

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

79097

**ABSORBSİYONLU SOĞUTMA SİSTEMİ İÇİN DOLGULU
KOLON TASARIMI**

Kimya Yük. Müh. Seyfullah KEYF

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

DOKTORA TEZİ

**Tez Savunma Tarihi
Tez Danışmanı**

**: 21 / 05 / 1998
: Doç. Dr. Eser KILIÇ (YTÜ)**

Jüri Üyeleri

**: Prof. Dr. Umur DRAMUR (İÜ)
: Prof. Dr. Hasan Can OKUÇAN (İTÜ)**

[Handwritten signatures of the thesis advisor and jury members]

İSTANBUL, 1998

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMAN YAYIN MERKEZİ**

79097

İÇİNDEKİLER

Sayfa no

İÇİNDEKİLER	i
SEMBOL LİSTESİ	iii
ŞEKİL LİSTESİ	vi
TABLO LİSTESİ	vii
TEŞEKKÜR	viii
ÖZET	ix
ABSTRACT	x
1. GİRİŞ	1
2. SOĞUTUCU AKIŞKAN ÇİFTLERİ	6
2.1. Değerlendirmeler	13
2.1.1. Su Soğutmalı Sistemler	13
2.1.2. Pompa İşi	13
2.2. Sonuçlar	15
2.2.1. Değerlendirmeden Çıkan Sonuçların Yeni Yaklaşımına Dönüşümü	16
3. DOLGULU KOLONDAKİ CO ₂ 'İN MONOETANOLAMİNİN SULU ÇÖZELTİSİNDE ABSORBSİYONUNUN MODELLENMESİ	17
3.1. CO ₂ nin Sulu Monoethanolamin Çözeltisinde Absorbsiyonun Yapılan Çalışmalar	17
3.2. CO ₂ nin Sulu Monoethanolamin Çözeltisinde Reaksiyon Kinetiği ve Mekanizması	19
3.3. 2. Mertebe Tersinmez Reaksiyon Modeli	21
3.3.1. Yeni Yalancı 1. Mertebe Reaksiyon Modeli	32
3.4. Dolgulu Kolonda Akış Modelleri	36
3.5. Sıvı ve Gaz Tutulması	37
3.6. Sistem Model Denklemleri	38

3.7. Dolgulu Kolondaki CO₂'in Sulu Monoethanolamin Çözeltisinde Absorbsiyon Prosesinde Tasarım İçin Kullanılan Fizikokimyasal Değişkenler	44
3.8. Dolgulu Kolon Boyu Hesabı ve Değerlendirilmesi	51
4. GENEL SONUÇLAR	59
KAYNAKLAR	64
ÖZGEÇMİŞ	69



SEMBOLLER

Sembol	Açıklama	Birim
a	: Kolonun birim hacmi başına etkin ara yüzeyi	m^{-1}
a_h	: Isı aktarımı için etkin ara yüzey	m^{-1}
a_t	: Kuru kolonun birim hacmi başına dolgu yüzey alanı	m^{-1}
A	: Kolonun çapraz akış alanı	m^2
b	: Stokiometrik katsayı	
C_{Ab}	: CO_2 'in yığın içindeki konsantrasyonu	$kmol / m^3$
C_{Ai}	: Ara yüzey konsantrasyonu	$kmol / m^3$
C_{Bi}	: Ara yüzey MEA konsantrasyonu	$kmol / m^3$
C_{Bo}	: Toplam MEA konsantrasyonu	$kmol / m^3$
C_{Bb}	: MEA'in yığın konsantrasyonu	$kmol / m^3$
C_{pL}	: Sıvının spesifik ısısı	$kJ / kg \text{ } ^\circ C$
D_A	: CO_2 'in çözeltideki yayılım katsayısı	m^2/s
$D_{A,su}$	: CO_2 'in sudaki yayılım katsayısı	m^2/s
D_B	: MEA 'nin sudaki yayılım katsayısı	m^2/s
D_G	: Gaz fazı yayılım katsayısı	m^2/s
D_H	: Isı aktarım yayılım katsayısı	m^2/s
D_L	: Sıvı fazı yayılım katsayısı	m^2/s
D_p	: Kolon çapı	m
d_h	: Dolgunun iç yüzeyindeki en küçük hidrolik çap	m
d_p	: Dolgu çapı	m
E_{act}	: Aktivasyon enerjisi	kJ / mol
G_{mA}	: CO_2 'in molar akış hızı	$kmol / s$
h	: Isı aktarım katsayısı	$kJ / m^2 s \text{ } ^\circ C$
h_i	: Entalpi	kJ / kg
h_G	: Gaz tutulması	m^3 / m^3

h_L : Sıvı tutulması	m^3 / m^3
H : Henry sabiti	$kmol / m^3 \text{ bar}$
dH : Reaksiyon ısısı	$kJ / kmol$
k_2 : Reaksiyon hız sabiti	$m^3 / kmol \text{ s}$
k'_L : Kimyasal reaksiyonlu aktarım katsayısı	m/s
k_L : Sıvı tarafı kütle aktarım katsayısı	m/s
L : Kütlesel akış hızı	kg/h
L_B : Birim alanda kütlesel akış hızı	kg/m^2s
L_V : Sıvının hacimsel hızı	m^3 / s
m_A : Boyutsuz çözünürlük	
M : Kimyasal reaksiyon parametresi	
M_{MEA} : Monoetanolaminin molekül ağırlığı	$kg/kmol$
M_{SU} : Suyun molekül ağırlığı	$kg/kmol$
n_i : $\dot{I}$ 'nin molü	$kmol$
p_A : CO_2 'in basıncı	bar
r : Reaksiyon hızı	$kmol / s$
r^1 : Buharlaşma ısısı	kJ / kg
R : Gaz sabiti	$kJ / kmol \text{ K}$
R_A : CO_2 'in absorpsiyon debisi	$kmol / m^2s$
Q_i : Isı miktarı	kJ
ϕ : Artma faktörü	
ϕ_I : Artma sınırı faktörü	
s : Yüzey yenileme hız oranı	s^{-1}
S_i : Entropi	$kJ / kg \text{ } ^\circ C$
t : Zaman	s
T : Sıvı sıcaklığı	$^\circ C$
T_G : Gaz sıcaklığı	$^\circ C$
T_0 : Referans sıcaklık	$^\circ C$
v_G : Gaz boşluk hızı	m / s
v_L : Sıvı boşluk hızı	m / s



V : Reaktör hacmi	m^3
W : CO_2 'in içerdği çözelti buharı	kg / kg
x : Aralık	m
z : Yükseklik	m
ρ_L : Sıvı yoğunluğu	kg / m^3
$\rho_{L,mol}$: Çözeltinin molar yoğunluğu	$kmol/m^3$
μ_L : Çözelti viskozitesi	$kg / m s$
α : Karbonizasyon oranı	mol / mol
σ_L : Çözeltinin yüzey gerilimi	$N m$
σ_D : Dolgunun yüzey gerilimi	$N m$

İndis

G : Gaz
L : Sıvı
Gen. : Generatör
Eva. : Evaporatör
MEA : Monoethanolamin
SU : Su
Kon. : Kondenser
Abs. : Absorbsiyon kolonu
Pomp. : Pompa
i : Alt indis
zç. : Zengin çözelti

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1 Mekanik Sıkıştırılmalı Soğutma Çevrimi	2
Şekil 1.2 Absorbsiyonlu Soğutma Sistemi	3
Şekil 2.1 Generatör Sıcaklığına Bağlı Olarak COP. Su Soğutmalı Sistem Kondenser Sıcaklığı 30 °C	14
Şekil 3.3.1 Rastgele Yüzey Yenileme Teorisi	21
Şekil 3.3.2 Kimyasal Reaksiyonun Etkisiyle Film Teorisinde Konsantrasyon Profili	22
Şekil 3.3.3 Arayüzeyde Çapraz Akış Durumunda Kütle Aktarımına Kimyasal Reaksiyonun Etkisi	28
Şekil 3.6.1 Çapraz Akışlı Dolgulu Kolon	38
Şekil 3.7.1 Dolgulu Kolon Tasarımı İçin Analizin Akım Şeması	44
Şekil 3.8.1 p_A ile Dolgulu Kolon Boyu Değişimi	54
Şekil 3.8.2 CO_2 'in Dolgulu Kolonda Kısmi Basıncının Değişimi	57

TABLO LİSTESİ

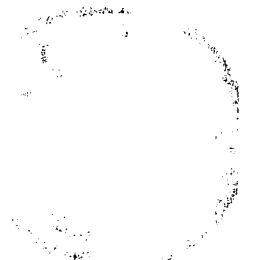
Sayfa No

Tablo 2.1. En Çok Kullanılan Soğutucu Akışkanların Mukayesesi	6
Tablo 2.2. Olası Soğutucu Akışkan Çiftleri	12
Tablo 2.3. 1 KW Soğutma Kapasitesi İçin Pompa İşi	15
Tablo 3.2.1. Kaynaklarda CO ₂ ile MEA Arasındaki Reaksiyon Verileri	20
Tablo 3.3.1. Artma Faktörü Değerleri	31
Tablo 3.7.1. 3/8 inç. Seramik Rasching Halkasının Bilinen Değerleri	46

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada değerli yardımlarını benden esirgemeyen bölümümüze, değerli hocam **Doç.Dr. Eser KILIÇ'a, Prof.Dr. Selahattin GÜLTEKİN' e**, iş arkadaşlarım **Dr. Serap KOCABİYİK , Arş.Gör. Fevzi ÖZKAN, Arş.Gör. Yavuz SALT, Dr. Nalan ADAŞOĞLU** ve çok değerli dostum **Halil Pehlivan** eşi **Arzu Hanım'a**, aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Bilimin derinliklerinde mutluluğu paylaşanlara hitaben,



ÖZET

Absorbsiyonlu soğutma sistemi ile mekanik sıkıştırılmalı soğutma sistemi karşılaştırıldı ve mekanik sıkıştırılmalı sistemin termodinamiksel olarak absorbsiyonlu sistemden çok az üstünlüğü olduğu saptandı. Buna karşın absorbsiyonlu sistem düşük sıcaklıkta ısı enerjisi kullanıldığında, bu enerji güneşten veya endüstriyel atık ısı enerjisinden alınabileceği için ucuzdur. Mekanik soğutmalı sistem ise pahalı olan elektrik enerjisini kullanmaktadır. Absorbsiyonlu sistemin performansının artırılabilmesi için soğutucu akışkan-absorbant çiftleri ile absorber tasarımı üzerinde araştırma yapılması gerekir.

Değişik soğutucu akışkan-absorbent çiftlerinin kıyaslanması için bir model önerildi. Bu modelde hesaplamalar için kullanılacak bilginin çoğu kaynaklarda vardır. 11 değişik akışkan çifti üzerinde hesaplamalar ve kıyaslamalar yapıldı ve bunlardan en uygun akışkan çiftin $\text{NH}_3 - \text{LiNO}_3$ olduğu görüldü. Ancak absorberde kütle aktarımının yavaş olması nedeniyle oluşan problemler göz önüne alındığında mekanik sıkıştırılmalı sistemden daha az etkindir.

Dolgulu kolonda kütle aktarım hızının artırılabilmesi için kimyasal reaksiyon ve absorbsiyonun aynı anda olduğu akışkan çiftleri olarak $\text{CO}_2 - \text{MEA}$ çözeltisi, absorbsiyonlu soğutma sistemi için uygun özelliklerinden dolayı seçildi. Aynı çalışma koşullarında kimyasal reaksiyonlu kütle aktarım hızının, fiziksel kütle aktarım hızına oranını veren zenginleştirme faktörü (ϕ) yaklaşık 10 olarak belirlendi. Dolgulu kolon tasarımında kullanılan etkin ara yüzey (a), gaz - sıvı ara yüzey konsantrasyonu (C_{Ai}) değerlerinin hesaplamalarında genellikle absorbsiyon esas alınmıştır. Gerçekte kimyasal reaksiyonun etkisiyle bu değerler artmaktadır. Dolgulu kolon boyu için türetilen sonuç model denkleminde yenilenmiş (a) etkin ara yüzey, (C_{Ai}) gaz - sıvı ara yüzey konsantrasyonu kullanılarak daha gerçekçi dolgulu kolon boyu aralığı belirlenmiştir.



ABSTRACT

After a comparison of an absorption refrigeration with mechanical vapor compression systems, it is concluded that a mechanical compression system has little thermodynamic superiority over an absorption system. On the other hand, one uses less costly low temperature heat energy which can be collected from the sun or industrial waste heat, the other uses mechanical energy which is very costly. To develop the coefficient of performance of the absorption refrigeration system attention must be given to the most appropriate refrigerant-absorbent systems and the design of absorbers.

A model is proposed for an evaluation and comparison of different refrigerant-absorbent systems. Only limited data is required for this analysis and this is mostly available in the literature. The method is used for comparison of eleven promising systems. From these $\text{NH}_3 - \text{LiNO}_3$ has the best performance. However, because of the difficulties that are encountered in the absorber the system is still thermodynamically less effective than mechanical vapor compression.

In order to find a solution for the slow mass transfer rate by absorption, the simultaneous processes of chemical reaction and absorption are being analyzed. The best absorbent-refrigerant system for refrigeration is found to be CO_2 and MEA solutions. Enhancement factor (ϕ), which can be described as the ratio of chemical reaction mass transfer rate to physical mass transfer rate is found approximately 10 at the same process conditions. The absorption process has been taken into consideration for calculation of effective interphase area (a), and concentration of interphase between gas-liquid (C_{Ai}), in packed bed. In reality, with the effect of chemical reaction these values can be raised. In this study, effective interphase area (a), and concentration recalculated with the effect of chemical reaction and absorption, simultaneously, and the height of packed column calculated accordingly.

1. GİRİŞ

Dünyada, ülkemizde enerji ihtiyacının ve fiyatlarının gün geçtikçe artmasından dolayı yeni enerji kaynakları ve enerji tasarrufu konularında çalışmalar önem kazanmıştır. Günümüzde teknolojiye ısıtma için olduğu kadar soğutma içinde enerjiye ihtiyaç vardır.

Ülkemizde öncelikle tarım ve hayvancılık sektörlerinde gıda maddelerinin bozulmadan korunduğu soğuk hava depolarının elektrik enerjisi talebi giderek artmaktadır. Endüstriyel soğutma tesislerindeki uygulamaların yanında sıcak havalarda özellikle turistik bölgelerde konfor amaçlı klimalarda soğutma gereksinimleri de önemli yer tutmaktadır.

Genellikle soğutma elde etmek için mekanik sıkıştırımlı soğutma sistemlerinin kullanılmaktadır. Ülkemizde elektrik enerjisi üretiminin pahalı ve yetersiz olmasından dolayı mekanik sıkıştırımlı soğutma sistemlerinde, kompresöre iş verilerek soğutucu gazın sıkıştırılması esnasında harcanan elektrik enerjisi soğutma maliyetini arttırmaktadır. Bu sebepten dolayı elektrik enerjisinden tasarruf yapılması yoluna gidilmesi gerekmektedir.

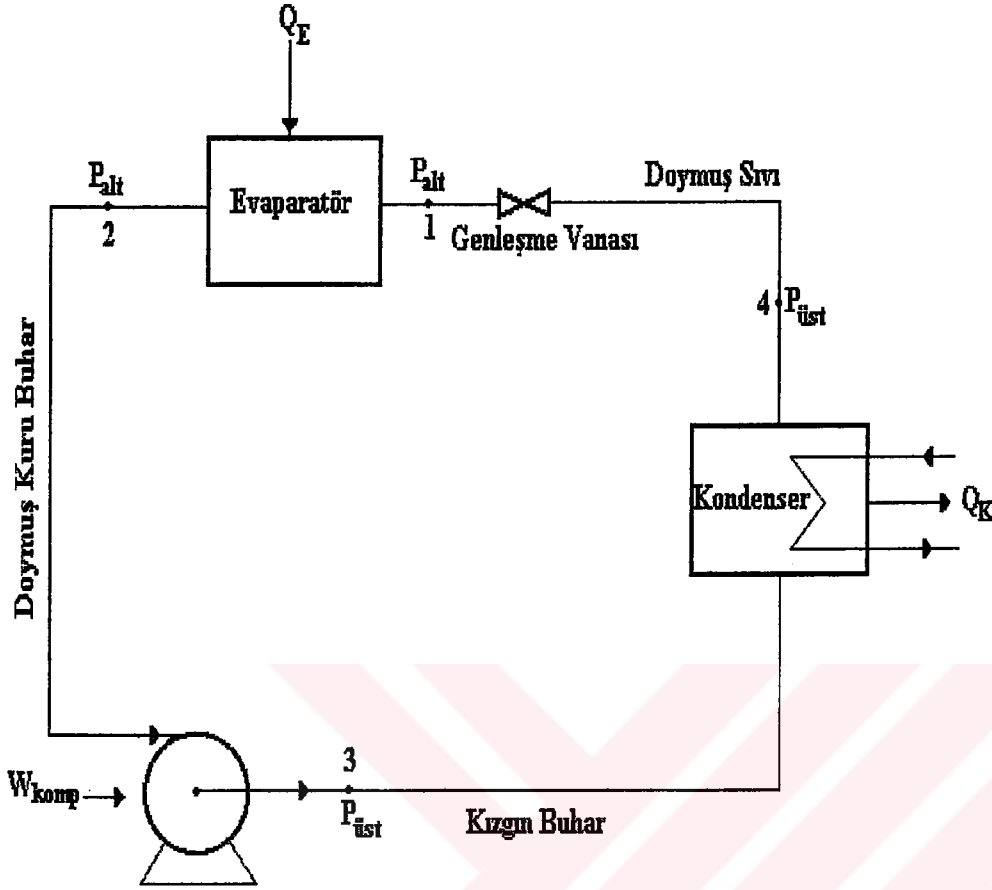
Şekil 1.1' de mekanik sıkıştırımlı soğutma sistemi çevriminde görüldüğü gibi P_{alt} basıncında evaporatöre giren soğutucu gaz çevreden ısı alarak doymuş kuru buhar olarak $P_{üst}$ basıncına kadar sıkıştırılması esnasında dışardan kompresöre elektrik enerjisiyle iş verilir. $P_{üst}$ basıncında kızgın buhar olan soğutucu gaz kondenserde dışardan soğutulur doymuş sıvı halini alır. $P_{üst}$ basıncındaki doymuş sıvı kısılma valfinden geçerek P_{alt} basıncına indirilir. Böylece soğutucu gazın kaynama sıcaklığı da düşmüş olur. Genleşme valfinde bir piston işi olmadığından giriş ve çıkış entalpileri aynıdır.

Soğutma Tesir Katsayısı (C.O.P) = Evaporatörde soğutma etkisi / kompresör işi

C.O.P = 3-4 aralığında değerler almaktadır.

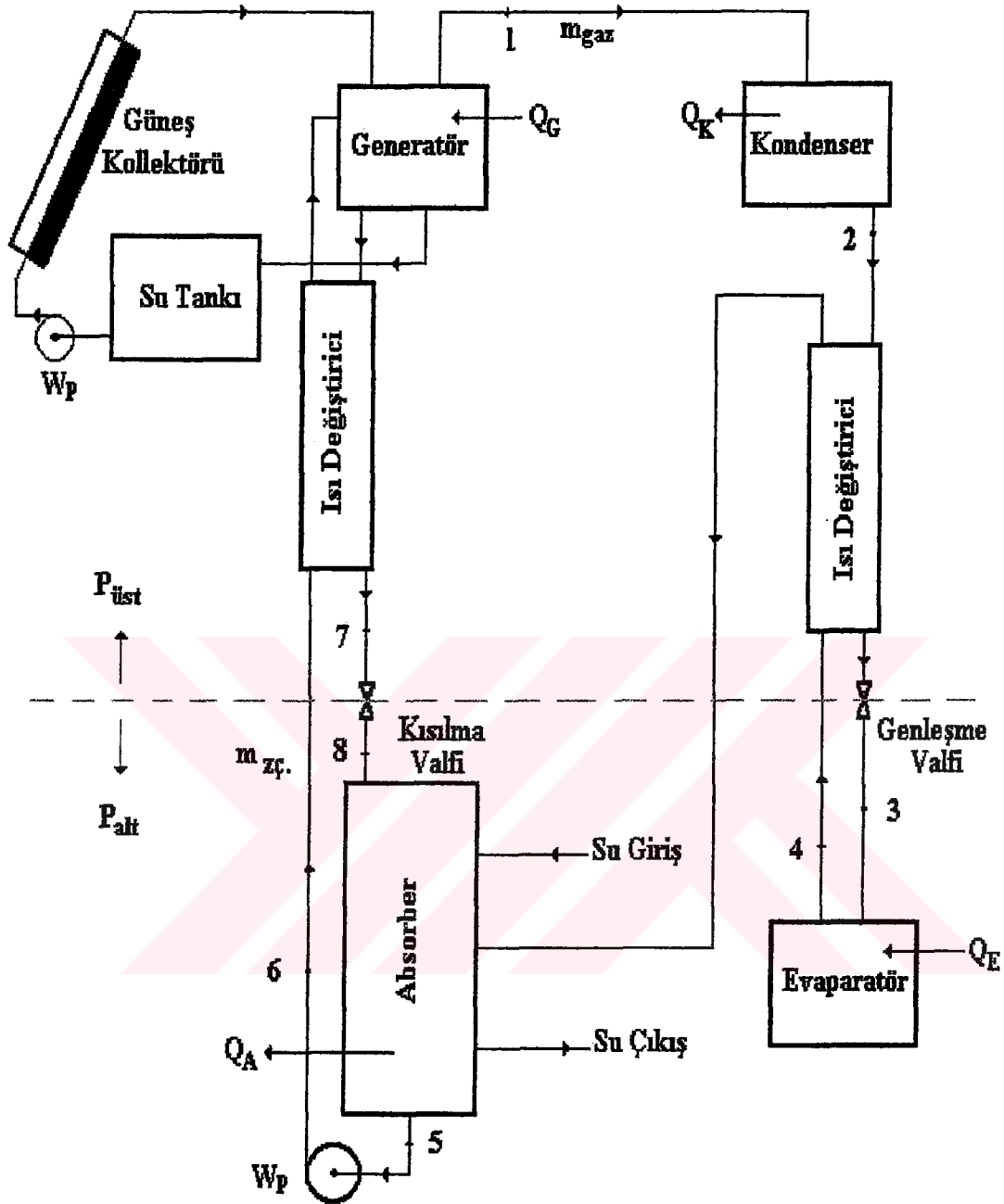
Mekanik sıkıştırımlı soğutma sistemine alternatif olarak düşünülen absorpsiyonlu soğutma sistemlerinde birim soğutma enerjisine karşılık işletme maliyeti daha yüksektir. Bu maliyet absorpsiyonlu soğutma sisteminde ısı enerjisi ihtiyacı için tabii gaz, fuel oil, likid gaz, kömür, odun v.s. kullanıldığında meydana gelmektedir.

Absorpsiyonlu soğutma sisteminin tamamına yakın enerji gereksiniminin ısı enerjisi olması; ısı enerjisinin güneş enerjisi veya atık ısılardan elde edilmesiyle birim soğutma için



Şekil 1.1 Mekanik sıkıştırımlı soğutma sistemi (Kibarar, 1982)

işletme maliyetleri oldukça azalmaktadır. Aşağıda Şekil 1.2'deki absorpsiyonlu soğutma sisteminde absorber, pompa, generatör ünitelerinin yerine mekanik sıkıştırımlı sistemde kompresör olarak yer almaktadır. Soğutucu gaz P_{alt} basıncında absorberde tutulduktan sonra pompa yardımıyla soğucu gazın kondenserde yoğunlaşabileceği $P_{üst}$ basıncına kadar soğutucu gazca zenginleşmiş çözelti yardımıyla sıkıştırılır. Absorpsiyonlu soğutma sisteminde pompalama işlemi için harcanan mekanik iş , mekanik sıkıştırımlı soğutma sistemindeki kompresöre göre ihmal edilebilecek kadar küçüktür.



Şekil 1.2 Absorbsiyonlu soğutma sistemi (Kibarar, 1982)

Generatör bölümünde $P_{üst}$ basıncındaki zengin çözelti atık ısı veya güneş enerjisi destekli ısıtılmasıyla, soğutucu gazın zengin çözeltilerden ayrılması sağlanır.

Generatörde uygun güneş kollektörleri kullanılarak istenen generatör sıcaklıkları elde edilebilir. Genellikle 100°C 'deki sıcaklıkların altında düz toplayıcılar, üstündeki sıcaklıklar için konkav ve parabolik toplayıcılar kullanılmaktadır. Kondensere $P_{üst}$ basıncında ve kızgın buhar olarak gelen soğutucu gaz dışardan çevre şartlarıyla soğutularak doymuş sıvı olarak genleşme valfine girip düşük basıncıta çıkarak kaynama sıcaklığı düşürülmüş olur. Evaporatörde sıcak ortamdan ısı alarak ortamı soğutarak absorbere yeniden girer.

Absorbsiyonlu soğutma sisteminde erişilebilecek en düşük soğutucu gaz sıcaklığı birinci derecede generatör sıcaklığına bağlıdır.

Absorbsiyonlu soğutma sisteminde güneş enerjisi ve atık ısı kullanılarak harcanan enerji başına soğutma maliyetinin azaltılabileceği önceki çalışmalardan açıkça görülmektedir (Renz ve Steimle., 1982). Bu çalışmada, absorberde absorbsiyon hızının artırılması üzerine yapılan çalışmalarda bulunan soğutucu akışkan çiftlerinin yeterince absorbsiyon hızını arttıramadığı belirlenmiştir. Absorbsiyon hızının yeterince arttırılamamasından dolayı absorber ve generatör ünitelerinin ebatlarının büyüklüğü nedeniyle mekanik sıkıştırma soğutma sistemine göre teknolojik açıdan daha az tercih edilir durumdadır. Bu sistemde absorber ve generatör kolonlarının ebatlarının küçültülmesi halinde absorbsiyonlu soğutma sistemi teknolojik açıdan kullanılabilirliği artacaktır. Belirli bir gazın absorbsiyon işlemini gerçekleştirecek dolgu kolon tasarımı için gaz absorbsiyon hızını hesaplamak gerekmektedir. Fiziksel absorbsiyon hızı ölçülerek, yada kuramsal olarak kütle aktarım katsayısı ile gazın sıvıdaki çözünürlüğü, etkin ara yüzey, yüzey gerilimleri ve yayılım katsayılarından yararlanarak bulunabilir. Kimyasal reaksiyonlu absorbsiyon işleminde kütle aktarım katsayısı, etkin ara yüzey, yüzey gerilimleri, yayılım katsayıları yeniden belirlenip etkileri dikkate alınmalıdır. Kimyasal reaksiyonlu absorbsiyon hızı, hidrodinamik koşullara (akış hızları, dolgu malzemesi yada sıvının fiziksel özellikleri v.b.), sistemin fizikokimyasal değişkenlerine (gazın sıvı içersindeki çözünürlüğü v.b.) bağlıdır. Hidrodinamik etkiler, p, sıvı gaz ortak ara yüzeyi ve sıvı tarafı kütle aktarım katsayısı ile belirlenip incelenebilir (Alper, 1976).

Bu bilgiler yardımıyla ters Rankine olarak adlandırılan buhar sıkıştırma soğutma çevrimi, birçok uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Faz değiştiren bir soğutucu gazın



dolaşımı ile ısıнын düşük sıcaklıktaki bir bölgeden daha yüksek sıcaklıktaki bir bölgeye aktarılması şeklinde tanımlanan bir çevrimdir. Bu çevrimlerde kullanılan soğutucu akışkanlardan en çok kullanılan CFC' ların (Kloroflorokarbon) çevreye vermiş olduğu zararlardan dolayı, yeni soğutucu akışkanlar gündeme gelmiştir. Soğutkan molekülleri, uçuculuk, akım özellikleri ve ısı transfer katsayıları gibi temel fonksiyonel nitelikleri açısından istenilen özellikleri karşılamalıdır. En önemlisi üstün termodinamik performans gösteren molekülleri belirlemektir. Yeni soğutucu akışkan açısından, bu sistemden etkilenenlerin emniyeti, yeryüzünün çevresel sorunları, tasarımcılar için materyalin uygunluğu ve sistem optimizasyonu, soğutucu akışkanın imalat yöntemleri, ham ve atık madde konuları üzerinde düşünülmesi gereken kriterlerdir. Soğutucu akışkanların soğutma veriminde artışlar sağlamanın çalışmalarını dikkate alırsak bugün kullanılan ve geliştirilen soğutkanların verime olan katkılarının Carnot çevrimi ile tanımlanan sınırları aşamayacak olmasıdır. Ancak yoğuşma ve buharlaşma sıcaklıklarının optimizasyonu ile verimde önemli artışlar olur (Theodore, 1993). Bu çalışmada absorpsiyon ve kimyasal reaksiyonun birlikte gerçekleştirilmesi suretiyle soğutucu akışkanın karşıt akışlı dolgulu kolonda daha hızlı absorblanması için kuramsal olarak incelenmesi ele alınmıştır. Soğutucu akışkan olarak CO₂, düşük sıcaklıkta absorblayıcı çözelti olarak da sulu MEA çözeltisi uygun görülmüştür. Bu reaksiyonun nispeten yüksek sıcaklıklarda CO₂ - Monoethanolaminin çözeltisinden CO₂ 'nin ayrıştığı kaynaklarda belirtilmiştir. Sulu Monoethanolamin çözeltisi ile CO₂'in düşük sıcaklıktaki (25°C) verdiği kimyasal reaksiyonun hızı ile ilgili veriler için kaynaklardan yararlanılmıştır. Yukarıdaki bilgiler ışığı altında absorpsiyonlu soğutma sisteminde kullanılabileceği düşünülmüştür.

Bu çalışmada absorpsiyon ve kimyasal reaksiyon aynı anda gerçekleştirilmek suretiyle soğutucu akışkanın karşıt akışlı dolgulu kolonda daha hızlı absorblanabilmesi için kuramsal olarak dolgulu kolonun kütle ve enerji denklilikleri çıkarılarak belirlenen miktarda CO₂ gazının tutulması için uygun dolgulu kolon yükseklik aralığı belirlenecektir.

Bölüm 2'de çeşitli soğutucu akışkan çiftlerinin performans katsayıları termodinamik sınırlar içersinde belirlenerek kıyaslaması yapılarak , yeni soğutucu akışkan çifti olarak CO₂ - Monoethanolaminin çözeltisi önerilmiştir.



2. SOĞUTUCU AKIŞKAN ÇİFTLERİ

Absorbsiyonlu soğutma sisteminde seçilecek soğutucu akışkan çiftlerinin uymaları gereken fizikokimyasal , çevresel koşullar vardır.

Soğutucu akışkan seçimi;

-50 – 100°C arasında normal kaynama noktasına sahip her organik veya inorganik bileşik soğutucu akışkan kabul edilebilir. Soğutucu akışkan seçimindeki genel kriterler zehirlilik, kimyasal kararlılık , korozyon özelliği ve çalışılacak alt ve üst basınç aralığının fazla olmaması ayrıca birim kütlesi başına yüksek soğurma kapasitesine sahip olması istenir.

Tablo 2.1. En çok kullanılan soğutucu akışkanların mukayesesi

	Etil klorür	SO ₂	Metil klorür	Freon 12	NH ₃	CO ₂
°C de buharlaşma ısısı (kcal/kg)	104.8	93.44	98.5	38.09	322.3	61.47
-10 °C de özgül hacim(m ³ /kg)	0.84	0.338	0.236	0.078	0.432	0.0143
-10 °C de m ³ başına soğutma (Frig/m ³)	124	286	417	463	746	4300
-10 °C de doymuş buhar basıncı	0.416	1.037	1.782	2.235	2.920	27.1
25 °C de doymuş buhar basıncı	1.609	3.964	5.8	6.65	10.31	65.4
Sıkıştırma oranı	4	3.8	3.26	2.97	3.55	2.4
Kritik nokta T _K °C	182.5	156	142	111.7	131	31.5
P _K bar	56	81.5	71	40.78	117	75.5

Dikkat edilecek olursa NH₃ ile CO₂ gazlarının birim hacim başına soğutma kapasiteleri oldukça fazladır. NH₃ gazı su içerisinde ve suda çözünmüş tuz içeren çözücülerde denge

çözünürlüğü CO_2 gazından oldukça fazladır. NH_3 gazının çözünürlüğünün artırılması üzerine çalışılmaktadır. CO_2 gazının oldukça yüksek soğutma kapasitesine sahiptir fakat kondenserde yoğunlaşma çevre şartlarında 65 bar civarında basınçta gerçekleşmektedir. CO_2 gazı için yüksek basınca dayanıklı ekipmanlar gerekmektedir. Bu olumsuzluğuna rağmen CO_2 gazı vazgeçilmesi zor soğutucu akışkandır. SO_2 zehirlenme özelliğinden ve soğutma kapasitesinin nispeten az olmasından dolayı tercih edilmesi çok zordur.

Çözücü seçimi;

Genel kriterler zehirlilik, kimyasal kararlılık , korozyon özelliği, çözücünün kaynama noktası yüksek, donma noktası düşük ve sistemde beraber kullanılacakları soğutucu akışkanı istenen sıcaklık ve basınçta çözebilirliği fazla olması istenir.

Absorbsiyonlu soğutma sistemi için genel kabul görmüş soğutucu akışkan çiftleri;

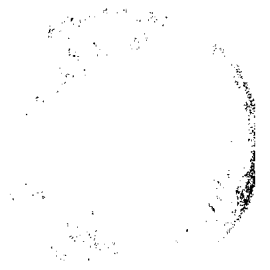
- a. Amonyak - tuzlar
- b. Metilamin - tuzlar
- c. Alkol - tuzlar
- d. Amonyak - organik çözücüler
- e. SO_2 - organik çözücüler
- f. Su - tuzlar

Absorbsiyonlu soğutma sisteminde kullanılan bu soğutucu akışkan çiftlerinin çalışma veriminin ifadesi aşağıda verilen soğutma performans katsayısıyla ifade etmek mümkündür (Renz ve Steimle,1982).

$$\text{Soğutma performans katsayısı (C.O.P)} = \frac{\text{Evaporatördeki soğutma etkisi}}{\text{Generatörde sisteme eklenen ısı + pompa işi}}$$

En genel şekliyle yazmaya çalışırsak , pompalama için harcanan enerji generatörde harcanan ısı enerjisi yanında oldukça küçük olduğundan daha basit olarak aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\text{C.O.P} = \frac{\text{Evaporatördeki soğutma etkisi}}{\text{Generatörde sisteme eklenen ısı}}$$



Bu ifadeyle verilen performans katsayısı termodinamiksel şartlar ile sınırlıdır.

Termodinamiğin 1. ve 2. Kanunlarından hareket edilerek absorpsiyonlu soğutma sisteminin performans katsayısı için bir üst limit değeri çıkarılabilir (Kibarer, 1982).

Termodinamiğin 1. kanununundan;

$$\partial Q = dU + \partial W \quad (2.1)$$

$$\partial Q_{\text{Çev.}} = \partial W_{\text{Çev.}} \quad (2.2)$$

$$Q_{\text{Gen.}} + Q_{\text{Eva.}} - Q_{\text{Kon.}} - Q_{\text{Abs.}} - W_{\text{Pomp.}} = 0 \quad (2.3)$$

Termodinamiğin 2. kanununundan;

$$\sum \frac{|Q_i|}{T_i} \leq 0 \quad (2.4)$$

$$\frac{Q_{\text{Gen.}}}{T_{\text{Gen.}}} + \frac{Q_{\text{Eva.}}}{T_{\text{Eva.}}} - \frac{Q_{\text{Kon.}}}{T_0} - \frac{Q_{\text{Abs.}}}{T_0} \leq 0 \quad (2.5)$$

2.3 ve 2.5 eşitlikleri kullanılarak matematiksel düzenleme yapılarak

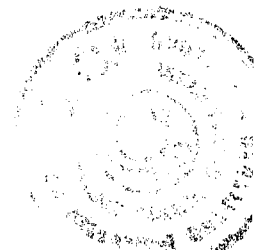
$$\text{C.O.P} = \frac{Q_{\text{Eva.}}}{Q_{\text{Gen.}}} \leq \frac{T_{\text{Eva.}} (T_{\text{Gen.}} - T_0)}{T_{\text{Gen.}} (T_0 - T_{\text{Eva.}})} \quad (2.6)$$

$$(\text{C.O.P})_{\text{Max.}} = \frac{T_{\text{Eva.}} (T_{\text{Gen.}} - T_0)}{T_{\text{Gen.}} (T_0 - T_{\text{Eva.}})} \quad (2.7)$$

Absorpsiyonlu soğutma sistemi için ulaşılacak maksimum soğutma performans katsayısının termodinamiksel sınırlaması şu şekilde ifade edilebilir.

"Aynı evaporatör ve çevre sıcaklıkları arasında çalışan Carnot çevriminin performans katsayısı ile yine aynı generatör ve çevre sıcaklıkları arasında çalışan Carnot makinasının veriminin çarpımına eşittir".

Sürekli rejim halinde absorpsiyonlu soğutma çevriminde kullanılan akışkanların özellikleriyle ısı ve iş transfer miktarları arasında termodinamiğin 1. kanununa göre



aşağıdaki ifadeler yazılabilir. Şekil 1.2 ' deki absorpsiyonlu soğutma sisteminin akış diyagramı dikkate alınarak;

$$|Q_{Gen.}| = m_{gaz} (h_1 - h_7) + m_{ZÇ.} (h_7 - h_6) \quad (2.8)$$

$$|Q_{Kon.}| = m_{gaz} (h_1 - h_2) \quad (2.9)$$

$$|Q_{Eva.}| = m_{gaz} (h_4 - h_3) \quad (2.10)$$

$$|Q_{Abs.}| = m_{gaz} (h_4 - h_8) + (m_{ZÇ.}) (h_8 - h_5) \quad (2.11)$$

$$|W_{Pomp.}| = m_{ZÇ.} (h_6 - h_5) \quad (2.12)$$

Sistemde yer alan kısılma ve genleşme valflerinde giriş - çıkışta entalpi değerleri sabit kaldığı ayrıca pompa işinde entalpi değişikliği olmadığı göz önüne alınarak soğutma performans katsayısı aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$(C.O.P)_{Çev.} = \frac{|Q_{Eva.}|}{|Q_{Gen.}|} = \frac{h_4 - h_3}{(h_1 - h_7) + \frac{m_{ZÇ.}}{m_{gaz}} (h_7 - h_6)} \quad (2.13)$$

Aynı şekilde termodinamiğin 2. Kanunundan yararlanarak aşağıdaki eşitlikleri yazmak mümkündür.

$$|Q_{Gen.}| \leq T_{Gen.} (m_{gaz} (S_1 - S_7) + m_{ZÇ.} (S_7 - S_6)) \quad (2.14)$$

$$|Q_{Kon.}| \geq T_0 m_{gaz} (S_1 - S_2) \quad (2.15)$$

$$|Q_{Eva.}| \leq T_{Eva.} m_{gaz} (S_4 - S_3) \quad (2.16)$$

$$|Q_{Abs.}| \geq T_0 (m_{gaz} (S_4 - S_8) + m_{ZÇ.} (S_8 - S_5)) \quad (2.17)$$



Çevrimde pompa işi yok kabul edilerek, enerji eşitliği yazılırsa;

$$|Q_{Eva.}| + |Q_{Gen.}| = |Q_{Kon.}| + |Q_{Abs.}| \quad (2.18)$$

2.14 ve 2.16 denklemleri ile 2.15 ve 2.17 denklemleri düzenlenerek 2.18 denklemiyle bağlantısı kurulursa;

$$\begin{aligned} T_{Gen} (m_{gaz} (S_1 - S_7) + m_{ZÇ.} (S_7 - S_6)) + T_{Eva.} m_{gaz} (S_4 - S_3) \geq \\ |Q_{Eva.}| + |Q_{Gen.}| \geq T_0 m_{gaz} (S_1 - S_2) + T_0 (m_{gaz} (S_4 - S_8) + m_{ZÇ.} (S_8 - S_5)) \end{aligned} \quad (2.19)$$

$$\begin{aligned} T_0 m_{gaz} (S_1 - S_2) + T_0 (m_{gaz} (S_4 - S_8) + m_{ZÇ.} (S_8 - S_5)) \\ / (m_{gaz} (h_1 - h_7) + m_{ZÇ.} (h_7 - h_6)) \leq 1 + (C.O.P)_{Çev.} \end{aligned} \quad (2.20)$$

$$\begin{aligned} (T_0 m_{gaz} (S_1 - S_2) + T_0 (m_{gaz} (S_4 - S_8) + m_{ZÇ.} (S_8 - S_5)) \\ / (m_{gaz} (h_1 - h_7) + m_{ZÇ.} (h_7 - h_6))) - 1 = ((C.O.P)_{Çev.})_{Alt.} \end{aligned} \quad (2.21)$$

2.21 denklemi yardımıyla $((C.O.P)_{Çev.})_{Alt.} = (C.O.P)_{Ger.}$ yazılabilir.

Dikkat edilecek olursa sistemde kullanılan soğutucu akışkan ve çözücünün çeşitli noktalardaki sıcaklıkları yanında akışkanların fiziksel özellikleri değiştikçe sistem çalışma sıcaklıklarında değişmektedir.

Amonyak-su ve su-Lityum bromür akışkan çiftleri absorpsiyonlu soğutma sistemlerinde en yaygın kullanılanlardır. Ancak, termodinamiksel olarak bunlardan daha iyi performans gösterebilecek akışkan çiftleri vardır. Bu akışkan çiftlerinin termodinamiksel özellikleri, korozyonu ve kararlılıkları üzerine yeteri kadar bilgi birikimi olmadığı için ticari olarak kullanılamamaktadırlar. Bu çalışmada, termodinamiksel olarak olası akışkan çiftlerinin kalitatif ve kantitatif analizleri yapılmıştır.

Kaynaklar taraması sonucu, olası soğutucu akışkan çiftleri seçilerek Tablo 2.1'de kaynakları ile birlikte verilmiştir (ASHRAE,1981). Bu çiftlerin performans belirlemelerinin yapılabilmesi için gerekli termofiziksel özellikleri:

- a. Denge diyagramı ($\ln p-1/T$)
- b. Çözünme ile ısınma ısı, C_p , sıcaklık ve konsantrasyonun fonksiyonları olarak,
- c. Özgül kütle, ρ , sıcaklık ve konsantrasyonun fonksiyonları olarak,
- d. Kristalizasyon çizgisi,
- e. $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ için entalpi-konsantrasyon diyagramı.
- f. Çözeltinin viskozitesi ve termal ısı iletkenliği
- g. Soğutucu akışkanın çözelti içindeki çözünürlüğü

Donmuş gıda muhafaza depolarında sıcaklıklar -23 ila -35°C arasında olur, sebze ve meyve depolarında ise 0 ila -6°C arasında değişmektedir. Bu nedenle evaporasyon sıcaklıkları olarak -30 , -25 , -10 , 0 ve 5°C seçilmiştir. Kondenser sıcaklıkları; su soğutmalı sistemlerde 30°C , hava soğutmalı sistem için 50°C olarak alınmıştır. Absorbsiyonlu soğutma makinasında generatörde ısıtıcı akışkan olarak genellikle 120°C 'de buhar kullanılır. Son yıllarda düşük sıcaklıklarda artık enerji ve güneş enerjisi kullanılmaktadır. Bu nedenlerle generatör sıcaklık aralığı $50\text{-}130^\circ\text{C}$ olarak seçilmiştir. Her beş evaporasyon sıcaklığı için generatör sıcaklığı 50°C dan başlayarak 10°C arttırılarak hesaplanan veriler ile değişkenler arasındaki grafikler için bilgisayardan yararlanılarak çizilmiştir.

2.21 $(C.O.P)_{Ger}$ denklemindeki katsayısının değişimi Tablo 2.1 deki soğutucu akışkan çiftlerinin 30°C su soğutmalı kondenser sıcaklığında değişen evaporatör ve generatör sıcaklıklarıyla mukayeseleri Şekil 2.1 de gösterilmiştir.

Tablo 2.2. Olası soğutucu akışkan çiftleri

No	Soğutucu Akışkan	Absorbent		r ¹ kJ/kg	Kaynaklar
1	Su	Lityum bromür	LiBr	2257	McNeely (1979)
2	Amonyak	Su	H ₂ O	1369	Bosnjaković (1937)
3		Lityum nitrat	LiNO ₃		Chinnappa (1961), Gensch (1937)
4		Sodyum rodanür	NaSCN		Blytas et al. (1962), Sargent et. al. (1968)
5		Sodyum iyodür	2 NaI		Roberson et. al. (1966)
6		Sodyum rodanür	1 NaSCN		
7		Tetraetil glikol	TEG		Roberson et. al. (1966)
		1.4 butanol	TMG		Roberson et. al. (1966)
8	Metil alkol	Lityum bromür Çinko bromür	2 LiBr 1 ZnBr ₂	1100	Aker et. al (1965) Aker et. al (1965)
9	Monometilamin	Lityum rodanür Sodyum rodanür	2 LiSCN 1 NaSCN	831	Blermann (1978),
10	Monometilamin	Lityum rodanür	Li SCN		Blermann (1978), Macriss et. al. (1970)
11	Monoklorid florometan	Dimetileter tetraetilen glikol	DMETEG		Kriebel and Löffler (1965)

¹Saf soğutucu akışkanın buharlaşma ısısı (100 kPa da)



2.1. Değerlendirmeler

2.1.1. Su Soğutmalı Sistemler:

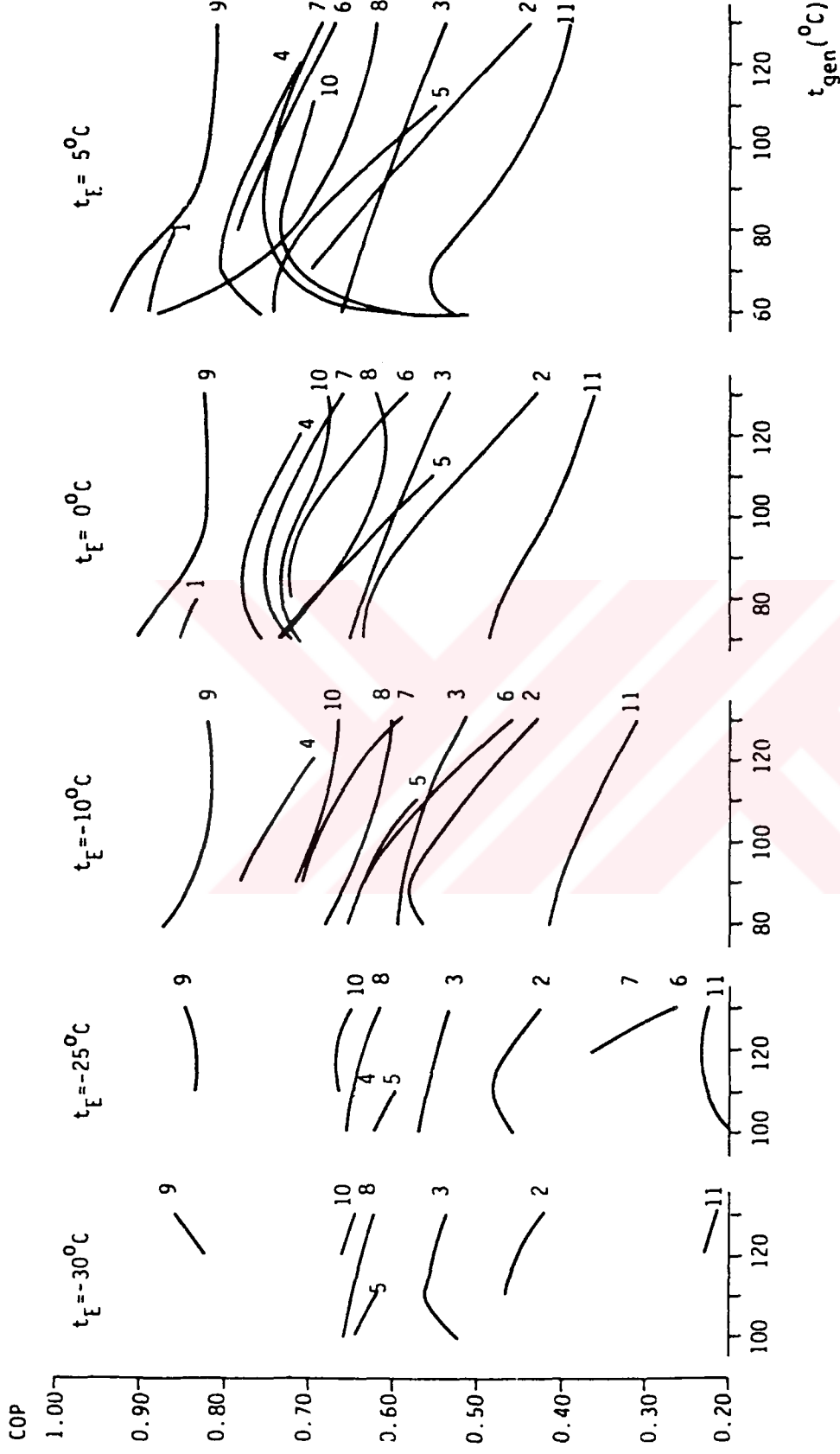
Şekil 2.1’de , 30° C kondenser sıcaklığı için performans sayısı ile generatör sıcaklığı arasındaki ilişki çeşitli akışkan çiftleri için çizilmiştir.

- a. Performans sayısı en iyi olan 9 nolu akışkan çifti Monometilamin-Lityum rodanür- Sodyum rodanürdür. Fakat bu sistemin kimyasal davranışı ile ilgili yeterince bilgi olmadığı iddia edilmektedir (Charpentier, 1982).
- b. 1 nolu Su-Lityum bromür çifti ikinci iyi performansı vermektedir. Ancak bu sistem 0° C’ın altındaki evaporasyon sıcaklıklarında kullanılamaz.
- c. 4 nolu Amonyak-Sodyumrodanür çifti üçüncü sırada yer almaktadır. Bu sistemle -10 ° C evaporasyon sıcaklığının altına inilememektedir.
- d. Endüstride en çok kullanılan 2 nolu NH₃-H₂O çifti diğerlerine göre oldukça düşük performans sergilemektedir.
- e. 8 nolu Metilalkol-Lityum bromür- Çinko bromür sistemi, katsayısı performans sayısı açısından orta sıralardadır. Fakat bu sistemle düşük evaporasyon sıcaklıklarında çalışılabilmektedir.
- f. 11 nolu Freon-22 diye adlandırılan sistem en düşük performansı vermektedir.

2.1.2. Pompa İşi

Tablo 2.2’de denenen akışkan çiftlerinin 1 KW soğutma kapasitesi için pompalama işi değişim aralığı verilmiştir. Burada organik kökenli 6,7,11 nolu çözeltilerin büyük pompalama işi istedikleri görülmektedir (Stolk, 1980). Çalışma basınçları düşük olan 1 ve 8 nolu sistemlerin pompa işi küçüktür (Macriss,1976). Operasyon soğutma performansını (COP.)_{Ger.} iyi veren 9,10,4 ve 3 nolu sistemlerin pompa işleri orta sıralardadır.





Şekil 2.1. Generatör sıcaklığına bağlı olarak COP. su soğutmalı sistem kondenser sıcaklığı 30°C

Tablo 2.3. 1 KW soğutma kapasitesi için pompa işi.

No	Sistem	Pompa işi (W / KW soğutma)
1	H ₂ O-LiBr	0.02-0.07
2	NH ₃ - H ₂ O	10-130
3	NH ₃ -LiNO ₃	5-180
4	NH ₃ -NaSCN	10-140
5	NH ₃ -2NaI-NaSCN	5-100
6	NH ₃ -TEG	25-530
7	NH ₃ -TMG	20-430
8	CH ₃ OH-2 LiBr-ZnBr ₂	0.1-1.6
9	NH ₂ CH ₃ -2LiSCN-NaSCN	3-30
10	NH ₂ CH ₃ -LiSCN	4-45
11	R22-DMETEG	40-1000

2.2. Sonuçlar

Şekil 2.1' deki grafiklerden yararlanarak soğutulacak maddelere uygun evaporatör sıcaklıklarına göre soğutucu akışkan çiftlerinin (COP.)_{Ger.} değerlendirilmesi yapılmıştır.

1. NH₃-NaSCN çiftli su soğutmalı sistemde meyve ve sebze muhafaza depoları için en iyi özelliklere sahiptir.
2. NH₃-LiNO₃ çiftli su soğutmalı sistemde donmuş ürün muhafaza depoları için en iyi özelliklere sahiptir.
3. Her iki çift hava soğutmalı sistemde düşük evaporasyonda (0, -30 °C arası) çalışma imkanı vermemektedir. Buna rağmen, yüksek evaporasyon sıcaklıklarında (t_{eva} 0°C) her iki çift de iyi performans vermektedir.
4. Hava soğutmalı sistemde düşük evaporasyon ve generatör sıcaklıklarında iki kademeli soğutma gerekmektedir.
5. Organik çözücülü akışkan çiftlerinde pompa işi ve reküperatör ısı transfer miktarları diğerlerine nazaran çok büyüktür.
6. Generatör sıcaklıklarının azalmasıyla (COP.)_{Ger.} değerinin arttığı genellemesi yapılabilmektedir.

2.2.1. Değerlendirmeden Çıkan Sonuçların Yeni Yaklaşımına Dönüşümü

Mekanik sıkıştırırmalı soğutma çevrimine göre güneş enerjisi veya atık ısı kullanıldığında absorpsiyonlu soğutma sisteminin soğutma maliyeti azaltılabilmektedir. Bu enerjilerin yanısıra dolgulu kolonda açığa çıkan ısının miktarı ne kadar yüksekse bu ısıninnda generatör bölümünde kullanılmasıyla soğutma maliyeti azaltılması mümkündür. Soğutucu akışkan çiftlerinde yapılan çalışmalarda verimin artırılması, absorber ve generatör ebatlarında dikkate alınacak küçülmeler görülmemektedir. Ayrıca absorpsiyonlu soğutma sistemi bu haliyle ani yük değişimleri karşısında gereken hızda etkili olamamaktadır. Bütün bu bilgiler doğrultusunda absorpsiyon hızını arttırmak maksadıyla kimyasal reaksiyon yardımıyla tersinir gaz-sıvı reaksiyonun hızlılığından yararlanmak amaç edinildi. Bunun için zenginleştirme faktörü (ϕ); aynı çalışma koşullarında kimyasal reaksiyonlu kütle aktarım hızının fiziksel kütle aktarım hızına oranını verir. Absorblanacak gaza karşılık reaktantın konsantrasyonu yüksekse kimyasal reaksiyondan dolayı kütle aktarım hızı için itici kuvvet artımı çok fazla olacağı belirlenmiştir. Zenginleştirme faktörü (ϕ) değeri yaklaşık 1 - 1000 arasında değişebilir. Tersinir gaz - sıvı reaksiyonu veren CO_2 , NO_2 , SO_2 , H_2S gibi asidik gazların amin çözeltilerinde absorblanması reaksiyon beraberliğiyle oldukça hızlıdır. Bu tersinir reaksiyon için asidik gazlardan kolay bulunabilen, fiyatı ucuz soğutma kapasitesi yüksek, zehirleme özelliği az çevreye zararı olmayan soğutucu gazı seçmek gerekmektedir. Bu sebeplerden dolayı CO_2 gazı uygun görülmüştür. CO_2 gazını oldukça hızlı absorblayan Monoethanolamin çözeltisi absorban olarak seçildi. Bu çalışmada yeni soğutucu akışkan çifti olarak kullanılabileceği düşünüldü. CO_2 - Monoethanolamin çözeltisinin absorber tasarımı, belirlenmiş kapasite için önceden yapılan çalışmaların kuramsal denklemlerindeki bazı etkili parametrelerin değerlerinin doğru olarak belirlenip kuramsal denklemler yardımıyla oluşturulan model denklemlerinin daha gerçekçi sonuçlar vermesi sağlanacaktır.



3. DOLGULU KOLONLARDA CO₂'İN MONOETHANOLAMİNİN SULU ÇÖZELTİSİNDE ABSORBSİYONUNUN MODELLENMESİ

3.1. CO₂ 'in Monoethanolaminin Sulu Çözeltisinde Absorbsiyonuyla İlgili Yapılan Çalışmalar

Öncelikle ilk çalışmalar, tasarım amacıyla absorbsiyon hızı ile fiziksel değişkenler arasında ilişki kurulmasıyla beraber MEA nin diğer absorblayıcı çözeltilerle mukayesesidir.

Emert, Pigford'un çalışmasında MEA çözeltisinde CO₂ absorbsiyonuyla ilgili elde edilen deneysel sonuçları, kimyasal reaksiyonlu kütle aktarımıyla fiziksel kütle aktarımını karşılaştıran ilk çalışmadır. Islak duvarlı kolonda ve 0.05 - 0.2 s temas süresinde yapıldı. Elde edilen verilerden çok hızlı reaksiyon olduğu belirlenmiştir (Emmert ve Pigford, 1958). Astarita yaptığı çalışmada reaksiyon mekanizmasında stokiometrik katsayının farklı reaksiyon aşamalarında farklı olduğunu belirtmiştir (Astarita, 1967). Aynı şekilde Brian ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada bu yöndedir (Brian ve Beaverstock, 1965).

Tersinmez 2. mertebe hızlı reaksiyonla birlikte gaz absorbsiyonu olayında iki sınır şartı söz konusudur.

1. *Sınır şart* ; A gazının yüzey konsantrasyonu ile yığın bölgesindeki konsantrasyonun yaklaşık eşit kabul edilmesiyle reaksiyonun yalancı 1. mertebe reaksiyon olduğu düşünülebilir. Reaksiyon hızı çözünen A gazının konsantrasyonu ile orantılıdır.
2. *Sınır şart* ; Reaksiyon çok hızlı olduğu düşünülerek A gazının yığın bölgesindeki konsantrasyonun 0 kabul edilerek tersinmez 2. mertebe hızlı reaksiyon olmasıdır.

Her iki durum içinde aktarım denklemleri basit ifadelerle indirgenebilir. Kuramsal sonuçların deneysel sonuçlarla uyumlu olduğu belirlenmiştir.

Astarita yine jet absorberde yaptığı denemeler yalancı 1. mertebe reaksiyon koşullarında gerçekleşmiştir. Disk kolon deneylerindeki sonuçlar ise yalancı 1. mertebe reaksiyon ile 2. mertebe hızlı reaksiyon arasında olduğu anlaşılmıştır. Temas süresiyle artma faktörü arasındaki ilişki teoride tahmin edildiği gibidir (Astarita , 1961). Astarita tarafından MEA çözeltisinde CO₂'nin absorbsiyonuyla ilgili farklı absorblayıcılarda deneyler gerçekleştirilmiştir. Kullanılan absorblayıcıdan karıştırıcılı tank, ıslak duvarlı kolon,

kabarcıklı kolon ve dolgulu kolondan ibarettir. Karbonizasyon oranı $\alpha < 0.5$ olduğu durumlarda karıştırmalı tank absorblayıcıdaki deneylerde 2. mertebe hızlı reaksiyondur. $\alpha > 0.5$ durumunda ise yalancı birinci mertebe reaksiyonlu absorbsiyon meydana gelir (Astarita vd., 1964).

Clarke çok kısa temas süresi durumunda yalancı birinci mertebe reaksiyon Penetrasyon teorisinde fizikokimyasal değişkenleri kullanarak absorbsiyon hızı arasında bir bağıntı kurmuştur. 1 atm. şartlarındaki deneylerde absorbsiyon hızı ile absorblayıcı boyu arasında doğrusal bir ilişki olduğu anlaşılmıştır (Clarke, 1964).

Thomas yüzeyde amin tüketimini hesaplayarak Astarita ve Clarke'nin elde ettiği sonuçların tam anlamıyla yalancı birinci mertebe koşullarında olmadığını göstermiştir (Thomas, 1966). Yine aynı yazar tarafından elde edilen sonuçlar Brian tarafından Higbie modeline dayalı ikinci mertebe kimyasal gaz absorbsiyonu sayısal çözümleriyle büyük bir uyum göstermektedir (Brian, Vivian ve Matiatos, 1967).

Danckwerts ve McNeil CO_2 'in MEA absorbsiyonuyla ilgili reaksiyonu $\alpha < 0.5$ durumunda birinci dengede CO_2 'in bikarbonat şeklinde hidrolizlenmesiyle ilgilidir ve ihmal edilebilir. Son denge durumuna uzun temas süresi sağlanarak ulaşılabilir. Her iki denge eşit kabul edilebilir (Danckwerts ve McNeil, 1967).

Sada ve arkadaşları çok uzun temas sürelerinde CO_2 'in MEA çözeltisinde absorbsiyonunu, laminar jet absorblayıcı, ıslak duvarlı kolon ve durgun sıvılarda absorblayıcılarda deneyler yapmıştır. Islak duvarlı kolonlarda yüzeysel türbülans ve durgun sıvılı absorblayıcılarda doğal konveksiyonun etkilerini yüzey aktif madde ilavesiyle azaltmıştır. Laminar jet absorblayıcıda ikinci mertebeden kimyasal gaz absorbsiyonunu Penetrasyon teorisiyle yapılmış önceki çalışmalarla uyum göstermektedir. Durgun sıvılı absorblayıcılarda uzun temas süresinde ardışık iki reaksiyonlu gaz absorbsiyonu aynı şekilde Penetrasyon teorisiyle yapılmış önceki çalışmalarla uyumludur (Sada, Kumazawa ve Butt., 1976).

Porter jet absorblayıcıda CO_2 -MEA absorbsiyonunda çeşitli temas süresinde MEA konsantrasyonda yüzey sıcaklığı ile yığın arasında 4°C 'lık fark olduğunu bununla yüzey geriliminden dolayı yüzeysel türbülans gerçekleşmektedir (Porter, 1969).

Bu çalışmaların daha sonraki araştırmalarında De Coursey'in (1974) Danckwerts rastgele yüzey yenileme modelinin daha gerçekçi sonuçlar verdiği, araştırmacılar tarafından belirlenmiştir (De Coursey, 1974).

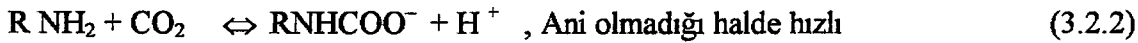
3.2. CO₂ 'in Monoethanolaminin Sulu Çözeltisindeki Reaksiyonun Mekanizması ve Kinetiği

Karbondioksitin, endüstriyel gazlardan uzaklaştırılması için genellikle alkol aminlerin sulu çözeltileri kullanılır. Her ne amin kullanılırsa kullanılsın, bu prosesler için benzer kimyasal reaksiyonların kullanılması gerekir. Burada önemli olan ve üzerinde geniş bir çalışma yapılmış olan çözücü Monoetanolamin (MEA) dir.

MEA, HO C₂H₄ NH₂ iki fonksiyonel gruba sahiptir. -NH₂, -OH her ikisi de CO₂ ile reaksiyona girer.



C₂H₄OH yerine R yazarsak



3.2.3 nolu reaksiyon iyonik ve gerçekte bir anlık reaksiyondur. Bu iki adımlı kimyasal reaksiyondan meydana gelir. Burada 3.2.3 reaksiyonunun 3.2.2 reaksiyonundan çok daha hızlı olduğu görülmektedir. 3.2.4 reaksiyonunun stokiometrik katsayısı 2 olup ve

iki reaksiyonun birbirini takibi olarak düşünülebilir. 3.2.4 reaksiyonunun karbonizasyon oranı α (mol CO_2 / mol RNH_2) 0.5 den küçük olduğu durumda gerçekleştiği birçok araştırmacının ortak görüşü olarak bilinmektedir. $\alpha < 0.5$ durumunda reaksiyon rejimini incelendiğinde reaksiyonun ikinci mertebeden reaksiyon olduğu yine ortak görüş olarak belirlenmiştir.

Tablo 3.2.1. Kaynaklarda CO_2 ile MEA arasındaki reaksiyon verileri (Blauwhoff , Versteeg Van Swaaij., 1984).

Referans	Sıcaklık aralığı (° C)	[MEA] mol/l	k_2 lt/mol s	E_{act} kJ/mol	Deneysel teknik
Hikita et.al.	5.6 - 35.4	.0152 - .0177	$k_2 = 10^{10.99 - 2152/T}$	41.8	hızlı karıştırma
Jensen et.al.	18	0.1 , 0.2	4065	-	0.1-0.2 M NaOH
Dancwerts and Sharma.	18	1	5100	41.8	laminer jet
Alvarez et.al.	20	0.2 - 2	4300	-	Islak kolon
Astarita	21.5	0.25 - 2	5400	-	laminer jet
Clarke	25	1.6, 3.2, 4.8	7500	-	laminer jet
Donaldson and Nguyen	25	.0265 - .0828	6000	-	Membran
Groothuis	25	2	6500,5720	-	Karıştırmalı hücre
Laadha and Dancwerts	25	0.49 - 1.71	5720	-	Karıştırmalı hücre
Sada et.al.	25	.245 - 1.905	8400	-	laminer jet
Sada et.al	25	0.2 - 1.9	7140	-	laminer jet
Sharma and Dancwerts	25	1	7600,6970	41.8	laminer jet
Sharma and Dancwerts	35	1	9700,13000	41.8	laminer jet
Leder	80	-	$9.4 \cdot 10^4$	39.7	Karıştırmalı hücre



Buna göre 3.2.4 reaksiyonunun hız denklemi aşağıdaki gibidir (Astarita, 1961).

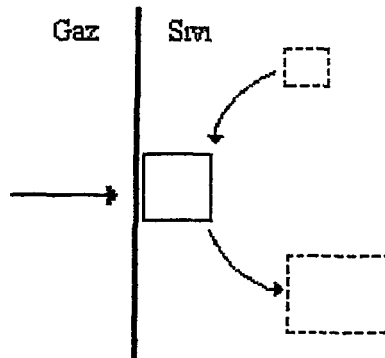


$$r = k_2 [CO_2] [RNH_2] \quad (3.2.5)$$

Bu çalışmada $\alpha < 0.5$ durumunda reaksiyon rejimini inceleyerek absorpsiyon hızını nispeten yüksek RNH_2 konsantrasyonu ile CO_2 reaksiyonu için hesaplamalarımızı yapacağız.

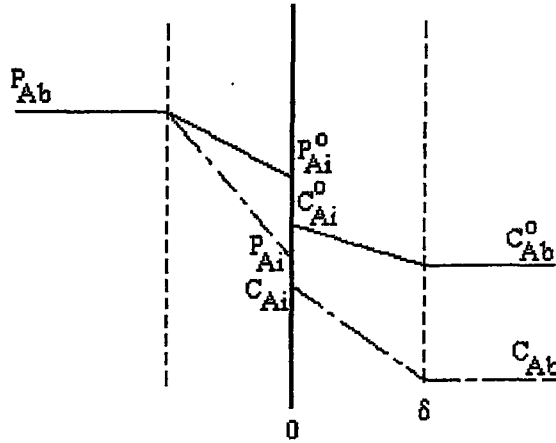
3.3 2. Mertebeden Tersinmez Reaksiyon Modeli

Gaz absorpsiyonunda sıvıda tutulan, tersinmez reaksiyonlar içeren durumlar için önemli olanın gaz fazından gelen bileşenin konsantrasyonunun sıvıda ihmal edilecek kadar küçük olmasını sağlamak olduğu belirtilmiştir. Danckwerts bu durumu tersinmez reaksiyonlar için; eğer reaksiyon , artım faktörünü 1'den büyük yapabilecek kadar hızlıysa ve reaktant sıvısının hacmi filmde veya nüfuz etme bölgesinde gazın konsantrasyonundan çok daha büyükse tersinmez reaksiyonlarda gazın reaksiyondaki konsantrasyonu ihmal edilecek kadar küçük olmalıdır.



Şekil 3.3.1. Rastgele yüzey yenileme teorisi





Şekil 3.3.2. Kimyasal reaksiyon etkisiyle film teorisinde konsantrasyon profili

DeCoursey , Danckwerts rastgele yüzey yenileme modeline göre sıvı faz içinde tersinmez 2. mertebe reaksiyonla beraber gaz absorpsiyonu için yaklaşık çözümü aşağıdaki gibidir (DeCoursey, 1974).

Düşünülen reaksiyon



ϕ (artma faktörü) denkleminin, kimyasal reaksiyon içeren kütle aktarımının yayılım denklemlerinden yararlanarak çıkarılması:

$$D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - \frac{\partial C_A}{\partial t} = k C_A C_B \quad (3.3.2)$$

$$D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} - \frac{\partial C_B}{\partial t} = b k C_A C_B \quad (3.3.3)$$

Aşağıdaki sınır koşulları ile;

$$1. \quad t = 0, \quad x > 0, \quad C_A = C_{Ab}, \quad C_B = C_{Bb} \quad (3.3.3.a)$$

$$2. \quad t > 0, \quad x = \infty, \quad C_A = C_{Ab}, \quad C_B = C_{Bb} \quad (3.3.3.b)$$

$$3. \quad t > 0, \quad x = 0, \quad C_A = C_{Ai}, \quad \frac{\partial C_B}{\partial x} = 0 \quad (3.3.3.c)$$

x = Yüzeye dik mesafe

t = Temas zamanı

3.3.2 ve 3.3.3 nolu denklemler , eşitlenip toplanırsa;

$$bD_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - b \frac{\partial C_A}{\partial t} - D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} + \frac{\partial C_B}{\partial t} = 0 \quad (3.3.4)$$

Bu denklem düzenlenirse,

$$D_A \frac{\partial^2 (C_B - bC_A)}{\partial x^2} - \frac{\partial (C_B - bC_A)}{\partial t} + (D_B - D_A) \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} = 0 \quad (3.3.5)$$

Bu durumda $D_A = D_B$, $\xi = C_B - b C_A$ eşit kabul edilerek, yerine konulursa

$$D_A \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} - \frac{\partial \xi}{\partial t} = 0 \quad (3.3.6)$$

Aşağıdaki sınır koşullarında diferansiyel denklem çözülürse;

$$1. \ t = 0, \ x > 0, \ \xi = \xi_0 = C_B - b C_A \quad (3.3.6a)$$

$$2. \ t > 0, \ x = \infty, \ \xi = \xi_0 \quad (3.3.6b)$$

$$3. \ t > 0, \ x = 0, \ \frac{\partial \xi}{\partial x} = -b \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad (3.3.6c)$$

Danckwerts rastgele yüzey yenileme modeline göre; zaman ortalama konsantrasyonların arayüzeyde yer değiştirmesi s çarpımlı Laplace dönüşümleri yapılarak hızlı reaksiyonlar için elde edilecektir.

$$\frac{d^2 \bar{\xi}}{dx^2} - \frac{s \bar{\xi}}{D_A} + \frac{s \xi_0}{D_A} = 0 \quad (3.3.7)$$

Aşağıdaki sınır koşullarında diferansiyel denklem çözülürse;

$$1. \quad x = \infty, \quad \bar{\xi} = \xi_0 = C_{Bb} - b C_{Ab} \quad (3.3.7a)$$

$$2. \quad x = 0, \quad \frac{d\bar{\xi}}{dx} = -b \left(\frac{dC_A}{dx} \right)_{x=0} = \frac{b \bar{R}_A}{D_A} \quad (3.3.7b)$$

3.3.7 denkleminin genel çözümü

$$\bar{\xi} = C_1 e^{(-x\sqrt{s/D_A})} + C_2 e^{(x\sqrt{s/D_A})} + \xi_0 \quad (3.3.8)$$

Burada $x = 0$, $C_2 = 0$ olur.

$$\bar{\xi} = C_1 e^{(-x\sqrt{s/D_A})} + \xi_0 \quad (3.3.9)$$

$$\frac{d\bar{\xi}}{dx} = -C_1 \sqrt{(s/D_A)} e^{(-x\sqrt{s/D_A})} \quad (3.3.10)$$

$$x = 0 \text{ da, } \frac{d\bar{\xi}}{dx} = -C_1 \sqrt{(s/D_A)} = \frac{b \bar{R}_A}{D_A} \text{ olduğundan}$$

$$C_1 = -\frac{b \bar{R}_A}{\sqrt{(s D_A)}} \quad (3.3.11)$$

$$\phi = \frac{b \bar{R}_A}{\sqrt{(s D_A)} (C_{Ai} - C_{Ab})} \quad \text{denklemini} \quad (3.3.12)$$

$$\bar{\xi} = \xi_0 - b \phi (C_{Ai} - C_{Ab}) e^{(-x\sqrt{s/D_A})} \quad (3.3.13)$$

Danckwerts rastgele yüzey yenileme modeline göre; bir elementin yüzeyde olan yeni bir elementle yer değiştirme ihtimali zamandan bağımsızdır. Danckwerts rastgele yüzey yenileme modeline göre ortalama kütle transfer akısı ise;

$$\bar{R}_A = \sqrt{sD_A} (C_{Ai} - C_{Ab}) \quad (3.3.14)$$

s = Belirli zaman aralığında yüzeyin yenilenme oranı

$k_L = \sqrt{sD_A}$ Bağlantı kurulduğunda;

$$\bar{\xi} = \xi_0 - b\phi(C_{Ai} - C_{Ab})e^{\left(-\frac{k_L x}{D_A}\right)} \quad (3.3.15)$$

$$\bar{C}_B - b\bar{C}_A = (C_{Bb} - bC_{Ab}) - b\phi(C_{Ai} - C_{Ab})e^{\left(-\frac{k_L x}{D_A}\right)} \quad (3.3.16)$$

$x = 0$ da, $\bar{C}_B = \bar{C}_{Bi}$, $\bar{C}_A = C_{Ai}$ olduğundan yeni denklem;

$$\bar{C}_{Bi} - bC_{Ai} = (C_{Bb} - bC_{Ab}) - b\phi(C_{Ai} - C_{Ab}) \quad (3.3.17)$$

3.3.17 denklemi $D_B = D_A$ için türetildi. $D_B \neq D_A$ için aşağıdaki denklem kullanılarak (Brian , Hurley ve Hasseltine , 1961). Eşit olmayan difüzyon durumunda yaklaşık olarak aşağıdaki denklemler elde edilir.

$$\frac{C_{Bb}}{bC_{Ai}} \equiv (\phi_i - 1) \quad (3.3.18a)$$

ϕ_i ani reaksiyonlarda artma sınırı faktörü olarak verilmiştir.

$$\phi_i = 1 + \frac{C_{Bb}}{bC_{Ai}} \sqrt{\frac{D_B}{D_A}} \quad (3.3.18b)$$

$$M = \frac{D_A k_2 C_{Bb}}{k_L^2} \quad (3.3.19)$$

3.3.18a denklemini 3.3.17 denkleminde yerine koyarsak;

$$\frac{\bar{C}_{Bi}}{C_{Bb}} = \frac{\phi_i - \phi + \frac{C_{Ab}}{C_{Ai}}(\phi - 1)}{\phi_i - 1} \quad (3.3.20)$$

$D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - \frac{\partial C_A}{\partial t} = k C_A C_B$ denkleminde aşağıdaki yaklaşımlarla kabul edilen eşitlikler yerleştirilirse,

1. C_B konsantrasyonu;

$$C_B \cong C_{Bb} \left(\frac{\bar{C}_{Bi}}{C_{Bb}} \right)$$

3.3.18 denkleminde $\left(\frac{\bar{C}_{Bi}}{C_{Bb}} \right)$ bulunur, buradan $x=0$ da $C_{Bi} \cong C_B$ olduğu görülür.

2. $C_{Ab} = 0$ olduğunda tersinmez 2. mertebeden hızlı reaksiyondur. Diferansiyel denklemde C_B yerine yerleştirse;

$$\left(\frac{\bar{C}_{Bi}}{C_{Bb}} \right) = \frac{\phi_i - \phi}{\phi_i - 1} \text{ ve bu terim zamandan bağımsızdır.}$$

Böylece 2. mertebe tersinmez reaksiyonun diferansiyel denklemi;

$$D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - \frac{\partial C_A}{\partial t} - k C_A C_{Bb} \left(\frac{\bar{C}_{Bi}}{C_{Bb}} \right) = 0 \quad (3.3.21)$$



Aşağıdaki sınır koşulları için çözülürse;

1. $t = 0$, $x > 0$, $C_A = 0$
2. $t > 0$, $x = \infty$, $C_A = 0$
3. $t > 0$, $x = 0$, $C_A = C_{Ai}$

$\bar{C}_{Bi} / C_{Bb}$ terimi zamandan bağımsızdır. Denklemler çözülürse ortalama kütle akısı,

$$\bar{R}_A = k_L C_{Ai} \left[1 + (D_A k_2 C_{Bb} / k_L^2) (\bar{C}_{Bi} / C_{Bb}) \right]^{0.5} \quad (3.3.22)$$

$$\phi = \left[1 + (D_A k_2 C_{Bb} / k_L^2) (\bar{C}_{Bi} / C_{Bb}) \right]^{0.5} \text{ kısaltma yapılarak} \quad (3.3.23)$$

$$\phi = \left[1 + M (\bar{C}_{Bi} / C_{Bb}) \right]^{0.5} \quad (3.3.24)$$

$$\phi = \left[1 + M \left(\frac{\phi_i - \phi}{\phi_i - 1} \right) \right]^{0.5} \quad (3.3.25)$$

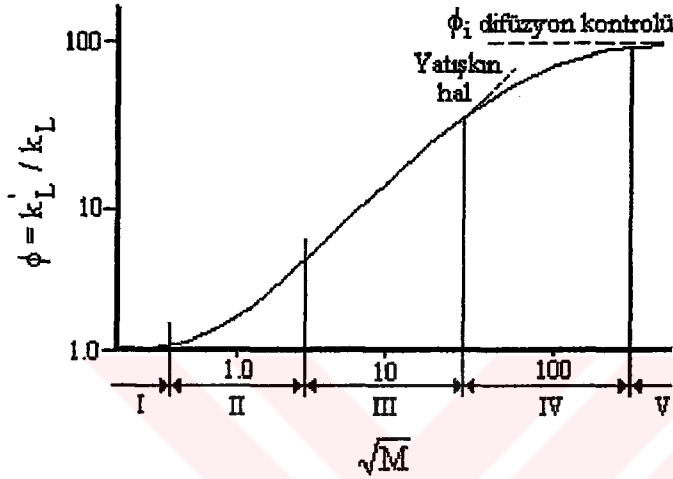
3.3.25 denklemini düzenlenirse,

$$\phi = -\frac{M}{2(\phi_i - 1)} + \left[\frac{M^2}{4(\phi_i - 1)^2} + \frac{\phi_i M}{(\phi_i - 1)} + 1 \right]^{0.5} \quad (3.3.26)$$

elde edilir (De Coursey, 1974).

ϕ ile M arasındaki ilişki, tersinmez ikinci mertebe reaksiyonu Şekil 3.3.3'de verilmiştir. Şekil 3.3.3'de dikey eksen kütle aktarım hızını göstermez ancak ϕ ara yüzeyde $(C_{Ai} - C_{Ab})$ aynı konsantrasyon farklarındaki kimyasal reaksiyonlu ve reaksiyonsuz ortalama kütle akılarının oranıdır. Aynı hidrodinamik koşullar için kimyasal

reaksiyonlu ve reaksiyonsuz kütle transfer katsayıları oranında (k_L' / k_L) aynı olması demektir. Bizim çalışma aralığımız $\alpha < 0.5$ olduğundan ϕ_i değeri artacağı için Şekil 3.3.2.'de III ve IV bölgelerde reaksiyon gerçekleşmektedir.



Şekil 3.3.3 Ara yüzeyde çapraz akış durumunda kütle aktarımına kimyasal reaksiyonun etkisi

V. bölgede kimyasal reaksiyon nispeten hızlıdır. Kütle aktarım hızı A'nın ve B'nin genel bir reaksiyon bölgesinde yarışmalı yayınımla kontrol edilmektedir. Bu yüzden reaksiyon hızı sabittir. ϕ hızlı reaksiyon ile beraber yavaş yayınmadan dolayı sabit ϕ_i değerine yaklaşır. A'nın ve B'nin eşit yayınlıma sahip olduğu özel bir durum için ϕ_i akış türü ve reaksiyon hızından bağımsızdır. Sadece reaksiyona giren reaktanların konsantrasyon farklarına bağlıdır. Bu durum hem yüzey yenilenmesi hem de yüzey sirkülasyonunda laminar ve türbülent akış hallerinde bile ϕ 'nin ϕ_i değerine eşit kabul edilebilir. Eğer A ve B'nin yayınımları eşit değilse, ϕ_i hız profilinden etkilenir. Bununla beraber moleküler difüzyon katsayıları arasında büyük farklar olmadığı için ϕ_i genel olarak hız profilinden etkilenmediği düşünülebilir. ϕ_i tersinmez reaksiyonlarla birlikte olan kütle aktarımı genelde,

konsantrasyonların oranıyla paralellik gösterir bu da reaksiyonun çok hızlı olması durumunda gözlenir. Kütle aktarım hızındaki göreceli artışın ara yüzeydeki akış modeline büyük oranda bağlı değildir. IV. Bölge ise V bölgesine geçiş olduğu için çok önemli farklar göstermez (Porter ve Roberts, 1969).

Gaz absorpsiyonuyla beraber 2. mertebe tersinmez reaksiyon için artma faktörü denklemleri:

1. Film modele göre, Van Krevelen- Hoftijzer denklemi (Brian , 1965).

$$\phi = \frac{\sqrt{M \frac{\phi_i - \phi}{\phi_i - 1}}}{\tanh \sqrt{M \frac{\phi_i - \phi}{\phi_i - 1}}} \quad (3.3.27)$$

2. Film modele göre, de Santiago-Farina türettiği $\phi > 3$ için denklem (Farina, 1970);

$$\phi = \sqrt{M} \left[\left(\frac{M}{4(\phi_i - 1)^2} + \frac{\phi_i}{(\phi_i - 1)} \right)^{0.5} - \frac{M}{2(\phi_i - 1)} \right] \quad (3.3.28)$$

3. $\sqrt{M} \geq 2$ durumunda Porter denklemi (Porter, 1969).

$$\phi = \phi_i - (\phi_i - 1) e^{-\left[\frac{\sqrt{M}-1}{\phi_i-1} \right]} \quad (3.3.29)$$

4. ϕ ifadesi Danckwerts rastgele yüzey yenileme modeline göre, DeCoursey denklemi.

$$\phi = -\frac{M}{2(\phi_i - 1)} + \left[\frac{M^2}{4(\phi_i - 1)^2} + \frac{\phi_i M}{(\phi_i - 1)} + 1 \right]^{0.5} \quad (3.3.26)$$

Artma faktörü oluşturmak için Danckwerts rastgele yüzey yenileme modeli en gerçekçi değeri vermektedir. Gerçektende $D_B = D_A$ olduğu De Coursey'in sonuçları, Brian 'ın penetrasyon modelinde nümerik metotla elde ettiği sonuçlarla % 6 yaklaşıma sahiptir. $D_B \neq D_A$ durumunda ise %14 fark oluşturmaktadır. Ayrıca de Santiago-Farinanın film modele göre nümerik sonuçlarıyla %4'lük fark olduğu belirlenmiştir.

Artma sınırı faktörü film ve penetrasyon modellerine göre;

$$\phi_i = 1 + \frac{C_{Bb}}{2C_{Ai}} \frac{D_B}{D_A} \quad (3.3.18a)$$

$$\phi_i = 1 + \frac{C_{Bb}}{2C_{Ai}} \sqrt{\frac{D_B}{D_A}} \quad (3.3.18b)$$

3.3.25 denklemi aşağıdaki gibi düzenlenirse;

$$\frac{\phi^2 - 1}{M} = \frac{\phi_i - \phi}{\phi_i - 1} \quad (3.3.31)$$

i. M 'in küçük değerleri ve $\phi \geq 1$ için

$$\frac{\phi_i - \phi}{\phi_i - 1} \rightarrow 1 \text{ ve } \phi \rightarrow \sqrt{1+M} \text{ eşitliklerine bağlı olarak ifadesi;}$$

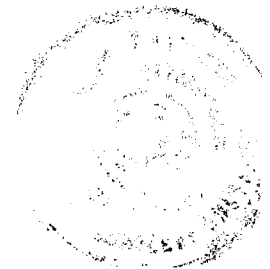
eşitlikleri oluşur, buda yalancı 1. mertebe reaksiyon olarak açıklanır.

ii. Bu denklemin M 'in oldukça büyük değerlerinde

$$\frac{\phi^2 - 1}{M} \rightarrow 0, \quad \frac{\phi_i - \phi}{\phi_i - 1} \rightarrow 0 \quad \text{buda} \quad \phi \rightarrow \phi_i$$

1. DeCoursey'in Danckwerts rastgele yüzey yenileme modeline göre;

$$\phi = -\frac{M}{2(\phi_i - 1)} + \left[\frac{M^2}{4(\phi_i - 1)^2} + \frac{\phi_i M}{(\phi_i - 1)} + 1 \right]^{0.5} \quad (3.3.26)$$



2. Santiago-Farina türettiği $\phi > 3$ için film modele göre denklemin ifadesi;

$$\phi = \sqrt{M} \left[\left(\frac{M}{4(\phi_i - 1)^2} + \frac{\phi_i}{(\phi_i - 1)} \right)^{0.5} \frac{M}{2(\phi_i - 1)} \right] \quad (3.3.28)$$

3. $\sqrt{M} \geq 2$ durumunda Porter denklemi;

$$\phi = \phi_i - (\phi_i - 1)e^{-\frac{\sqrt{M}-1}{\phi_i-1}} \quad (3.3.29)$$

Yukarıdaki denklemlerin sonuçlarını kıyaslanacak olursa;

Tablo 3.3.1. Artma faktörü değerleri,

D.	: De Coursey (1974)
d.S.F.	: de Santiago Farina (1970)
P.	: Porter (1966)

$\sqrt{M}$	$\phi_i - 1$			
	100	40	20	10
70 d.S.F	50.0477	32.4198	19.5740	10.846
D.	50	32.4253	19.4586	10.7655
P.	50.8424	33.8731	20.3051	10.9899
100 d.S.F	62.3232	35.9778	20.2990	10.8815
D.	62.2542	35.8602	20.1870	10.8826
P.	63.8423	37.6335	20.8583	10.9995
400 d.S.F	95.3210	40.5880	20.9854	10.9999
D.	95.3217	40.5884	20.9452	10.9925
P.	99.15	40.9981	20.9999	11
1000 d.S.F	100.127	40.9983	20.9999	10.9999
D.	100	40.9330	20.9912	10.9988
P.	100.995	41	21	11

Tablo 3.3.1 dikkatle incelenirse kütle aktarım modellerinden Film Teorisi, Danckwert rastgele yüzey yenileme modeli, Penetrasyon Teorisi'ne göre yapılan çözümler arasında pratik hesaplar için önemli farklar oluşturmamaktadır.

3.3.1. Yeni Yalancı 1. Mertebe Reaksiyon Modeli

Yalancı 1.mertebe reaksiyon modeli için Danckwerts aşağıdaki denklemlerin sınırlarının geçerli olduğunu belirtmiştir (De Coursey , 1982).

$$\sqrt{M} \leq \frac{1}{2} \phi_i \quad (3.3.1.1)$$

$$\sqrt{M} \geq 3 \quad (3.3.1.2)$$

Bu iki denklemden $\phi_i \geq 6$ olduğu her zaman için yazılabilir.

Yalancı 1. mertebe reaksiyon bölgesindeki artma faktörünü yeniden türetebilmek için; Dankwerts rastgele yüzey yenileme modeline göre elde edilen ikinci mertebe artma faktörü olarak De Coursey denklemi başlangıç noktası kabul edilmiştir.

$$\phi = -\frac{M}{2(\phi_i - 1)} + \left[\frac{M^2}{4(\phi_i - 1)^2} + \frac{\phi_i M}{(\phi_i - 1)} + 1 \right]^{0.5} \quad (3.3.26)$$

Denklemini yerine,

$$\phi = -\frac{M}{2(\phi_i - 1)} + \left[\left(\frac{M}{(\phi_i - 1)} + 1 \right)^2 \right]^{0.5} \quad (3.3.1.3)$$

Denklemine benzetilirse,

$$\frac{\phi_i M}{\phi_i - 1} \approx \frac{M}{\phi_i - 1} \text{ olarak yazılırsa buradaki hatayı giderebilmek için yeni denklem,}$$

$$\phi = -\frac{M}{2(\phi_i - 1)} + \left[\left(\frac{M}{(\phi_i - 1)} + 1 \right)^2 + M \right]^{0.5} \quad (3.3.1.4)$$

Bu denklemi yeniden düzenlersek ,

$$\phi = -\frac{M}{2(\phi_i - 1)} + \sqrt{M} \left[\left(\frac{\frac{M}{(\phi_i - 1)} + 1}{\sqrt{M}} \right)^2 + 1 \right]^{0.5} \quad (3.3.1.5)$$

M ve ϕ_i tanımından,

$$M = \frac{D_A k_2 C_{Bb}}{k_L^2} \quad (3.3.19)$$

$$\phi_i = 1 + \frac{C_{Bb}}{2C_{Ai}} \sqrt{\frac{D_B}{D_A}} \quad (3.3.18b)$$

$$\frac{M}{\phi_i - 1} \approx \frac{2D_A k_2 C_{Ai}}{k_L^2 C_{Bb}} \sqrt{\frac{D_A}{D_B}} \quad (3.3.1.6)$$

$$\beta = \frac{D_A k_2}{k_L^2} \sqrt{\frac{D_A}{D_B}} \quad (3.3.1.7)$$

$$\frac{M}{\phi - 1} = 2\beta C_{Ai} \quad (3.3.1.8)$$

Yalancı 1. mertebe reaksiyon modelindeki ilk şart denklemleri yerine aşağıdaki denklemler yazılırsa;



$$\frac{\sqrt{M}}{\phi_i - 1} \leq \frac{1}{2} \text{ ya da} \quad (3.3.1.9)$$

$$\frac{\beta C_{Ai}}{\sqrt{M}} \leq \frac{1}{4} \text{ durumu} \quad (3.3.1.10)$$

Bu denklemlerden yararlanarak her zaman için $\beta C_{Ai} \ll \sqrt{M}$ olur.

$$\frac{\beta C_{Ai} + 1}{\sqrt{M}} \leq \frac{1}{2} \text{ olacağı tahmini yanlış değildir.}$$

3.3.1.9 denklemi içerisindeki $\left(\frac{\beta C_{Ai} + 1}{\sqrt{M}}\right)^2$ teriminin alacağı değer,

$$\left(\frac{\beta C_{Ai} + 1}{\sqrt{M}}\right)^2 \leq \frac{1}{4} \text{ olacağı görülmektedir.}$$

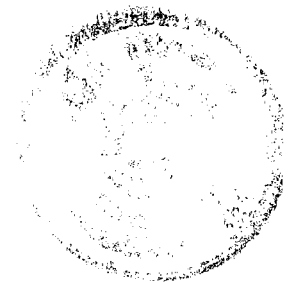
Yukarıdaki 3.3.1.5 denkleminde yerine koyarsak,

$$\phi = -\beta C_{Ai} + \sqrt{M} \left[1 + \left(\frac{\beta C_{Ai} + 1}{\sqrt{M}} \right)^2 \right]^{0.5} \quad (3.3.1.11)$$

3.3.1.9 denklemindeki $\left(1 + \left(\frac{\beta C_{Ai} + 1}{\sqrt{M}} \right)^2 \right)^{1/2}$ terimini seriye açılırsa,

$$\left(1 + \left(\frac{\beta C_{Ai} + 1}{\sqrt{M}} \right)^2 \right)^{1/2} = 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\beta C_{Ai} + 1}{\sqrt{M}} \right)^2 - \frac{1}{8} \left(\frac{\beta C_{Ai} + 1}{\sqrt{M}} \right)^4 + \frac{1}{16} \left(\frac{\beta C_{Ai} + 1}{\sqrt{M}} \right)^6 \quad (3.3.1.12)$$

Bu denklemdeki $\left(\frac{\beta C_{Ai} + 1}{\sqrt{M}} \right)^2 < 1$ olduğu için yüksek dereceli terimler ihmal edilebilir.



Yeni denklem ;

$$\phi = -\beta C_{Ai} + \sqrt{M} \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\beta C_{Ai} + 1}{\sqrt{M}} \right)^2 \right]^{0.5} \quad (3.3.1.13)$$

halini alır.

$$\left(\frac{\beta C_{Ai} + 1}{\sqrt{M}} \right)^2 \leq \frac{1}{4}$$

3.3.1.2'deki terimde düzenlenirse $\frac{1}{\sqrt{M}} \leq \frac{1}{3}$ olur.

Bu iki terimin 3.3.1.9 denklemindeki büyüklüğe katkısı çok az olduğundan dolayı ihmal edilebilir.

3.3.1.11 denklemi basitleştirilirse,

$$\phi = \frac{\sqrt{M}}{1 + \frac{\sqrt{M}}{2(\phi_i - 1)}} \quad (3.3.1.14)$$

3.3.1.14 denklemi %20'lere kadar hata vermektedir. Pratik hesaplarda kullanılmasının sakıncalı olmadığı belirlenmiştir (De Coursey , 1982).



3.4 Dolgulu Kolonda Akış Modelleri

Dolgulu kolon içindeki dolguya bağlı olarak rastgele biçimde akan akışkanın davranışı oldukça karışıktır. Akışkan fazın davranışını kolon içinde akışın değişmesine sebep olacak kritik noktalarda yapılan gözlemlerden, oldukça fazla akış modelleri olduğu görülür. Seçilen kritik noktalarda halkanın dış yüzeyinde oluşan film akışı, dolguların bağlantı yerlerinde tam karışım ve gölcüklerden oluşmaktadır. Halkaların dış yüzeyinde karışmanın ihmal edilip film akışının ağırlıklı olduğu görülmüştür. Bağlantı yerlerinde ise akış modeli ani değişime uğrayarak karışma bu alanda etkin hale gelir. Bunların haricinde incelenmeyen serbest damlacıklar ve durgun cepler olduğundan sıvı akışın matematisel model olarak yeterince açıklanamadığı görülmüştür. Dolgulu kolonda giren gazın basıncı ya da konsantrasyonu kolon boyunca ölçülerek, oluşan farkla kullanılan matematiksel modeldeki fark arasındaki ilişki kontrol edilerek modelin hassaslığı belirlenebilir. Dolgulu kolonda en çok kullanılan akış modellerini genelde üçe ayırabiliriz.

1. Karışan hücre modeli : Bu modelde mükemmel biçimde boylamasına karışan hücreler olduğu kabul edilmektedir.
2. Eksenel yayılım modeli : Kolon boyunca karışma çap yönündeki Fick yayılımı olarak belirtilmiştir.
3. Piston akış modeli : Genelde tasarım olaylarının çoğu piston akışın basit modeli olarak kullanılır (Kohl ve Riesenfeld, 1974). Bu modelde kolonun boyu ve eksenini boyunca tam karışım olduğu ve bunun sonucu olarak düz hız profiline uygun akış yaptığı düşünülmektedir.

Kimyasal proses kaplarında değişik akış modellerinin hangisinin kullanılacağına karar vermek için belirli değişkenler eşitlikler olarak verilmiştir.

Eksenel dağılım etkisi kapsamını genelleştirebilmek için dolgulu kolonda Pe sayısının boyutsuzlaştırılmasıyla sistemdeki akış modeline karar vermek mümkündür.

$Pe < 100$ olduğunda piston akışlı rejimden sapması oldukça azdır. Pe sayısı gaz ve sıvı hızı, ayrıca kolonun boyunun artmasıyla artar, piston akış olarak sistemi kabul edebiliriz.

Pe için aşağıdaki eşitlik kullanılırsa;



3/8 inç Rasching halkası için yapılan deneylerde eksenel dağılım katsayısını belirlemek için aşağıdaki denklem bulunmuştur (Bennett ve Goodridge, 1970).

$$Pe = 0.095 Re^{0.51} \quad (3.4.1)$$

$$Pe = 0.095 \left(\frac{d_p v_L \rho_L}{\mu_L} \right)^{0.51} \quad (3.4.2)$$

Yukarıdaki denkleme göre bu çalışma şartlarında eksenel yayının etkili olmadığı görülmektedir.

3.5 Sıvı ve Gaz Tutulması

Dolgulu kolonda akış anında tutulan sıvının miktarı için düşük Reynold değerlerinde ± 30 ölçmenin sapma aralığı vardır. Bunun sebebi durgun haldeki sıvı tabakasının akış halindeki sıvının tutulan miktarına eşit kabul edilmesidir. Akış hızı sıfır olduğunda en fazla sıvı miktarı tutulur. Akış hızı artırıldığında tutulan sıvı miktarı azalır. Belli kritik hız değerinde tutulan sıvı miktarı sıfıra yaklaşır. Çalışma anında tutulan sıvı miktarı aşağıdaki boyutsuz sayılarla ifade edilmiştir (Gelbe , 1968).

Bu çalışma şartları aşağıdaki aralıktadır.

$Re < 1$ olduğundan $n : 1 / 3$

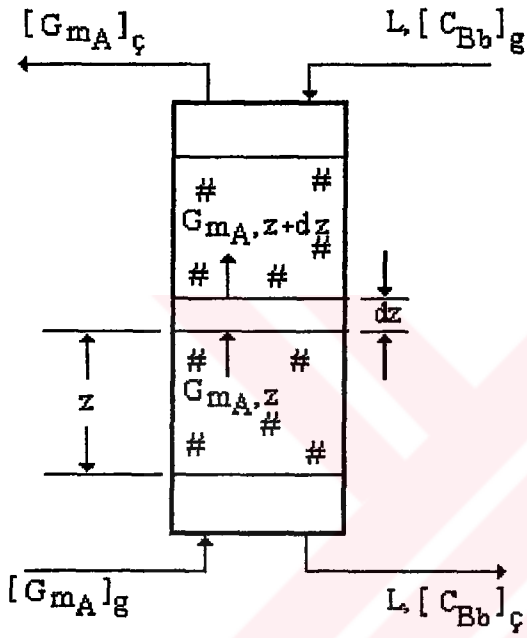
$$\left(\frac{L}{a_t \mu_L} \right) \leq 1$$

$$\frac{h_L}{V} = 1.59 \left(\frac{d_h}{d_p} \right)^{-5/9} \left(\frac{\mu_L}{a_t^2 \rho_L \sigma_L} \right)^{-1/7} \left(\frac{g \rho_L^2}{a_t^2 \mu_L L} \right)^{-0.3} \left(\frac{L}{a_t \mu_L} \right)^{1/3} \quad (3.5.1)$$

Dolgulu kolonda gaz birikmesi olmadığı kabul edilmiştir.

3.6 Sistem Model Denklemleri

Dolgulu kolonun kimyasal absorpsiyonla beraberliğinde türetilecek model denklemleri için aşağıdaki şekilde birim hacim elementine kütle ve enerji denkliği uygulanırsa; dz yüksekliğinde ve A çapraz akış alanında küçük hacim elementini ele alırsak;



Şekil 3.6.1. Çapraz akışlı dolgulu kolon

dz Yüksekliği İçin Kütle Denkliği :

$$[\text{Giren A miktarı}] = [\text{Çıkan A miktarı}] + [\text{Sıvıya aktarılan A miktarı}] + [\text{Biriken A miktarı}]$$

A gazına göre kütle denklığı yazılırsa;

$$\left[G_{mA,z} dt + \left[-D_G \frac{\partial \left(\frac{p_A}{RT_G} \right)}{\partial z} \right]_{z} A dt \right] = G_{mA,z+dz} dt + \left[-D_G \frac{\partial \left(\frac{p_A}{RT_G} \right)}{\partial z} \right]_{z+dz} A dt + \quad (3.6.1)$$

$$\left[R_A a A dz dt \right] + \left[\frac{h_G A dz (p_{A,t+dt} - p_{A,t})}{RT_G} \right]$$

düzenlenirse;

$$\frac{D_G}{RT_G} \left[\left(\frac{\partial p_A}{\partial z} \right)_{z+dz} - \left(\frac{\partial p_A}{\partial z} \right)_z \right] A dt - [G_{mA,z+dz} - G_{mA,z}] dt - \quad (3.6.2)$$

$$[R_A a A dz dt] = \left[\frac{h_G A dz (p_{A,t+dt} - p_{A,t})}{RT_G} \right]$$

$$\begin{aligned} \frac{D_G}{RT_G} \left[\left(\frac{\partial p_A}{\partial z} \right)_{z+dz} - \left(\frac{\partial p_A}{\partial z} \right)_z \right] A dt - [G_{mA,z+dz} - G_{mA,z}] dt - [R_A a A dz dt] \\ = \left[\frac{h_G A dz (p_{A,t+dt} - p_{A,t})}{RT_G} \right] \end{aligned} \quad (3.6.3)$$

Denklemleri toplam kütle aktarımına , dz dt bölersek ve dt → 0 'a götürülürse,

$$\frac{D_G}{RT_G} \left(\frac{\partial^2 p_A}{\partial z^2} \right) - \left(\frac{\partial G_{mA}}{\partial z} \right) - R_A a A = \frac{h_G A}{RT_G} \left(\frac{\partial p_A}{\partial t} \right) \quad (3.6.4)$$

Sıvı içinde tutulan A gazına göre yazılırsa;



Sıvı faz içindeki A gazının hızlı reaksiyona girmesi durumunda serbest kalan A miktarı ihmal edilmesi durumunda denklem;

$$-D_L \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) + \frac{\partial(L_V C_A)}{\partial z} + R_A aA = A \frac{\partial(h_L C_A)}{\partial t} \quad (3.6.5)$$

$D_G, D_L = 0$ kabul edildiğinde piston akışa indirgenmiş olur.

Modeli basitleştirmek için kabuller;

- Dolguların akış yönünde konsantrasyon profilini etkilemediği.
- Dışarıya ısı kaybı ihmal edilebilir.
- Gaz ve sıvı fazları arasında ısı transferi yoktur.
- Kolon boyunca p_A 'nın sabit kalmadığı
- Kolon boyunca bütün parametreler sabit olduğu kabul edilmiştir.

Genel olarak model denklemleri aşağıda gösterilmiştir;

A gazına göre kütle denkliği;

$$-\left(\frac{\partial G_{mA}}{\partial z} \right) - R_A aA = \frac{Ah_G}{RT_G} \left(\frac{\partial p_A}{\partial t} \right) \quad (3.6.6)$$

Biriken A gazı olmadığı için $h_G = 0$ olarak yazılırsa;

$$-\left(\frac{\partial G_{mA}}{\partial z} \right) - R_A aA = 0 \quad (3.6.7)$$

Sıvıda tutulan A gazına göre kütle denkliği ;

$$\frac{\partial(L_V C_A)}{\partial z} + R_A aA = A \left(\frac{\partial(h_L C_A)}{\partial t} \right) \quad (3.6.8)$$



$$\frac{\partial(L_V C_A)}{\partial Z} + R_A a A = 0 \quad (3.6.9)$$

Absorbsiyon olmadığı durumda;

$$\frac{\partial L_V}{\partial z} = A \frac{\partial h_L}{\partial t} \quad (3.6.10)$$

Saf CO₂ gazı absorblanacağı için gazın basıncı p_A alınacaktır.

Burada, absorberlerin sanayi uygulamalarında dinamik modellerde aksel yayını ihmal edilmiştir. CO₂'in Monoethanolaminin sulu çözeltileri dolgu kolondaki absorpsiyonu çalışmaları piston akışlı modelin kullanılmasının uygun olduğu görülmüştür.

Yukarıdaki eşitliklerde aksel yayını etkisi ihmal edilmiştir. Genelde yapılan çalışmalarda dolgu kolonda ihmal edilmesi uygundur. Yukarıdaki dinamik modelde sabit değişkenler işletme koşulları değiştikçe değişmektedir. Bu durum uygun model bulmayı güçleştirir. Genelde yataşkın halde sistemin davranışının bilinmesi, dinamik olaya uygun açılımı formüle etmeye yönelik bir temel olarak kullanılabilir. Bu çalışmada yataşkın halde piston akış modeli kullanarak sistemin davranışını açıklayacak uygun aktarım modelleri bulunmuştur.

Yataşkın halde sadece A gazı absorblanırsa sistemin model denklemleri ;

$$\frac{dp_A}{dz} = - \left(\frac{Ap_A}{G_{mA}} \right) R_A a \quad (3.6.11)$$

$$\frac{dC_A}{dz} = - \left(\frac{A}{L_V} \right) R_A a \quad (3.6.12)$$



dz Yüksekliğinde Enerji Denklığı :

[Giren sıvı ile enerji miktarı] + [Reaksiyon ve absorbsiyonda açığa çıkan enerji] =
[Sıvıyla çıkan enerji] + [Gaz fazına aktarılan enerji] + [Buharlaşmayla kayıp enerji] +
[Biriken enerji]

$$\left[\rho_L c_{pL} \left[(T - T_0) L_V - A D_H \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right) \right] \right]_z dt + [R_A a A dz dt (-dH)] =$$

$$\left[\rho_L c_{pL} \left[(T - T_0) L_V - A D_H \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right) \right] \right]_{z+dz} dt + [h_{a_h} A dz dt] + \dots (3.6.13)$$

$$[G_{mT} M (w_{z+dz} - w_z) dH_V dt] + [h_L A dz \rho_L c_{pL} (T_{t+dt} - T_t)]$$

$[G_{mT} M (w_{z+dz} - w_z) dH_V dt]$ terimi, çözeltinin kaynama noktası Monoethanolamin (kaynama sıcaklığı 1 atm.'de 170°C) konsantrasyonuyla artacağından buharlaşma olmadığı kabul edilebilir. A dz hacminde tutulan sıvıda biriken ısı miktarı sıvının miktarının azlığından ihmal edilmiştir.

Yukarıdaki denklemi dzdt' ye bölünüp, dz → 0 ve dt → 0 gitmesi halinde denklem;

$$- A (\rho_L c_{pL} D_H \left(\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \rho_L c_{pL} \left(\frac{\partial L_V T}{\partial z} \right) + R_A a A (-dH) - h_{a_h} A (T - T_0) = A \rho_L c_{pL} \left(\frac{\partial h_L T}{\partial t} \right)$$

...(3.6.14)

Kolon boyunca;

1. $\rho_L c_{pL}$ sabit
2. $T_G = T$
3. Zamanla sıcaklığın değişmediği



4. Difüzyonel ısı aktarımını ihmal edersek ($D_H = 0$)
5. Her iki fazda piston akışlı

Absorber kolonunda sıcaklığın sabit tutulması kabulü yanısıra sıvı fazındaki sıcaklık farkı hesaplanması oldukça zordur. Bunun sebebi $-dH$ reaksiyon ve absorpsiyondan açığa çıkan toplam ısı da dikkate alınmalıdır. $-dH$ değeri $1.025 \cdot 10^5$ kJ / kmol olarak bilinmektedir

(Escobillana, Saez ve Perez-Correa, 1991).

Böylece yatışkın halde bir dolgulu kolon içinde CO_2 nin Monoethanolamin içersinde, piston akışlı ve 2. mertebeden reaksiyon eşliğinde gaz absorpsiyonu sisteminin model denklemleri;

Yatışkın halde enerji denkliği:

$$\rho_L C_{pL} \frac{\partial}{\partial z} (L_V T) + R_A a A (-dH) = A \rho_L C_{pL} \frac{\partial (h_L T)}{\partial t} \quad (3.6.15)$$

$$\rho_L C_{pL} \frac{\partial}{\partial z} (L_V T) + R_A a A (-dH) = 0 \quad (3.6.16)$$

$$\rho_L C_{pL} \left(\frac{\partial L_V T}{\partial z} \right) + R_A a A (-dH) = 0 \quad (3.6.17)$$

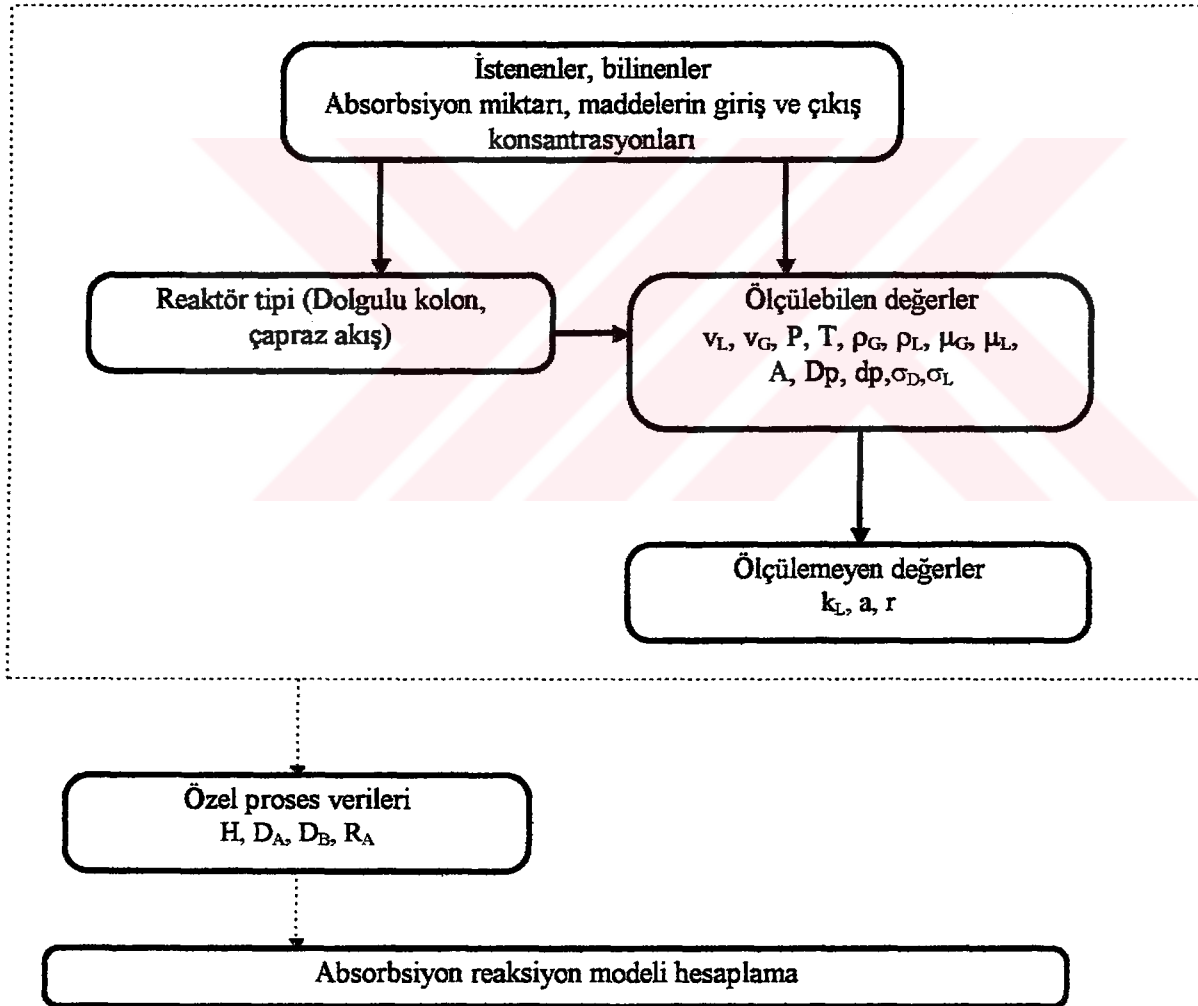
$$\frac{dT}{dz} = \left[\frac{(-dH)A}{\rho_L C_{pL} L_V} \right] R_A a \quad (3.6.18)$$

Yukarıdaki kütle ve enerji denkliklerini uygulamada test etmek için 3.6.11, 3.6.12, 3.6.18 eşitliklerinden birini seçmek gerekir. Burada en gerçekçi olarak kontrol edilebilecek değişkenin C_A olduğundan gerçek uygulamada bu değer ölçülebilir. Dolayısıyla 3.6.12 eşitliği test etmek için uygundur.



3.7 Dolgulu Kolondaki CO₂ 'nin Sulu Monoethanolamin Çözeltisinde Absorbsiyon Prosesinde Tasarımı İçin Kullanılan Fizikokimyasal Değişkenler

Gaz absorblayıcılarının tasarımı üzerine görüşler kimyasal reaksiyonla beraber gaz absorpsiyonu kapsamaktadır. Bu çalışmada kuramsal tasarım metodu kullanılmıştır. Proseste kimyasal reaksiyon kinetiği ile beraber moleküler yayılım, akışkanlar mekaniği dikkate alınmıştır. Gaz absorpsiyonundaki kütle aktarım hızı kimyasal reaksiyonla artmaktadır. Genellikle hızlı reaksiyonlardır.



Şekil 3.7.1 Dolgulu Kolon Tasarımı İçin Analizin Akım Şeması



Bu çalışmada karbonizasyon oranı < 0.5 durumunda fiziksel kütle aktarımının, hızlı kimyasal reaksiyonla absorpsiyon hızının artımını veren, artma faktörü temel görüş alınmıştır. Birinci adımda bağımsız değişkenler örneğin, her fazın akış debileri, çözelti ve gaz viskoziteleri, dolgu cinsi ve özellikleri, P , T değerleri belirlenmiştir. İkinci adımda ise bağımlı değişkenlerden k_L , a , h_L , D_A , D_B gibi değerler bağımsız değişkenlerden elde edildi. R_A , H , k_2 ise bağımlı ve bağımsız değişkenler yardımıyla hesaplanmıştır (Alper, 1981).

Şekil 3.7.1 gösterilen akım şemasındaki yol izlenerek , 2.75 bar 25°C 'de 3/8 inç Rasching halkası içeren 50 kg/h'lık CO_2 'i absorblayan dolgulu kolon için öncelikle bağımsız değişkenlerin hesaplanması. Daha sonra bağımsız değişkenler yardımıyla bağımlı değişkenlerin hesaplanması ilerdeki sayfalarda gösterilmiştir.

Yoğunluk ve viskozite hesabı (Thomas ve Furzer, 1962).

(0 -5.02 kmol / m^3 aralığında geçerli yoğunluk ve viskozite denklemleri)

$$\rho_L = 1.01 - 3.1327 \cdot 10^{-3} (5.02 - C_B)^{0.8923} \quad (3.7.1)$$

$$\mu_L = 2.39 - 0.4825 (5.02 - C_B)^{0.70308} \quad (3.7.2)$$

$$D_B = 5.11 \cdot 10^{-10} \quad \text{m}^2 / \text{s}$$

Dolgulu kolonda çapraz akış alanı ve kolon çapı hesabı ;



Yukarıdaki reaksiyon stokiometrisine göre saatte karbonizasyon oranı < 0.5 olacak şekilde 50 kg CO_2 absorblanabilmesi için gerekli MEA (3.34 kmol / m^3) çözeltisi miktarı:

$$\text{MEA'nin molekül ağırlığı} = 61.08 \text{ kg} / \text{m}^3$$

$50 / 44 \cdot 2 \cdot 61.09 = 138.81 \text{ kg} / \text{h}$ debide MEA gereklidir. Bu ise $\alpha = 0.5$ 'ya karşılık gelmektedir. Çalışılan α değeri ise 0.5'ten küçük olması seçilmiştir. Bu yüzden 3.34 kmol / m^3 konsantrasyonunda 150 kg / h MEA çözeltisinde gerekli su miktarı için;

$$150 / 204 \cdot 796 = 585 \text{ kg} / \text{h}$$
 su gerekmektedir.


MEA çözeltisinin miktarı = 150 + 585 = 735 kg / h debiye sahiptir.

Beslemenin karbonizasyon oranı $\alpha = (50 / 44) / (150 / 61.08) = 0.46$

Boş kolonun çapraz akış alanı hesabı (Sawistowski ve Smith, 1963).

$$L = 735 \text{ kg/h}$$

$$G_A = 50 \text{ kg/h}$$

$$v_L = 0.01 \text{ m/s}$$

$$A = L / (3600 v_L \rho_L) \quad (3.7.3)$$

$$A = 0.02 \text{ m}^2$$

$$D_p = 2 \sqrt{\frac{A}{3.14}} \quad (3.7.4)$$

$$D_p = 0.159 \text{ m}$$

Tablo 3.7.1. 3 / 8 inç. seramik Rasching halkasının bilinen değerleri

Değişkenler	Alabileceği değerler
v_L , dolgunsuz kolonun boşluk hızı	$1.0 \cdot 10^{-2} \text{ m/s}$
k_L , fiziksel kütle transfer katsayısı	$1.8 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$
a , dolgulu kolondaki etkin ara yüzey alanı,	$1.0 \cdot 10^2 \text{ l/m}$
v_G/v_L , gaz boşluk hızının sıvı boşluk hızına oranı.	40.0
h_L , sıvı yükselmesi	$6 \cdot 10^{-2}$
a/h_L , sıvı birim hacmi başına ara yüzey	$17.0 \cdot 10^2 \text{ l/m}$
σ_D , dolgunun yüzey gerilimi	0.061 N/m
a_t , dolgunun birim hacmi başına ara yüzeyi	540 l/m

$D_p / d_p = 10 - 20$ arasında olması gerekmektedir.

$0.159 / 0.95 \cdot 10^{-2} = 16.736$ sağlamaktadır.

Çözeltinin yüzey gerilimi hesabı (Pery ve Green, 1984).

$\rho_{L,mol} = 1005$ (3.34 kmol/m^3 MEA nin yoğunluğu)

$n_{MEA} = 3.34 \text{ kmol}$, $n_{H_2O} = 44.49 \text{ kmol}$, $M_{MEA} = 61.08$, $M_{H_2O} = 18 \text{ kg/m}^3$

$$\rho_{L,mol} = \frac{\rho_{L,mol}}{\left[\frac{M_{MEA} n_{MEA} + M_{H_2O} n_{H_2O}}{(n_{MEA} + n_{H_2O})} \right]} \quad (3.7.5)$$

$\rho_{L,mol} = 0.048$

$MEA_{\text{parachor}} = 284$, $H_2O_{\text{parachor}} = 45.3$

$$\sigma_L = \left[\rho_{L,mol} \left[\frac{(MEA_{\text{parachor}} n_{MEA} + H_2O_{\text{parachor}} n_{H_2O})}{(n_{MEA} + n_{H_2O})} \right] 10^{-3} \right]^4 \quad (3.7.6)$$

$\sigma_L = 0.077 \text{ Nm}$

$\sigma_D = 0.061 \text{ Nm}$ 3/8 inç seramik Rasching halkası için yüzey gerilimi (25°C)

CO₂ 'nin yayınımlı (Versteeg ve Van Swaaij, 1988).

$$D_{A,su} = 2.35 \cdot 10^{-6} e^{-\left(\frac{2119}{T}\right)} \quad (3.7.7)$$

$$D_{A,su} = 2.35 \cdot 10^{-6} e^{-\left(\frac{2119}{298.15}\right)}$$

$$D_{A,su} = 1.925 \cdot 10^{-9} \text{ m / s}$$

Stokes-Einstein denklemine göre,

$$D_A = D_{A,su} \left(\frac{\mu_{su}}{\mu_L} \right)^{0.82} \quad (3.7.8)$$

$$D_A = 1.925 \cdot 10^{-9} \left(\frac{0.989}{1.005} \right)^{0.82}$$

$$D_A = 18.89 \cdot 10^{-10} \text{ m / s}$$

Kimyasal reaksiyonda etkin ara yüzey hesabı (Puranik ve Wogelpohl, 1974).

$$2.48 \cdot 10^{-4} \leq v_L \leq 0.011, \quad 0.01 \leq d_p \leq 0.0375$$

$$0.3 \leq \sigma_L / \sigma_D \leq 1.3, \quad 0.08 \leq a / a_t \leq 0.8$$

Yukarıdaki aralıklar için geçerli denklem,

$$a = 1.045 \left(\frac{\rho_L v_L}{a_t \mu_L} \right)^{0.041} \left(\frac{\rho_L v_L^2}{a_t \sigma_D} \right)^{0.133} \left(\frac{\sigma_L}{\sigma_D} \right)^{0.182} a_t \quad (3.7.9)$$

$$a_p = 292.66 \text{ 1 / m}$$

Sıvı tarafı kütle aktarım katsayısı (Carberry ve Varma, 1987).

$$1 \leq \rho_L v_L / a \mu_L \leq 500, \quad 0.006 \leq d_p \leq 0.05 \quad 0.06 \leq D_p \leq 0.5$$

$$k_L = 0.0051 \left(\frac{\mu_L g}{\rho_L} \right)^{1/3} \left(\frac{v_L}{a \mu_L} \right)^{2/3} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_A} \right)^{-1/2} (d_p a_t)^{0.4} \quad (3.7.10)$$

$$k_L = 0.0051 \left(\frac{1.69 \cdot 10^{-3} \cdot 9.81}{1005} \right)^{1/3} \left(\frac{0.01}{296.22 \cdot 1.69 \cdot 10^{-3}} \right)^{2/3} \left(\frac{1.69 \cdot 10^{-3}}{1005 \cdot 18.89 \cdot 10^{-10}} \right)^{-1/2} (9.525 \cdot 10^{-3} \cdot 540)^{0.4}$$

$$k_L = 6.711 \cdot 10^{-5} \text{ m / s}$$

Ara yüzey konsantrasyonu ;

C_{Ai} değeri seyreltik sulu çözeltilerde Henry sabiti hesaplanarak bulunur. Yüksek konsantrasyonlarda çözeltilerde yapılan çalışmalar devam etmektedir. CO_2 ' in Monoethanolaminin yüksek konsantrasyonundaki sulu çözeltilerindeki Henry sabiti için aşağıdaki denklem kullanılır (Blauwhoff , Versteeg ve Van Swaaij, 1984).

Aşağıdaki 3.7.11 denklemin sapması % 0.52 olarak belirtilmiştir.

$$m_A \sqrt{D_A} = 3.61 \cdot 10^{-5} - 1.87 \cdot 10^{-7} (C_B) - 8.73 \cdot 10^{-7} (C_B)^2 \quad \text{m / s}^{0.5} \quad (3.7.11)$$

$$m_A \sqrt{18.89 \cdot 10^{-10}} = 3.61 \cdot 10^{-5} - 1.87 \cdot 10^{-7} (3.34) - 8.73 \cdot 10^{-7} (3.34)^2 \quad \text{m / s}^{0.5}$$

$$m_A = 0.7756$$

Kimyasal reaksiyon etkisiyle C_{Ai} konsantrasyonunun artacağı bilinmesine rağmen bu zamana



kadar yapılan çalışmalarda kullanılmamıştır. C_{Ai} konsantrasyonu reaksiyon hızı hesabını doğrudan etkilemektedir. Ani reaksiyonlarda C_{Ai} konsantrasyonunun artmasının reaksiyon hızına etkisi hesaplamalarında dikkate alındığında deneysel çalışmalarda düşük çıkan dolgulu kolon yükseklikleriyle daha uyumlu sonuçlar vermektedir. Bu çalışmamızda sonuçları etkisi dikkate alınmıştır. C_{Ai} konsantrasyonunun artması üzerine yapılan çalışmalar yeterli değildir fakat son zamanlarda üzerinde çalışmalar artmaktadır.

Aşağıda çözeltinin su olarak kabul edilmesiyle C_{Ai} 'nin değeriyle sulu Monoethanolamin çözeltisi konsantrasyonu ile artımı arasındaki fark oldukça önemlidir.

Boyutsuz çözünürlük kullanılarak ideal gaz yardımıyla aşağıdaki denklem yazılır.

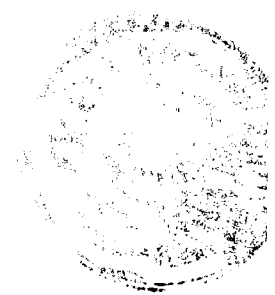
$$H = \frac{1}{m_A R T} \quad (3.7.12)$$

$$H = \frac{1}{0.7756 \cdot 0.082 \cdot 1.013 \cdot 29.15} = 0.052 \text{ kmol} / \text{m}^3 \text{ bar}$$

Çözeltinin tamamı su kabul edildiğinde ise (Versteeg ve Van Swaaij, 1988).

$$H = 0.03633 e^{\frac{2144}{T}} \text{ denkleminde} \quad (3.7.13)$$

$H = 0.033 \text{ kmol} / \text{m}^3 \text{ bar}$ olmaktadır.



3.8 Dolgulu Kolon Boyu Hesabı ve Değerlendirme

kütle aktarım hızı ;

$$R_A a = \phi \ k_L a (C_{Ai} - C_{Ab}) \quad (3.8.1)$$

Çok hızlı dönüşümsüz reaksiyondan dolayı $C_{Ab} = 0$ kabul edebiliriz. Yeni denklem;

$$R_A a = \phi \ k_L a (C_{Ai}) \quad (3.8.2)$$

$$R_A a = \phi \ k_L a (p_A H) \quad (3.8.3)$$

ϕ artma faktörü $\phi_i - 1$ ve $\sqrt{M}$ 'in fonksiyonu, $\phi_i - 1$ ise H , p_A ile bağıntılı olduğu belirtilmiştir.

ϕ değeri De Coursey yaklaşımıyla,

$$\phi = -\frac{M}{2(\phi_i - 1)} + \left[\frac{M^2}{4(\phi_i - 1)^2} + \frac{\phi_i M}{(\phi_i - 1)} + 1 \right]^{0.5}$$

denklemin yeni 1. mertebe reaksiyonla basitleştirilmiş hali,

$$\phi = \frac{\sqrt{M}}{1 + \frac{\sqrt{M}}{2(\phi_i - 1)}} \quad (3.3.14)$$

Her iki denklem içerisindeki ϕ_i , M değerleri

$$\phi_i = 1 + \frac{C_{Bb}}{2C_{Ai}} \sqrt{\frac{D_B}{D_A}} \quad (3.3.18b)$$



$$M = \frac{D_A k_2 C_{Bb}}{k_L^2} \quad (3.3.19)$$

ϕ_i içindeki C_{Ai} değeri MEA sulu çözeltisinin yüksek konsantrasyonundan dolayı artımı dikkate alınarak hesaplandı.

M denkleminde ise sıvı tarafı kütle aktarım katsayısı (k_L), kimyasal reaksiyon etkisi dikkate alınmamıştır.

C_{Ai} , k_L değerlerini içeren ϕ denklemi yukarıdaki kabullerle elde edildi.

$$\frac{dp_A}{dz} = -\frac{Ap_A}{G_{mA}} (R_A a) \quad (3.6.11)$$

$$\frac{dp_A}{dz} = -\frac{Ap_A}{G_{mA}} (\phi k_L C_{Ai}) a \quad (3.8.4)$$

3.8.4 denklemine 3.8.1.14 denklemini yerleştirilirse;

$$\frac{dp_A}{dz} = -\frac{Ap_A}{G_{mA}} \left(\frac{\sqrt{M}}{1 + \frac{\sqrt{M}}{2(\phi_i - 1)}} \right) k_L C_{Ai} a \quad (3.8.5)$$

$$\phi_i = 1 + \frac{C_{Bb}}{2C_{Ai}} \sqrt{\frac{D_B}{D_A}} \quad (3.3.18b)$$

$$\phi_i = 1 + \frac{3.34}{2 \cdot 0.052 p_A} \sqrt{\frac{5.11 \cdot 10^{-10}}{18.89 \cdot 10^{-10}}}$$

$$\phi_i - 1 = 16.70 p_A$$



$$M = \frac{D_A k_2 C_{Bb}}{k_L^2} \quad (3.3.19)$$

$$M = \frac{18.89 \cdot 10^{-10} \cdot 7400 \cdot 3.34}{(6.711 \cdot 10^{-5})^2}$$

$$\sqrt{M} = 101.89$$

$$\frac{dp_A}{dz} = -\frac{Ap_A}{G_{mA}} \left(\frac{101.89}{1 + \frac{101.89}{2(16.7 p_A)}} \right) k_L \cdot 0.052 p_A \quad (3.8.5)$$

$\sqrt{M} \geq 5$ olduğu bu durumda hızlı reaksiyon vardır.

$k'_L = \sqrt{D_A k_2 C_{Bb}}$ olması düşünülebilir (Bennet ve Goodridge, 1970).

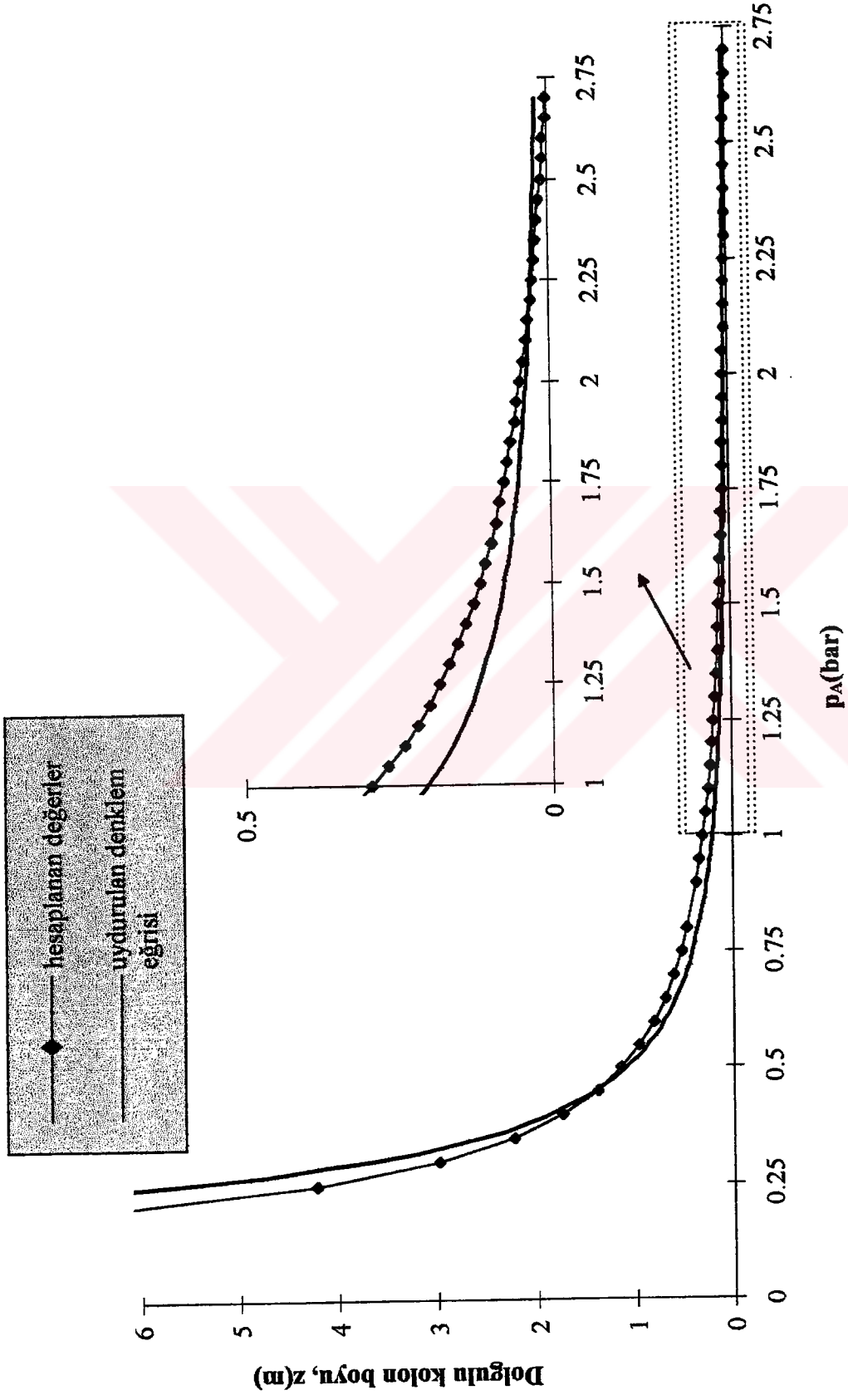
$k'_L = 6.833 \cdot 10^{-3}$ değerine yakın olması oldukça mümkündür.

C_{Ai} ara yüzey konsantrasyonu terimi yerine, p_A 'nın kolon boyunca değişimini H (Henry sabiti) ile çarpılmış halde yazılır ve denklem 0 ile 2.75 bar aralığında integre edilirse;

$$z = \int_{2.75}^{p_A} \frac{dp_A}{\left(\frac{-0.020 p_A}{\left(\frac{50}{44 \cdot 3600} \right)} \right) \left(\frac{101.89}{1 + \frac{101.89}{2(16.7 p_A)}} \right) 6.711 \cdot 10^{-5} \cdot 0.052 \cdot 292.66 p_A} \quad (3.8.6)$$

İntegrasyon işlemi sonuçları 0.25 - 2.75 bar aralığı için 0.01 azalmayla herbir noktadaki değerler elde edilerek, sonuçlar ordinat ekseninde verilmiştir.





Şekil 3.8.1. p_A ile dolgu kolon boyunun değişimi

Yukardaki Şekil 3.8.1'de model denkleminde elde edilen noktalardan eğri geçirildiğinde, dolgulu kolon yüksekliği ile CO₂ basıncı arasındaki ilişkiyi veren eğriyi ve denklemi bulmak mümkündür. Şekil 3.8.1'de elde edilen noktalardan geçen eğriye uydurulan denklemin regresyon katsayısı 0.96 olup noktalarla uyumu oldukça yüksektir. Pratik hesaplamalarda oldukça kullanışlıdır.

$$z = 0.2056 p_A^{-2.4142} \quad (3.8.7)$$

Şekil 3.8.1'de görüldüğü gibi 0.25 - 0.75 bar arasında ani eğim oluşmakta; dolgulu kolon boyunun yüksekliğinin artımı artmaktadır. 0.25 - 0.75 bar arasında eğimin teğeti alınarak eğriye değdiği noktadaki yükseklik olan 0.45 bar 'a karşılık 1.394 m yükseklik seçilebilir fakat CO₂ gazının maksimum absorblanması doğrultusunda 0.25 - 0.75 bar arasında ani eğimin bitim noktasına yakın olan 0.3 bar'a karşılık 2.99 m dolgulu kolon yüksekliği önerilmektedir.

Bu önerinin sebepleri;

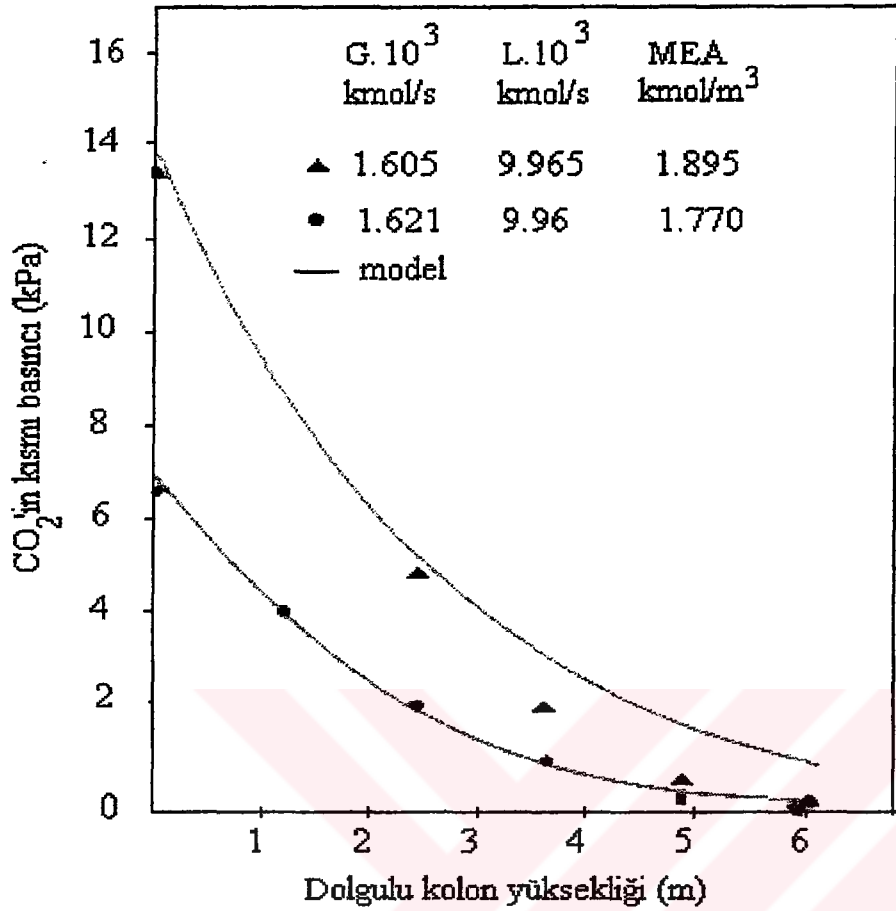
1. Absorbsiyonlu soğutma sisteminde soğutucu gazın tamamının tersinir olarak sistemde dolaşmasının yanında sistem kapalı olarak çalışmaktadır. Bu sebepten dolayı en fazla CO₂ gazı absorblanması gereği oldukça önemlidir. Böylece absorblanmayan CO₂ gazının tekrar sisteme ilave edilmesinin doğuracağı sorunları asgariye indirmeye yardımcı olacaktır.
2. Şekil 3.8.1 incelendiğinde absorblanmayan CO₂ 'in basıncına (bar) karşılık dolgulu kolon yüksekliği (m) aşağıda gösterilmiştir.

Absorblanmayan CO ₂ 'in basıncı (bar)	Dolgulu kolon yüksekliği (m)
0.7	0.603
0.6	0.81
0.5	1.143
0.4	1.739
0.3	2.99
0.2	6.456

Yukardaki değerlerden görüleceği üzere ; 0.7 bardan 0.1 bar azalmayla 0.3 bar kadar dolgulu kolon yükseklik artımları birbirine yakındır. Fakat 0.3 bar ile 0.2 bar arasında dolgulu kolon yükseklik artımı oldukça fazladır. 0.3 bar ile 0.2 bar arasında 0.1 bar'lık gazını absorblamak için $6.456 - 2.99 = 3.466$ m' lik dolgulu kolon yüksekliği ilave edilmesi gerekmektedir. 2.75 bar CO₂ gazını 0.3 bar'a indirmek için 2.99 m gerekmektedir. Bu yüzden 2.99 m önerilmektedir.

3. Absorblanmıyan CO₂ gazının sisteme çalışırken ilave edilmesi için ekipmanlar gerekmektedir.
4. 0.3 bar ' a karşılık 2.99 m 'lik dolgulu kolon yüksekliği binalarda nispeten kat yüksekliğine uygun olmasıda tercih sebebidir.
5. Aynı şekilde 0.75 bar ile 0.25 bar arasındaki uygun yükseklikte eğer istenen soğutmayı yapacak CO₂ gazı ihtiyaı karşılanıyorsa buna ilaveten absorblanmıyan CO₂ gazı sisteme ilave edilmesi önemli değilse bu aralıktaki dolgulu kolon yüksekliklerinin seçilmesinde sakınca yoktur.

Escobillana, Saez ve Perez-Correa, (1991) 'de yaptıkları absorbsiyon deneyleri; 30.5 cm dolgulu kolon i çapında 5 bölümden oluşan ve her bir bölümü 1.37 m yükseklikte olan ayrıca içinde 2.54cm çapında seramik Pallring halkası bulunan dolgulu kolonda yapılmıştır. Aşağıdaki şekil 3.8.2 de görüleceği üzere 250 kPa basınçta içersindeki CO₂ gazı kısmı basıncı bilinen hava - CO₂ gazı karşımının değişik çalışma şartlarında elde edilen sonuçları gösterilmiştir.



Şekil 3.8.2. CO₂ 'in dolgulu kolonda kısmi basıncının değişimi (Escobillana, Saez ve Perez-Correa, 1991)

Bu çalışmadan çıkarılan sonuçların daha önce yapılmış, Şekil 3.8.2 de gösterilen Escobillana, Saez ve Perez-Correa, (1991) 'de deneysel çalışma ile elde ettikleri sonuçlara mukayese edilirse;

1. Bu çalışmada saf CO₂ gazı absorblanmaktadır. Saf CO₂ gazı $0.3156 \cdot 10^{-3}$ kmol/s kütleli hızına karşılık $9.7 \cdot 10^{-3}$ kmol/s sulu MEA çözeltisiyle karşıt akımda 15.9 cm dolgulu kolon çaplı ve 0.95 cm Rashing halkası dolu dolgulu kolon için hesaplar yapılmıştır. Escobillana, Saez ve Perez-Correa, (1991) 'deki 30.5 cm dolgulu kolon çaplı ve 2.54 cm Pallring halkası dolu dolgulu kolonda hava karışımı içindeki CO₂ gazı $0.1 \cdot 10^{-3}$ kmol/s 'e yakın debideye karşılık $9.9 \cdot 10^{-3}$ kmol/s debide ve bizim



çalıştığımız konsantrasyonun yaklaşık yarısı kadar konsantrasyonda sulu MEA çözeltisiyle absorblanmıştır.

2. CO₂ gazının dolgulu kolona giriş basıncı 2.75 bar seçilmesinin sebebi , absorpsiyonlu soğutma sistemindeki kısılma valfinden çıkan CO₂ gazının evaporatörden doymuş buhar olarak çıkması için uygun olmasıdır.
3. Şekil 3.8.2 'deki deneysel çalışmadaki dolgulu kolon yüksekliklerinin oluşturulan model denklemlerinde hesaplanan dolgulu kolon yüksekliklerine göre daha küçük olduğu görülmekte bunun sebebi ise bizim çalışmamızda yapıldığı gibi kimyasal reaksiyon etkisiyle artan C_{Ai} (ara yüzey konsantrasyonu) ve a (etkin ara yüzey) terimlerinin modellerinde kullanılmaması ve yapılan kabullerdir.
4. Her iki çalışmada oluşturulan modellerde dolgulu kolon boyunca sıcaklığın sabit ve piston akış rejimi kabul edilmesiyle beraber eksenel yönde yayılımı ihmal edildiği ayrıca gaz ve sıvı birikiminin olmadığı kabulü yapılmıştır.
5. Bu çalışmada yüksek konsantrasyonda sulu MEA çözeltisi kullanılmasının sebebi öncelikle daha fazla CO₂ gazının tutulmasının yanında absorpsiyonlu soğutma sisteminde dolgulu kolonda ekzotermik reaksiyondan dolayı açığa çıkacak daha fazla ısınsının eşanjör yardımıyla generatörde gerekli ısı ihtiyacı için kullanılmasıdır. Absorpsiyonlu soğutma sisteminde generatör bölümünde ısı ihtiyacı için ekstra kazanç sağlayacaktır.
6. Escobillana, Saez ve Perez-Correa, (1991) 'de % 2.5 - %5 CO₂ gazı içeren hava karışımında yapılan deneysel çalışmalarında 5-6 m dolgulu kolon yüksekliklerinde % 10 civarında CO₂ gazı absorblanamamaktadır ki bizim çalışmamızda sadece CO₂ gazı için 3 m civarında % 10.9 CO₂ gazı tutulamamaktadır böylece önceki çalışmaya çok yakın yüzde CO₂ gazı tutulamamaktadır.
7. Bu çalışmada oluşturduğumuz modelle Şekil 3.8.1 ' de elde ettiğimiz eğri ile Escobillana, Saez ve Perez-Correa, (1991) çalışmasındaki sonuçlarını gösteren Şekil 3.8.2 'deki eğrilerin benzerliğinden CO₂ gazının basıncının dolgulu kolon boyunca değişiminin genel karakteristiği oldukça uyumludur.



4. GENEL SONUÇLAR

Absorbsiyonlu soğutma sistemleri için kullanılan soğutucu akışkan çiftleri mekanik sıkıştırılmalı soğutma sistemlerine göre verimin artırılması için yapılan çalışmalardan tatmin edici sonuçlar elde edilememiştir. İncelenen soğutucu akışkan çiftlerinden $\text{NH}_3\text{-LiNO}_3$ çiftinin en uygun olduğu görülmüştür. Ancak dolgulu kolonda yavaş kütle aktarım hızından dolayı ebatlarının büyüklüğü ve sistemin ani yük değişimleri karşısında gereken hızda etkili olamamaktadır. Bütün bu bilgiler ışığında absorbsiyon hızını arttırmak için tersinir gaz-sıvı reaksiyonları kullanılarak dolgulu kolon ebatlarının küçüleceği düşünülmüştür. Kimyasal reaksiyonun meydana geldiği durumda kütle aktarım katsayısı k'_L ; ara yüzeyde fiziksel kütle aktarımını etkileyen bütün faktörlere ilaveten reaksiyon kinetiğinden etkilenir. k'_L 'nin belirlenmesi üzerinde çalışmalarda ilerlemeler kaydedilmektedir. Kimyasal reaksiyondan etkilenen kütle aktarım katsayısı aynı çalışma koşullarındaki fiziksel kütle aktarım katsayısına oranı belirlenebilmektedir.

Bu orana artım (zenginleşme) oranı $\phi = \frac{k'_L}{k_L}$

Kimyasal reaksiyonun yavaş olması durumunda A gazı sıvı yığınının difüze olduktan sonra reaksiyona girer bunun sonucu olarak A gazının konsantrasyonu sıvının yığın bölgesinde azalır. Böylece kimyasal reaksiyon arayüzeyindeki yüksek konsantrasyondan dolayı kütle aktarım için itici kuvveti arttırmaktadır. Bu durumda $k'_L = k_L$ ve $\phi = 1$ olup yavaş reaksiyon rejimi olarak adlandırılır. Zenginleştirme etkisi yoktur, kimyasal reaksiyonunu tek etkisi itici kuvveti arttırmaktır. Diğer bir durum olarak kimyasal reaksiyon son derece hızlı olduğunda çözünen gaz molekülleriyle reaktant sıvı molekülleri temas ettikleri an reaksiyona girer ve kimyasal denge oluşur. Kütle aktarım hızı; reaktantlar ile ürünlerin fiziksel aktarımını etkileyen faktörlere bağlıdır. Genellikle zenginleşme faktörü reaktantın konsantrasyonu çok yüksek olduğu zaman çok büyük olabilir ($10^2 - 10^4$). Bu çalışmada, bu yavaş ve ani reaksiyon rejimleri arasındaki hızlı reaksiyon rejimi geçerli olmaktadır. Zenginleşme faktörü 1 - 100 arasında değişmektedir.

Kimyasal reaksiyonlu kütle aktarım katsayısı k'_L reaksiyon hızının bir fonksiyonu, k'_L ve k_L akışkanlar mekaniğinden etkilenir fakat ϕ bu faktörlerden bağımsız olarak belirlendi. Kütle aktarım hızının artımı reaksiyon derecesine bağlıdır. Bu çalışmada hızlı reaksiyon rejimi için seçilen gaz-sıvı çifti olarak CO_2 ile sulu MEA çözeltisidir. Dolgulu kolondaki bağımsız değişkenlerden (a) etkin ara yüzeyin kimyasal reaksiyona etkisi dikkate alınarak hesaplanmıştır. C_{Ai} değeri daha önceki çalışmalarda su için kabulü yapılarak hesaplanmıştır. (C_{Ai}) ara yüzey konsantrasyon değeri nispeten yüksek konsantrasyonda sulu MEA çözeltisi için yeniden hesaplanarak, daha gerçekçi değeri bu çalışmada kullanılmıştır. Dolgulu kolon boyu hesabı için kimyasal reaksiyonlu kütle aktarım hızı DeCoursey'in kuramsal ϕ artım faktörü kullanılarak hesaplanmıştır. 50 kg / h' lik debideki CO_2 ' i 3.34 kmol / m³ konsantrasyonundaki sulu MEA çözeltisinde, karbonizasyon oranı 0.5'ten küçük olmak koşuluyla 2.75 bar ve 298.15 K koşullarında dolgulu kolon boyunun tercih edilebileceği aralığın, yükseklik hesabı yapılmıştır.

Yapılan tüm çalışmalardan hareketle genel sonuçlar aşağıdaki şekilde sıralanabilir.

1. Absorbsiyonlu soğutma sistemlerinde güneş ve atık ısı enerjisi kullanıldığında, birim soğutma için enerji sarfıyatı olarak mekanik sıkıştırılmalı soğutma sistemlerine göre avantajlı olmaktadır.
2. Absorbsiyonlu soğutma sistemlerinde kullanılan soğutucu akışkan çiftlerinde yapılan çalışmalarda absorpsiyon hızı artımı yeterince etkili olmamaktadır. Bu nedenle dolgulu kolon ebatlarında önemli derecede küçülmeler görülmemiştir. Sayfa 11'de Tablo 2.2'de bu soğutucu akışkan çiftleri verilmiştir.
3. Soğutucu akışkan çiftlerinin soğutma verimi dikkate alındığında $\text{NH}_3\text{-LiNO}_3$ ve $\text{NH}_3\text{-NaSCN}$ çiftlerinin su soğutmalı sistemlerde en iyi özelliklere sahip oldukları belirlenmiştir.



4. Tersinir gaz - sıvı reaksiyonları kullanılarak dolgulu kolon ve generatör ebatları küçültülmesi ilk defa bu çalışmada düşünülmüştür. Bu amaçla CO_2 - sulu Monoethanolamin çözeltisinin beraberce kullanılabileceği önerilmiştir.
5. Absorbsiyonlu soğutma sistemlerindeki büyük hacimlerden dolayı sistemin ani yük değişimlerinde yeterince etkili olamamaktadır. Bu çalışmada hacimler küçültülerek bu olumsuzlukların giderilmesi mümkün olacaktır.
6. Soğutucu akışkan olarak asidik gazlardan CO_2 gazı genelde kullanılmaktadır. CO_2 gazının soğutma kapasitesi oldukça yüksektir. Kolay bulunması, ucuz olması , toksik ve korozyif olmamasından dolayı soğutucu akışkan olarak oldukça uygundur.
7. CO_2 gazının sulu MEA çözeltisi ile oda sıcaklığında tersinmez reaksiyon vermesi, ayrıca 80 - 120 °C (güneş enerjisiyle elde edilebilecek sıcaklık) sıcaklıklarında, yüksek basınçlarda ayrıştığı için gazın geri kazanılması mümkün olacaktır.
8. CO_2 gazının dolgulu kolonda absorblanmasında ϕ artım faktörü denkleminin belirlenmesi üzerine deneysel ve kuramsal çalışmalar yapılmış bunlardan Danckwerts yüzey yenileme modeline göre ϕ artım faktörü en doğru sonucu verdiği belirlenmiştir. Bu denklem belirlenen sınırlar içinde matematiksel yollarla basitleştirilerek kullanılmıştır.
9. a etkin ara yüzeye kimyasal reaksiyonun etkisiyle artımı daha önceki çalışmalarda dikkate alınmamıştır. Bu çalışmada etkin ara yüzeyin artması hesaplanarak kimyasal reaksiyonlu absorbsiyon hızına etkisi dikkate alınmıştır.
10. ϕ artım faktörü denkleminde ϕ_i ve R_A denklemlerindeki C_{Ai} ara yüzey konsantrasyonunun kimyasal reaksiyon etkisiyle artımı önceki çalışmalarda görülmemektedir. Bu sebepten dolayı deneysel olarak bulunan dolgulu kolon yükseklikleri teorik çalışmalardan daha az yükseklikte olmaktadır. Bu çalışmada



kimyasal reaksiyondan dolayı ara yüzeyin konsantrasyonundaki artış dikkate alınınca daha gerçekçi sonuçlara yaklaşılabileceği görülmektedir.

11. He sabiti seyreltik çözeltiler için geçerli olmakla beraber yüksek konsantrasyonlardaki çözeltilerde ara yüzey konsantrasyonunun hesabı için yeniden hesaplanmıştır.
12. Dolgulu kolonda, kolon boyunca p_A' nın azalmasıyla azalan ve kimyasal reaksiyon etkisiyle artmasından etkilenen C_{Ai} ara yüzey konsantrasyonu kolon yüksekliğine etkisi oldukça önemli olduğu belirlenmiştir.
13. Dolgulu kolonda yeni dolgu malzemeleri ve dağıtıcılarla kimyasal reaksiyonlu absorpsiyon hızı artırılması mümkündür.
14. Dolgulu kolon boyunca aksel dağılım etkisinin ihmal edilebilir olduğu ve piston akış modeli kullanmanın çözümü oldukça kolaylaştırdığı, deneysel değerlere oldukça yakın sonuçlar verdiği belirlenmiştir.
15. Dolgulu kolon boyunca sıcaklığın sabit olduğu kabul edilerek çözüm yapılmıştır.
16. CO_2 ve sulu MEA çözeltisinin karbonizasyon oranı $\alpha < 0.5$ olduğu durumlarda, düşük sıcaklıklarda tersinmez 2. mertebe reaksiyon reaksiyon olduğu tespit edilmiştir. k_2 reaksiyon hız sabitinin değeri yapılan önceki çalışmalarla uyum içindedir.
17. Dolgulu kolon reaktöre 2.75 bar'da giren CO_2 gazı kolon boyunca 0.25-0.75 bar basınca düşürüldüğünde, ani eğimle dolgulu kolon boyu artımı artmaktadır. 0.3 bar değerine indirildiğinde yükseklik 2.99 m olarak belirlenmiştir. Absorpsiyonlu soğutma sisteminde dolaşan gazın tamamına yakının tutulması hedeflendiğinden ve dolgulu kolon boyu binalar için makul olduğundan bu yükseklik seçilmiştir.

18. Kimyasal reaksiyonlu absorpsiyonun kullanıldığı soğutma sisteminin generatör bölümüyle ilgili yapılacak çalışmaların verime etkisi oldukça önemlidir. Generatörde yüksek basınçta , yüksek sıcaklıkta gazın ayrıştığı deneysel olarak görülmüştür.
19. Generatör bölümünde yüksek sıcaklıkta, yüksek basınçta CO₂ gazı ayrıştığında ortamdaki sulu Monoethanolamin çözeltisinin buharlaşması yok denecek kadar az olacağından burada kullanılacak zenginleştirme kolonuna gerek kalmayacaktır. Bu ise tersinir kimyasal reaksiyonun kullanıldığı absorpsiyonlu soğutma sisteminde ekstra bir kazanç olarak elde edilebilecektir.
20. Bu çalışmada yüksek konsantrasyonda sulu MEA çözeltisi kullanılmasının sebebi öncelikle daha fazla CO₂ gazının tutulmasıdır. Bunun yanında absorpsiyonlu soğutma sisteminde dolgu kolonda ekzotermik reaksiyondan dolayı açığa çıkacak daha fazla ısının eşanjör yardımıyla generatörde gerekli ısı ihtiyacı için kullanılmasıdır. Absorpsiyonlu soğutma sisteminde generatör bölümünde ısı ihtiyacı için ekstra kazanç sağlayacaktır.

KAYNAKLAR

1. Alper, E., (1976), CO_2 ve Diğer Bazı Asit Gazların Alkali ve Amin Çözeltilerinde Soğurulması., Kimya Mühendisliği., 9., p.p. 31
2. Alper, E., (1981), "Mass Transfer with Chemical Reaction in Multiphase Systems", NATO ADVANCED INSTITUTE, August, İzmir
3. ASHRAE, Handbook of Fundamentals, (1981), ASHRAE Inc., Atlanta, U.S.A
4. Astarita, G., (1961), " CO_2 Absorption in Aqueous Monoethanolamine Solutions", Chem.Eng. Sci., Vol.16, p.p. 202 -207
5. Astarita, G., Marucci, G. ve Giola, F., (1964), "The Influence of Carbonization Ratio and Total Amine Concentration on CO_2 Absorption in Aqueous MEA Solutions.", Chem. Eng. Sci., 19, p.p. 95-103
6. Astarita, G., (1967), Mass Transfer with Chemical Reaction , Elsevier Publishing Co. Amsterdam.
7. Bennett, A. ve Goodridge, F., (1970), "Hydrodynamic and Mass Transfer Studies in Packed Absorption Columns: Part I. Axial liquid dispersion", Trans. Instn. Chem. Eng., Vol.48, p.p. T.232 - T240
8. Blauwhoff, P.M.M., Versteeg, G.F. ve Van Swaaij, W.P.M., (1984), " A Study on the Reaction Between CO_2 and Alkanolamines in Aqueous Solutions." Chem. Eng. Sci., 39(2), p.p. 207-225

9. Brian, P.L.T., Hurley, J.F. ve Hasseltine, E.H., (1961), "Penetrasyon Theory for Gas Absorption Accompanied by a Second Order Chemical Reaction", A.I.Ch.E. Journal. Vol. 7, No 2, p.p. 226-231
10. Brian, P.L.T. ve Beaverstock, M.C., (1965), "Gas Absorption Accompanied by a Two Step Chemical Reaction", Chem.Eng. Sci., Vol. 20,, p.p. 47- 56
11. Brian, P.L.T., Vivian, J.E. ve Matiatos, D.C., (1967), "Interfacial Turbulence During the Absorption in to Monoethanolamine", A.I.Ch.E. J., Vol.13, No.1, p.p. 28 - 36
12. Carberry, J.J. ve Varma, A., (1987), Chemical Reaction and Reactor Engineering., Marcell Dekker, p.p. 585-592
13. Charpentier, J. C., (1982), "What's New in Absorption with Chemical Reaction", Trans. I. Chem E., Vol. 60
14. Clarke, J.K.A., (1964), "Kinetics of Absorption of CO₂ in Monoethanolamine Solutions at Short Contact Times", Chem.Eng. Sci., Vol. 3, No. 3, p.p. 239 - 244
15. Danckwerts, P.V. ve McNeil, K. M., (1967), "The Absorption of CO₂ into Aqueous Amine Solutions and the Effects of Catalysis", Trans. Instn. Chem. Engrs., Vol.45, p.p. T.32-T.48
16. Danckwerts, P.V., (1970), Gas Liquid Reactions, McGraw-Hill Book Co. Inc., London
17. DeCoursey, W.J., (1974), "Absorption with Chemical Reaction : Development of a New Relation for the Danckwerts Model ", Chem. Eng. Sci., Vol. 29 , p.p. 1867-1872



18. DeCoursey, W.J., (1982), " Enhancement Factors for Gas Absorption with Chemical Reaction ", Chem. Eng. Sci. Vol.37,No.10, p.p. 1483-1489
19. Emmert, R.E. ve Pigford, R.L., (1958), "Gas Absorption Accompanied by Chemical Reaction: A Study of the Absorption of CO₂ in Aqueous Solutions of Monoethanolamin" A.I.Ch.E. Journal, vol.8, No. 2, p.p. 171-175
20. Escobillana, G.P., Saez, J.A., Perez - Correa, J.R.ve Neuburg , H .J., (1991), " Behaviour of Absorption / Stripping Columns for the CO₂ - MEA Systems ; Modelling and Experiments", The. Can. Journal. of Chem. Engng. , Vol. 69 , p.p. 969-977
21. Farina, D.S., (1970), "Mass Transfer with Second Order Reaction. Numerical solution", Chem. Eng. Sci. Vol.25, p.p. 744-747
22. Gelbe, H., (1968), "A New Correlation for Liquid Holdup in Packed Beds", Chem. Eng. Sci. Vol.23, p.p. 1401-1403
23. Kohl , A.L. ve Riesenfeld , F.C., (1974), Gas Purification , 2nd. Ed. Gulf Publishing ,Company, New York
24. Kibarar, E., (1982), Absorbsiyonlu Soğutma Sistemlerinden Genel Bir Modelin Çıkartılması ve Güneş Enerjisinden İstifade İmkanlarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü (yayımlanmamış)
25. Macriss, R.A., (1976), " Selecting Refrigerant-Absorbent Fluid Systems for Solar Energy Utilization". ASHRAE Transactions, Vol. 82



26. Pery, R.H. ve Green, D., (1984), Perry's Chemical Engineer Handbook, McGraw-Hill Book Comp., Singapore. Chap. 3
27. Porter, K.E., (1969), " Between the Effect of Different Flow Patterns on Diffusion with Chemical Reaction Near an Interface ", Chem. Eng. Sci., Vol. 24 , p.p. 695-704
28. Porter, K. E. ve Roberts, D., (1969), "Similarities Between the Effect of Different Flow Patterns on Diffusion with Chemical Reaction Near an Interface". Chem. Eng. Sci. 24, p.p. 695
29. Puranik, S.S. ve Wogelpohl, A., 1974, " Effective Interfacial Area In Irrigated Packed Column." , Chem. Eng. Sci., 29, p.p. 510-517
30. Renz, M. ve Steimle, F., (1982), " Comparison of Thermodynamic Properties of Working Fluids for Absorption Systems ." Proceeding of Meeting ,Solar Energy for Refrigeration and Air Conditioning p.p. 67 ,12-14 Marc.
31. Sada, E., Kumazawa, H. ve Butt, M. A., (1976), "Chemical Absorption Kinetics Over a Wide Range of Contact Time: Absorption of CO₂ into Aqueous Solutions of Monoethanolamine", A.I.Ch.E. J., Vol.22, No.1, p.p. 196 - 198
32. Stolk, A.L., (1980), " New Possibilities for Absorption with Refrigeration Machines for Energy Saving ". International Journal of Refrigeration, Vol.3, No.2
33. Sawistowski, H. ve Smith, W., (1963), Mass Transfer Process Calculations., John Wiley Chap.1

34. Theodore, A ., (1993), " Geleceğin Soğutkanları : Gerçekler ve Yanlış İnançlar."Termoklima Kataloğu p.p. 141
35. Thomas, W.J. ve Furzer, I.A., (1962), "Diffusion Measurements in Liquids by the Gouy method.", Chem. Eng. Sci., 17, p.p. 115-120
36. Thomas, W.J., (1966), " The Absorption of CO₂ in Aqueous Monoethanolamin in a Laminer Jet.", A.I.Ch. E. J., Vol. 12, No 6 p.p. 1051-1057
37. Versteeg, G. F. ve van Swaaij, V. P. M., (1988), "Solubility and Diffusivity of Acid Gases (CO₂, N₂O) in Aqueous Alkonolamine Solutions", J. Chem. Eng. Data., 33, p.p. 29-34

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	15.01. 1965	
Doğum yeri	Maçka	
Lise	1980 -1983	İst. Yeni Levent Lisesi
Lisans	1983 -1988	Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Müh. Böl.
Yüksek Lisans	1988 -1990	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Ens. Kimya Müh. Böl.
Doktora	1990	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Ens. Kimya Müh. Böl.
Çalıştığı kurumlar	1989 - 1997	YTÜ. Kimya. Müh. Böl. Araştırma Görevlisi