4	54,60	9,04			
	JP-5	35,50	5,39			
	JP-7	26,00	26,00			
	JP-8	36,70	5,52			
DİZEL NO.2		22,60	3,65	0,0549	0,0164	0,00517
FUEL OIL NO.2		16,70	2,73	$2,95 \cdot 10^{-06}$		

Hidrojen, oksijen,, kükürt ve azotun karbona göre ağırlık oranları hesaplanmış ve aşağıdaki eşitliğe (Çizelge 3.4, Eşitlik (12)) uygulanmıştır. Hesaplanan değerler Çizelge 5.12’de verilmektedir.

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

Çizelge 5.12 İncelenen yakıtların hesaplanan β değerleri.

SIVI YAKIT		$\frac{z_{H_2}}{z_C}$	$\frac{z_{O_2}}{z_C}$	$\frac{z_{N_2}}{z_C}$	$\frac{z_S}{z_C}$	β
BENZİN		0,156				1,06701
KEROLEN		0,169				1,06939
UÇAK YAKITI	JP-4	0,166				1,06873
	JP-5	0,152				1,06633
	JP-7	0,174				1,07020
	JP-8	0,150				1,06606
DİZEL NO.2		0,162	0,00243	0,000752	0,000229	1,06819
FUEL OIL NO.2		0,164	$1,77 \cdot 10^{-07}$		0,000177	1,06842

Yakıtların üst ısıl değerlerinin kestirimi için, yakıtın yoğunluğu, viskozitesi, stokiyometrik oranları ya da yığın özelliği gibi verilerin kullanıldığı yöntemler bulunmaktadır. Bunlar arasında, Channiwala ve arkadaşları (Channiwala vd, 2002) tarafından önerilen yöntemle, yakıtın karbon, hidrojen, oksijen, azot, kükürt ve külün ağırlıkça yüzde değerlerinden üst ısıl değer elde edilebilir. Yöntem Eşitlik (5.1) ile ifade edilebilir.

$$UID = 0,3491z_C + 1,1783z_H + 0,1005z_S - 0,1034z_O - 0,0151z_N - 0,0211z_A \quad (5.1)$$

Burada,

z_C = Yakıttaki karbonun ağırlık kesri.

z_H = Yakıttaki hidrojenin ağırlık kesri.

z_S = Yakıttaki kükürtün ağırlık kesri.

z_O = Yakıttaki oksijenin ağırlık kesri.

z_N = Yakıttaki azotun ağırlık kesri.

z_A = Yakıttaki külün ağırlık kesri.

Bu çalışmada, incelenen yakıtların üst ısıl değerlerinin hesaplanmasında Eşitlik (5.1) uygulanmıştır. Eşitliğin uygulanabilmesi için C, H, O, N ve S hesaplanan ağırlık kesirleri (Çizelge 5.11) kullanılmıştır. Hesaplanan değerler Çizelge 5.13'de verilmektedir.

İncelenen sıvı yakıtın alt ısıl değeri, yakıtın Eşitlik (5.1) ile hesaplanan üst ısıl değerinden elde edilebilmiştir. Alt ısıl değerinin hesaplanmasında Eşitlik (5.2) (Carvill, 1993) kullanılmıştır.

$$AID = UID - 207,4z_{H_2} \quad (5.2)$$

Burada,

z_{H_2} = Hidrojenin ağırlık kesri.

Yakıtların yanma entalpileri, üst ısıl değerlerinin negatifine eşittir (Çengel vd, 1996). Bu durumda, incelenmekte olan sıvı yakıtın yanma entalpisi, Eşitlik (5.1) ile hesaplanan üst ısıl değerinin negatif değerleri olarak elde edilmiştir:

$$\Delta H_{yanma} = -UID \quad (5.3)$$

Yakıtların sırasıyla Eşitlik (5.1), (5.2) ve (5.3) ile hesaplanan üst ısıl değerleri, alt ısıl değerleri ve yanma entalpileri Çizelge 5.13'de verilmektedir.

Çizelge 5.13 İncelenen sıvı yakıtların hesaplanan β , UID, AID ve yanma entalpisi değerleri.

SIVI YAKIT		UID (kJ/kg)	AID(kJ/kg)	ΔH_{yanma} (kJ/kg)
BENZİN		35300	34200	-35300
KEROSEN		18300	17700	-18300
UÇAK YAKITI	JP-4	29700	28800	-29700
	JP-5	18700	18200	-18700
	JP-7	14400	13900	-14400
	JP-8	19300	18700	-19300
DİZEL NO.2		12200	11800	-12200
FUEL OIL NO.2		9030	8750	-9030

5.3.1 Yakıtların Kimyasal Ekserjilerinin Hesaplanması

β , üst ısıl değer, alt ısıl değer ve yanma entalpisi değerleri hesaplandıktan sonra, uygun olarak seçilen kimyasal ekserji hesaplama yöntemleri uygulanmıştır. Elde edilen kimyasal ekserji değerleri Çizelge 5.14’de verilmektedir.

Çizelge 5.14 İncelenen sıvı yakıtların hesaplanan kimyasal ekserji değerleri.

SIVI YAKIT		HESAPLANAN KİMYASAL EKSERJİ (kJ/kg)	
		Eşitlik (3.28a)	Eşitlik (3.58)
BENZİN		36500	35100
KEROSEN		19000	18200
UÇAK YAKITI	JP-4	30700	29500
	JP-5	19400	18700
	JP-7	14900	14300
	JP-8	20000	19200
DİZEL NO.2		12600	12500
FUEL OIL NO.2		9350	9220

Çizelge 5.14’de görüldüğü gibi, iki eşitlik ile hesaplanan kimyasal ekserji değerleri arasında çok büyük farklar yoktur. Eşitlik (3.58) ile hesaplanan kimyasal ekserji değerleri, yakıtların ısıl değerlerine neredeyse eşittir.

Elde edilen ekserji değerleri, yakıtların saptanan bileşenlerinin oluştuğu karışımın kimyasal ekserji değerleridir. Ancak yakıtların belirlenmemiş olan kısımlarının da, benzer kimyasal ekserji değerine sahip olduğu varsayılarak, orantı kurularak yakıtların yaklaşık kimyasal ekserji değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca, yakıtların yoğunluk değerlerinden API dereceleri hesaplanmıştır. Bu değerler sırasıyla Çizelge 5.15’de, Şekil 5.1 ve 5.2’de verilmektedir.

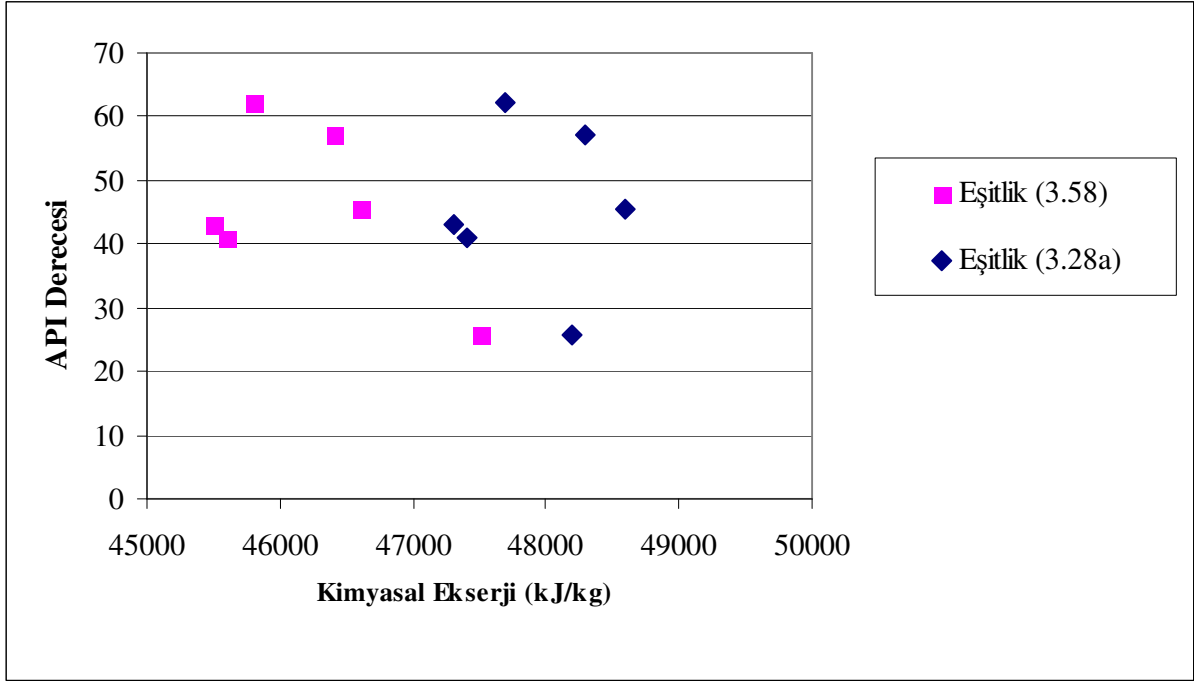
Çizelge 5.15 İncelenen sıvı yakıtların API dereceleri ve yaklaşık kimyasal ekserji değerleri.

SIVI YAKIT	API DERECESESİ	YAKLAŞIK KİMYASAL EKSERJİ (kJ/kg)	
		Eşitlik (3.28a)	Eşitlik (3.58)
BENZİN	62,34	47700	45800
KEROSEN	45,38	48600	46600
UÇAK YAKITI	JP-4	57,17	48300
	JP-5	41,06	47400
	JP-7		48900
	JP-8	43,20	47300
DİZEL NO.2		47900	47500
FUEL OIL NO.2	25,72	48200	47500

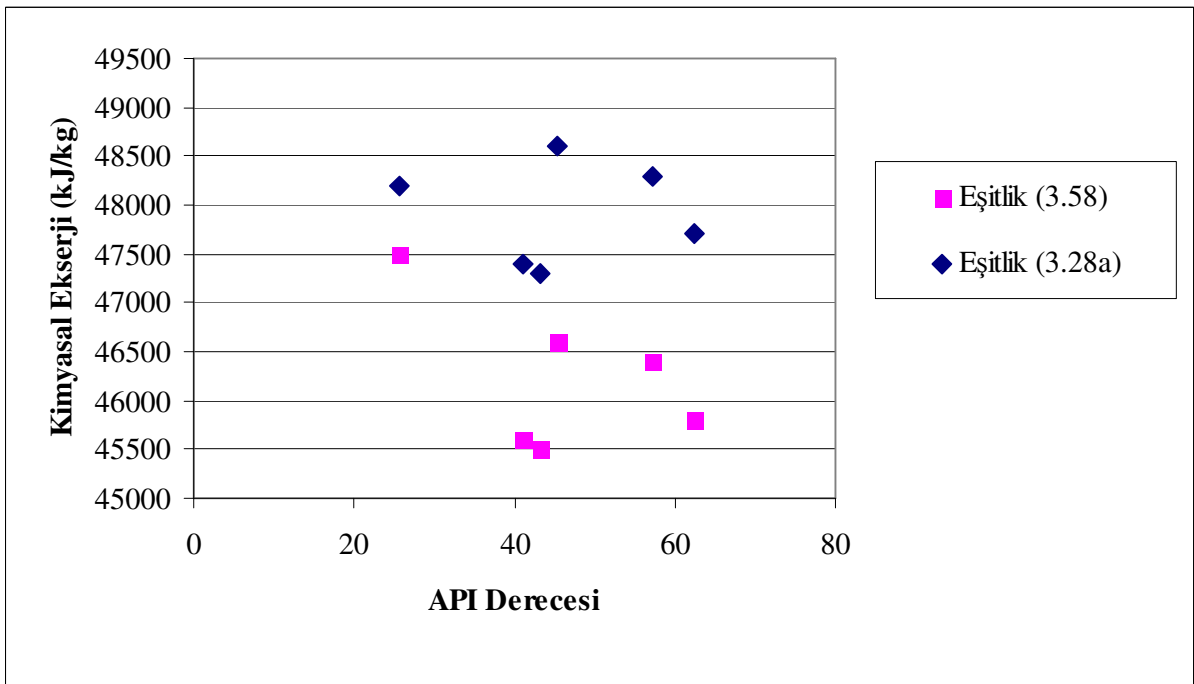
Orantı kurularak kimyasal ekserjilerin hesaplanması tam doğru sonuçlar vermez, ancak o yakıtın kimyasal ekserji değerinin hangi değerlerde olabileceği konusunda fikir verir. Tam doğru hesaplama yapmak için, yakıtın tüm bileşenlerinin oranlarının bilinmesi gerekir.

Şekil 5.1 ve 5.2’de API dereceleri ile yaklaşık kimyasal ekserji değerlerine ilişkin iki grafik çizilmiştir. Elde edilen grafikler, API derecesi bilinen sıvı yakıtların kimyasal ekserji değerlerinin tahmininde kullanılabilir. Seçilen yöntemle göre grafiklerden elde edilecek değerler yaklaşık değerler olduğundan, tam kesinlik gerektirmeyen hesaplamalarda kullanılabilir. Beklendiği gibi, API derecesi azaldıkça, yakıtın kimyasal ekserji değeri artmaktadır. API derecesinin düşmesi, yakıt yoğunluğunun artması, sahip olduğu büyük moleküllü bileşenlerin artması demektir. Büyük moleküllü bileşenlerin kimyasal ekserji değerleri, küçük moleküllü bileşenlerinkine göre yüksektir.

Tam kesin sonuç olmamakla beraber, grafiklerden görüyoruz ki, uygulanan iki yöntem ile elde edilen yaklaşık değerler, API derecesi düştükçe yani petrol yoğunluğu arttıkça azalmaktadır. İki yöntemle elde edilen değerler arasındaki farkın artması, yöntemler arasında seçim yapmamızı gerektirir. Yapacağımız seçimi elimizdeki veriler ve uygulanacak yöntemin çevre modeli belirleyecektir.



Şekil 5.1 Sıvı yakıtlara uygulanan yöntemler ile elde edilen API derecesi ile yaklaşık kimyasal ekserjileri arasındaki ilişki.



Şekil 5.2 Sıvı yakıtlara uygulanan yöntemler ile elde edilen API derecesi ile yaklaşık kimyasal ekserjileri arasındaki ilişki.

5.3.2 Yakıt Bileşenlerinin Standart Kimyasal Ekserjileri

Kimyasal ekserji çalışmaları, daha fazla element, bileşik ya da karışıma ait standart kimyasal ekserji değerlerine ulaşmayı hedefler. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen standart kimyasal ekserji değerleri genelde çizelgeler halinde yayınlanır. Ancak her bileşiğin standart kimyasal ekserji değerlerine ulaşmak mümkün değildir. Özellikle organik bileşiklere ait standart kimyasal ekserji değerleri kısıtlıdır. Mevcut kaynaklara göre Szargut ve arkadaşlarının (Szargut vd, 1988) çalışmaları en çok sayıda organik ve inorganik bileşiğin standart kimyasal ekserji değerlerini sunmaktadır. Bu çalışmada, daha fazla sayıda organik bileşiğe ait kimyasal ekserji değerlerine ulaşabilmek ve ileriki çalışmalara kaynak oluşturmak amacıyla standart kimyasal ekserji hesabı da yapıldı.

Bu çalışmada, ChemCAD paket programının veri bankasından, standart Gibbs serbest oluşum enerji değerlerine ulaşılan yakıt bileşenlerinin standart kimyasal ekserji değerleri aşağıdaki Eşitlik (3.14) ile hesaplanmıştır (Szargut vd, 1988). Elde edilen değerler Çizelge 5.16`da verilmektedir.

$$e_{\text{kim}}^0 = \Delta G_f^0 + \sum_i n_i e_{\text{kim}_i}^0 \quad (3.14)$$

Burada,

ΔG_f^0 = Standart Gibbs serbest oluşum enerjisi.

n_i = İncelenen bileşikteki i elementinin mol sayısı.

$e_{\text{kim}_i}^0$ = Elementlerin standart kimyasal ekserji değerleri.

Çizelge 5.16 İncelenen yakıtlardaki bileşenlerin Eşitlik (3.14) ile hesaplanan kimyasal ekserji değerleri.

TÜR	BİLEŞEN	Standart GIBBS Serbest Oluşum Enerjisi (kJ/mol)	Standart Kimyasal Ekserji (kJ/mol)
Alkenler	1,3-Bütadien	118,80	2468
	2-Metil-1-büten	64,87	3297
	2-Metil-2-büten	59,66	3291
	cis-2-Büten	65,86	2651
	cis-2-Penten	71,84	3304
	trans-2-Büten	62,97	2648
	trans-2-Penten	70,12	3302
	Alkil-Monoaromatikler	1,2,3-Trimetilbenzen	126,10
1,2,4-Trimetilbenzen		117,10	5226
1,2-Dietilbenzen		144,20	5899
1,2-Dimetil-3-etilbenzen		138,40	5894
1,2-Dimetil-4-etilbenzen		127,40	5883
1,3,5-Trimetilbenzen		118,10	5227
1,3-Dietilbenzen		137,60	5893
1,3-Dimetil-2-etilbenzen		137,90	4240
1,3-Dimetil-4-etilbenzen		128,60	5884
1,3-Dimetil-5-etilbenzen		127,20	5882
1,4-Dietilbenzen		138,50	5894
1,4-Dimetil-2-etilbenzen		127,30	5883
1-Etil-3-metilbenzen		126,40	5235
1-Metil-2-etilbenzen		131,20	5240
1-Metil-2-izopropilbenzen		136,00	5891
1-Methyl-3-ethylbenzen		126,40	5235
1-Metil-4etilbenzen		126,80	5236
1-Metil-4-izopropilbenzen		133,50	5889
1-Methyl-4-propylbenzen		138,20	5893
Benzen		129,60	3299
Etilbenzen		130,70	4593
Izopropilbenzen		137,90	5247
m-Ksilen		118,80	4581
n-Butylbenzen		145,40	5901
n-Heptilbenzene		170,30	7865
n-Octylbenzen		178,50	8519
n-Propilbenzene		137,60	5247
o-Ksilen		122,00	4585
Pentilbenzen	153,60	6555	
p-Xylene	121,40	4584	
Toluen	122,20	3938	

Çizelge 5.16 İncelenen yakıtlardaki bileşenlerin Eşitlik (3.14) ile hesaplanan kimyasal ekserji değerleri (devam).

TÜR	BİLEŞEN	Standart GIBBS Serbest Oluşum Enerjisi (kJ/mol)	Standart Kimyasal Ekserji (kJ/mol)	
Dallı yapılı Alkanlar	2,2,4-Trimetilpentan	13,930	5421	
	2,2-Dimetilbutan	-8,751	4106	
	2,2-Dimetilpentan	0,550	4761	
	2,3,3-Trimetilpentan	18,280	5425	
	2,3,4-Trimetilpentan	19,000	5426	
	2,3-Dimetilbutan	-3,127	4111	
	2,3-Dimetilhekzan	15,490	5422	
	2,3-Dimetilpentan	5,710	4766	
	2,4-Dimetilhekzan	11,350	5418	
	2,4-Dimetilpentan	3,400	4764	
	2,5-Dimetilhekzan	9,660	5417	
	2-Metilbutan	-13,300	3455	
	2-Metilheptan	11,690	5419	
	2-Metilhekzan	3,340	4764	
	2-Metiloctan	20,080	6073	
	2-Metilpentan	-5,342	4109	
	3,3-Dimetilhekzan	13,390	5420	
	3,3-Dimetilpentan	4,910	4766	
	3-Etilheptan	24,940	6078	
	3-Etilpentan	11,380	4772	
	3-Metilheptan	12,750	5420	
	3-Metilheptan	12,750	5420	
	3-Metilhekzan	5,080	4766	
	3-Metiloctan	20,520	6074	
	3-Metilpentan	-3,422	4111	
	4-Metilheptan	15,710	5423	
	4-Metiloctan	19,620	6073	
	Izobutan	-20,760	2801	
	Izopentan	-13,300	3455	
	Sikloalkanlar	cis-1,2-Dimetilsiklopentan	45,730	4570
		cis-1,3-Dimetilsiklohekzan	29,830	5201
		Siklohekzan	31,760	3910
Siklopentan		38,870	3271	
Etilsiklopentan		44,600	4569	
Metilsiklohekzan		27,280	4552	
Methylcyclopentane		35,770	3914	
n-Butilsiklohekzan		56,540	6520	
Fenilsiklohekzan		183,300	6995	
Propilsiklohekzan		47,320	5865	
trans-1,2-Dimetilsiklopentan		38,370	4563	
trans-1,3-Dimetilsiklopentan		41,520	4566	

Çizelge 5.16 İncelenen yakıtlardaki bileşenlerin Eşitlik (3.14) ile hesaplanan kimyasal ekserji değerleri (devam).

TÜR	BİLEŞEN	Standart GIBBS Serbest Oluşum Enerjisi (kJ/mol)	Standart Kimyasal Ekserji (kJ/mol)
Diaromatikler (Naftalenler hariç)	Bifenil	276,300	8679
	Fluoren	290,100	6804
Monoaromatikler	İnden	234,000	4871
	Tetralin	167,200	5686
n-Alkan	n-Bütan	-16,560	2805
	n-Dekan	33,180	6733
	n-Dokosan	130,700	14590
	n-Dodekan	49,610	8042
	n-Eikosan	115,800	13280
	n-Heneikosan	120,900	13930
	n-Heptadekan	90,820	11320
	n-Heptan	8,150	4769
	n-Hekzadekan	83,680	10660
	n-Hekzan	-663,800	4114
	n-Nonadekan	107,500	12620
	n-Nonan	24,970	6078
	n-Okatan	16,000	5423
	n-Oktadekan	99,210	11970
	n-Oktan	16,000	5423
	Naftalen	n-Pentadekan	75,230
n-Pentan		-08,770	3459
n-Tetradekan		66,820	9352
n-Tridekan		58,450	8697
n-Undekan		41,630	7388
1-Metilnaftalen		217,900	5911
2-Metilnaftalen		216,300	5910
Naftalen		224,100	5271
Diğer	1-Etilnaftalen	225,500	6565
	Dibenzotiyofen	323,600	6191
Polinükleer Aromatik	Asenaften	260,200	6364
	Fluoranten	386,200	8131
	Fenanteren	308,100	7232
	Piren	327,000	8072

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, petrol türevi sıvı yakıtlara ilişkin kimyasal ekserji hesaplamaları uygulaması yapılmıştır. Uygulama yapılmadan önce, kimyasal ekserji hesaplama yöntemleri tanıtıldı ve petrol türevi yakıtlar için uygulanabilecek modeller belirlendi.

Szargut ve arkadaşları ile Govin ve arkadaşları tarafından önerilen iki farklı yöntem uygulanarak bileşimleri bilinen petrol türevi yakıtların yaklaşık kimyasal ekserji değerleri hesaplandı. Elde edilen bulgular temelinde, yakıtların API dereceleri ile kimyasal ekserji değerleri arasındaki ilişki incelendi. Ayrıca, kimyasal ekserji hesabı için gerekli verileri mevcut olan bileşenler için, standart kimyasal ekserji değerleri hesaplandı.

Uygulanan iki farklı yöntem ile elde edilen değerler arasındaki fark en fazla %4 olarak saptanmıştır. Ayrıca API derecesi ile kimyasal ekserji değerleri arasında oluşturulan grafiklerden görülmüştür ki, yakıtın API derecesi düştükçe, iki yöntem ile elde edilen kimyasal ekserji değerleri birbirine yaklaşmaktadır.

Govin tarafından önerilen yöntemle elde edilen ve yakıtın üst ısıl değerine neredeyse eşit olan değerler ilgili üst ısıl değerlerden yaklaşık %0,5 daha düşüktür. Szargut tarafından önerilen yöntemle elde edilen değerlerin yakıtların üst ısıl değerlerinden %3,2 ile %3,68 arasında değişen farklarla daha yüksektir. Elde edilen bu değerler yayınlanmış diğer veriler ile uygunluk içerisindedir (Szargut vd, 1988). Her iki yöntemin de uygulanışı pratiktir.

Bu çalışma, genel olarak kimyasal ekserji hesaplama yöntemleri ve uygulanışı hakkında bilgi vermektedir. Bu inceleme, petrol türevi yakıtların içerikleri yapısal analiz temelinde deneysel olarak elde edilerek, önerilen yöntemlerin uygulanması ile geliştirilebilir. Yapısal analiz yapılamıyorsa, Rivero ve arkadaşları tarafından önerilen yöntemde (Rivero vd, 1999) olduğu gibi mevcut veriler dahilinde benzetim programlarından petrol türevi yakıtın karakterizasyonu belirlenebilir ve yöntemler uygulanabilir. Ayrıca, bu çalışmada elde edilemeyen termodinamik veriler hesaplanarak diğer yöntemler de uygulanabilir ve karşılaştırmaya dahil edilerek yöntemlerin hassasiyeti hakkında daha somut veriler elde edilebilir. Yüksek sayıda petrol türevi sıvı yakıt örneklerine yöntemler uygulanarak, API dereceleri ve kimyasal ekserji değerleri arasında grafikler çizilebilir ve bu grafikler yardımı ile herhangi bir petrol türevi sıvı yakıtın API derecesi bilinerek kimyasal ekserji değerinin elde edilmesi sağlanabilir.

KAYNAKLAR

- Arikol, M., (1985), Ekserji Analizine Giriş, MAE, Gebze.
- Bejan, A., Tsatsaronis, G., Moran, M. (1995), “Thermal Design and Applications”, John Wiley & Sons, New York.
- Carvill, J. (1993), Mechanical Engineer’s Data Handbook, Butterworth-Heinemann, Burlington.
- Channiwala, S.A, Parikh, P.P. (2001), “A Unified Correlation for Estimating HHV of Solid, Liquid and Gaseous Fuels”, Fuel, 81: 1051-1063.
- Çengel, Y.A., Boles, M.A. (1996), Mühendislik Yaklaşımıyla Termodinamik, Literatür Yayınevi, İstanbul.
- Dinçer, İ., Çengel, Y.A., (2001), “Energy, Entropy and Exergy Concepts and Their Roles in Thermal Engineering”, Entropy, 3: 116-149.
- Enerji Hammaddeleri Alt Komisyonu Petrol-Doğalgaz Çalışma Grubu (2001), “Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu”, Ankara.
- Govin, O. V., Diky, V. V., Kabo, G. J. ve Blokhin, A. V. (2000), “Evaluation of the Chemical Exergy of Fuels and Petroleum Fractions”, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 62: 123-133.
- Kabo, G.J., Govin, O.V, Kozyro, A.A. (1998), “Additivity of Chemical Exergies of Alkanes”, Energy, 23: 383-391.
- Potter, T.L., Simmons, K.E. (1998), Composition of Petroleum Mixtures, Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series, Cilt 2, Amherst Scientific Publishers, Massachusetts.
- Rivero, R., Montero, G., Garfias, M. (2002), “The Effect of Environmental Temperature on The Chemical Exergy of Hydrocarbons”, ECOS, Berlin, Germany.
- Rivero, R., Rendon, C., Monroy, L. (1999), “The Exergy of Crude Oil Mixtures and Petroleum Fractions : Calculation and Application”, International Journal of Applied Thermodynamics, 2: 115-123.

Speight, J. G. (2001), Handbook of Petroleum Products Analysis, John Wiley and Sons, Hoboken, New Jersey.

Sussman, M.V. (1979), "The Standart Chemical Availability : A Useful Concept and a New Property Table", American Institute of Chemical Engineers Meeting, Houston, Texas.

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

Yıldırım, S. (2003), "Dünya'da ve Türkiye'de Petrol", T.C. Başbakanlık Dış Ticaret Müsteşarlığı Ekonomik Araştırmalar ve Değerlendirme Genel Müdürlüğü Raporu.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 18.08.1980

Doğum yeri Bursa

Lise 1996-1999 Özel Ata Lisesi

Lisans 1999-2004 Yıldız Teknik Üniversitesi
Kimya Metalurji Fakültesi
Kimya Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans 2004-2007 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Müh. Ana Bilim Dalı, Kimya Müh. Programı

Çalıştığı Kurumlar

2004-2006 Gökçen Kimya

2007-Devam ediyor İnterlab Laboratuvar Ürünleri