

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ENERJİ TASARRUFU AMACIYLA
BİR KİMYASAL ISI POMPASI UYGULAMASI**

Kimya Müh. Semih KAÇAR

FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Esen BOLAT

İSTANBUL, 2005

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTMA LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	vii
ÖNSÖZ.....	viii
ÖZET	ix
ABSTRACT	x
1 GİRİŞ.....	1
2 ISI POMPASI	2
2.1 Mekanik Isı Pompası	3
2.1.1 Isı Kaynaklarına Göre Mekanik Isı Pompaları	4
2.1.2 Mekanik Isı Pompası Sistemleri	6
2.1.3 Mekanik Isı Pompası Çeşitleri.....	8
2.1.4 Mekanik Isı Pompalarının Karşılaştırılması	16
2.2 Kimyasal Isı Pompası	16
2.2.1 Kimyasal Isı Pomplarının Tanımı ve Çalışma Prensipleri.....	17
2.2.2 Kimyasal Isı Pompası Sistemleri	20
2.2.3 Kimyasal Isı Pompasında Performans Tanımı	24
2.2.4 Katalizörler	27
3 KİMYASAL ISI POMPASI İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR	30
4 KİMYASAL ISI POMPASI HESAPLAMALARI	49
4.1 Buharlaşma Gizli Isısının (ΔH_v) Hesabı	49
4.1.1 Normal Kaynama Noktasında Buharlaşma Gizli Isısı (ΔH_{vb}) Hesabı.....	49
4.1.2. Buharlaşma Gizli Isısının (ΔH_v) Sıcaklıkla Değişimi	52
4.2 Gazlarda Isı Kapasitesi' nin Sıcaklıkla Değişimi.....	54
4.3 Sıvılarda Isı Kapasitesi' nin Sıcaklıkla Değişimi.....	54
4.4 Buhar Basıncı' nin Sıcaklıkla Değişimi	55
4.5 Reaksiyon Isısı Değişimi' nin (ΔH) Sıcaklıkla İlişkisi	56
4.6 Gibbs Serbest Enerji Değişimi' nin (ΔG) Sıcaklıkla İlişkisi.....	57
4.7 Denge Sabiti' nin Hesaplanması	57
4.8 Denge Bileşimi' nin Hesaplanması	57

5	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	59
6	SONUÇLAR.....	78
	KAYNAKLAR.....	79
	ÖZGEÇMİŞ.....	83

SİMGE LİSTESİ

ΔH_{rh}	Hidrojenasyon reaksiyonu entalpi değişimi (J / mol)
ΔH_{rd}	Dehidrojenasyon reaksiyonu entalpi değişimi (J / mol)
ΔH_v	Buharlaşma gizli ısısı (J / mol)
ΔH_{vb}	Kaynama noktasında buharlaşma gizli ısısı (J / mol)
ΔH_{vAC}	Asetonun buharlaşma gizli ısısı (J / mol)
ΔH_{vIPA}	2-propanol' ün buharlaşma gizli ısısı (J / mol)
$\Delta H_{f, sıvı}$	Sıvı fazda oluşum entalpisi (J / mol)
$\Delta H_{f, 298}$	Oda sıcaklığında oluşum entalpisi (J / mol)
ΔH_o	İntegral katsayısı (J / mol)
ΔH°_T	T sıcaklığında standart entalpi değişimi (J / mol)
R	İdeal gaz sabiti (J / mol K)
P	Basınç (atm)
P_c	Kritik basınç (atm)
S	Entropi (J / K)
T_c	Kritik sıcaklık (K)
T_{br}	Kaynama noktasındaki indirgenmiş sıcaklık (birimsiz)
T_L	Enerjinin geri kazanıldığı (düşük) sıcaklık (K)
T_H	Yüksek sıcaklık (K)
T_C	Yoğuşturucunun çalışma sıcaklığı (K)
x	Sıvı fazda mol fraksiyonu (birimsiz)
y	Gaz fazında mol fraksiyonu (birimsiz)
D	Destilasyon kolonu çapı (m)
r_H	Reaksiyon hızı (mol / h)
h	Ekzotermik reaktör girişinde aseton:hidrojen mol oranı
η	verim (birimsiz)
η_E	Entalpi verimi (birimsiz)
η_{max}	Maksimum verim (birimsiz)
ζ	Etkinlik (birimsiz)
ΔT	Sıcaklık farkı (K)
Q	Isı (Joule)
Q_C	Yoğuşturucudan ortama verilen ısı (Joule)
Q_H	Ekzotermik reaktörde salınan ısı (Joule)
Q_L	Endotermik reaktörde geri kazanılan ısı (Joule)
W	İş (Joule)
W_k	Kompresör işi (Joule)
T	Mutlak sıcaklık (K)
T_r	İndirgenmiş sıcaklık (birimsiz)
R_H	Ekzotermik reaksiyonun gerçekleştiği reaktör
R_L	Endotermik reaksiyonun gerçekleştiği reaktör

KISALTMA LİSTESİ

COP	Performans katsayısı
COP _{ideal}	COP' un maksimum teorik değeri
PF	Performans faktörü

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	Isı pompası.....	2
Şekil 2.2	Toprak kaynaklı ısı pompası (ısıtma çevrimi).....	5
Şekil 2.3	Buhar sıkıştırırmalı ısı pompası.....	9
Şekil 2.4	Gaz soğutkan kullanılması durumunda soğutma çevrimi	11
Şekil 2.5	Buhar sıkıştırırmalı ısı pompası.....	12
Şekil 2.6	Adsorpsiyon ısı pompası	14
Şekil 2.7	Adsorpsiyon ısı pompası Clapeyron diyagramı	14
Şekil 2.8	Kimyasal ısı pompası sistemi	18
Şekil 2.9	CaO / Ca(OH) ₂ dehidrasyon / hidrasyon çevrimi.....	22
Şekil 3.1	Maksimum entalpi verimi	33
Şekil 3.2	T _H = 433 K (o), T _H = 453 K (□), T _H = 473 K (●) ve T _H = 493 K (■) için atık ısı geri kazanım sıcaklığı ve COP arasındaki ilişki	34
Şekil 3.3	Maksimum COP değerleri ile T _H sıcaklığı arasındaki ilişki	35
Şekil 3.4	Ekserjik verim ile T _H sıcaklığı arasındaki ilişki	35
Şekil 3.5	T _H = 433 K (o), T _H = 453 K (□), T _H = 473 K (●) ve T _H = 493 K (■) için atık ısı kazanım sıcaklığı ve kolon raf sayısı (N) arasındaki ilişki.....	36
Şekil 3.6	T _H = 433 K (o), T _H = 453 K (□), T _H = 473 K (●) ve T _H = 493 K (■) için atık ısı kazanım sıcaklığı ve kolon çapı (D) arasındaki ilişki	37
Şekil 3.7	Toplam raf sayısının aseton geri kazanımına etkisi	37
Şekil 3.8	Destilasyon kolonundaki sıcaklık profili.....	39
Şekil 3.9	Geri besleme oranına bağlı olarak verim değişimi.....	40
Şekil 3.10	Aseton geri kazanımına geri besleme oranının etkisi.....	41
Şekil 3.11	Kaynama ve geri besleme şartlarında aseton miktarının fonksiyonu olarak reaksiyon hızı [Ru / C katalizör (ağ. % 5) 1 g, dış ısıtma 100 °C] o süspansiyon durumu ve o sıvı filmi durumu	46
Şekil 3.12	Kaynama ve geri besleme şartlarında reaksiyon hızı [Ru / C katalizör (ağ. % 5) 1 g, dış ısıtma 100° C] o süspansiyon durumu ve o sıvı filmi durumu	46
Şekil 3.13	Kaynama ve geri besleme şartlarında aseton içeriğinin fonksiyonu olarak hidrojen oluşum hızı [Ru- Pt / C katalizör (ağ. % 5) 1 g, karıştırmasız, çözelti 5 cm ³ , dış ısıtma 100° C] o ağ. % 5 ve o ağ. % 33	48
Şekil 5.1	T _L - x _{1H} arasındaki ilişki (T _H = 448 K, P = 1 atm).....	69
Şekil 5.2	T _L - verim arasındaki ilişki (T _H = 448 K, P = 1 atm)	69
Şekil 5.3	T _L - etkinlik arasındaki ilişki (T _H = 448 K, P = 1 atm)	69
Şekil 5.4	T _L - x _{1H} arasındaki ilişki (T _H = 448 K, P = 2 atm)	71
Şekil 5.5	T _L - verim arasındaki ilişki (T _H = 448 K, P = 2 atm)	71
Şekil 5.6	T _L - etkinlik arasındaki ilişki (T _H = 448 K, P = 2 atm)	71
Şekil 5.7	T _L - x _{1H} arasındaki ilişki (T _H = 448 K, P = 3 atm)	73
Şekil 5.8	T _L - verim arasındaki ilişki (T _H = 448 K, P = 3 atm)	73
Şekil 5.9	T _L - etkinlik arasındaki ilişki (T _H = 448 K, P = 3 atm)	73
Şekil 5.10	T _L - x _{1H} arasındaki ilişki (T _H = 448 K, P = 4 atm)	75
Şekil 5.11	T _L - verim arasındaki ilişki (T _H = 448 K, P = 4 atm)	75
Şekil 5.12	T _L - etkinlik arasındaki ilişki (T _H = 448 K, P = 4 atm)	75
Şekil 5.13	T _L - x _{1H} arasındaki ilişki (T _H = 448 K, P = 5 atm)	77
Şekil 5.14	T _L - verim arasındaki ilişki (T _H = 448 K, P = 5 atm)	77
Şekil 5.15	T _L - etkinlik arasındaki ilişki (T _H = 448 K, P = 5 atm)	77

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1	Kimyasal ısı pompalarının sınıflandırılması.....	21
Çizelge 2.2	Dört farklı ısı dönüştürücünün performansı	26
Çizelge 3.1	2-propanolün kaynama ve geri besleme şartlarında dehidrojenasyonu için süspanse metal katalizörler.....	44
Çizelge 3.2	2-propanolün kaynama ve geri besleme şartlarında dehidrojenasyonunda süspansiyon ve sıvı filmi arasındaki fark	44
Çizelge 3.3	2-propanolün kaynama ve geri besleme şartlarında dehidrojenasyonu.....	45
Çizelge 4.1	ΔH_{vb} ' nin Hesaplanan ve Deneysel Değerleri' nin Karşılaştırması	52
Çizelge 4.2	ΔH_v ' nin korelasyonu için Fish ve Lielmezs' in önerdiği sabitler.....	53
Çizelge 5.1	n-hekzan ve 1-hekzene ait fiziksel büyüklükler	59
Çizelge 5.2	Bileşiklerin normal kaynama noktasındaki buharlaşma gizli ısıları	60
Çizelge 5.3	Bileşiklerin buharlaşma gizli ısılarının sıcaklıkla değişimi	60
Çizelge 5.4	n-hekzan için Missenard tarafından önerilen grup katkıları	61
Çizelge 5.5	1-hekzen için Rowlinson-Bondi yönteminde kullanılan w ve C_p° değerleri.....	61
Çizelge 5.6	Missenard grup katkı ve Rowlinson-Bondi yöntemleriyle elde edilen C_{pL} değerleri.....	62
Çizelge 5.7	Gazların ısı kapasitesinin hesabında kullanılan sabitler.....	63
Çizelge 5.8	n-hekzan / 1-hekzen çiftine ait oluşum entalpisi ve buharlaşma gizli ısıları değerleri	64
Çizelge 5.9	n-hekzan ve 1-hekzen için $T=298\text{ K}$ 'deki ΔG_f° değerleri.....	65
Çizelge 5.10	Sıcaklığın fonksiyonu olarak dehidrojenasyon reaksiyonunun ΔG° değeri ve denge sabiti.....	66
Çizelge 5.11	n-hekzan ve 1-hekzenin buhar basıncı sabitleri	67
Çizelge 5.12	Bileşiklerin buhar basınçları.....	67
Çizelge 5.13	Kimyasal ısı pompasının farklı T_L ve T_H sıcaklıklarındaki verim ve etkinlik değerleri ($P = 1\text{ atm.}$).....	68
Çizelge 5.14	Kimyasal ısı pompasının farklı T_L ve T_H sıcaklıklarındaki verim ve etkinlik değerleri ($P = 2\text{ atm.}$).....	70
Çizelge 5.15	Kimyasal ısı pompasının farklı T_L ve T_H sıcaklıklarındaki verim ve etkinlik değerleri ($P = 3\text{ atm.}$).....	72
Çizelge 5.16	Kimyasal ısı pompasının farklı T_L ve T_H sıcaklıklarındaki verim ve etkinlik değerleri ($P = 4\text{ atm.}$).....	74
Çizelge 5.17	Kimyasal ısı pompasının farklı T_L ve T_H sıcaklıklarındaki verim ve etkinlik değerleri ($P = 5\text{ atm.}$)	76

ÖNSÖZ

Mekanik ısı pompaları çeşitli endüstriyel uygulamalardan evlerimizdeki buzdolaplarına kadar pek çok yerde ve farklı şekillerde karşımıza çıkmaktadır. Ancak bu sistemlerin özellikle endüstriyel talepleri yeterince karşılayamaması, yeni teknoloji arayışlarına yol açmıştır. Son yıllarda tersinir kimyasal reaksiyonlardan yararlanan ve kimyasal ısı pompası olarak adlandırılan sistemler üzerine yapılan çalışmalar hız kazanmıştır. Bu çalışmada ısı pompaları hakkında genel bilgi verilmiş ve yeni nesil kimyasal ısı pompaları incelenmiştir.

Lisans ve yüksek lisans öğrenimim boyunca hiçbir zaman yardımını esirgemeyen, beni sabırla destekleyen ve yönlendiren değerli hocam Prof. Dr. Esen BOLAT' a teşekkürü borç bilirim.

Tezimi hazırlarken bana yardımcı olan Arş. Gör. Dr. İnci SALT' a ve Yrd. Doç. Dr. Fatma KARACA' ya teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca bana her zaman destek olan değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Nalan ADAŞOĞLU AKGÜN' e de çok teşekkür ederim.

Bu zorlu süreçte bana güvenen ve destek olan müdürüm Kim. Yük. Müh. R. Taner ÖZGÜN'e teşekkürü borç bilirim. Ayrıca Arş. Gör. Dr. Şule KAPKIN ve Arş. Gör. İzzet CANARSLAN' a büyük katkılarından ötürü çok teşekkür ederim.

Son olarak bu noktaya gelmemi sağlayan aileme ve her zaman yanımda olan dostlarıma, bana olan güven ve sonsuz destekleri için minnettarım.

ÖZET

Fosil yakıt kaynaklarının dengesiz bir şekilde dağılmış olması ve günden güne azalması yanı sıra fosil yakıt kullanımının neden olduğu çevre problemleri, bir yandan alternatif yenilenebilir enerji kaynağı arayışına yol açarken, diğer yandan enerjiden tasarruf edilmesi ve enerjinin verimli kullanılması konularını gündeme getirmiştir. Bu doğrultuda mekanik ısı pompalarından uzun zamandır yararlanılmaktadır.

Kimyasal ısı pompaları, pek çok endüstriyel proseste ihtiyaç duyulan enerjinin daha verimli kullanılmasını hedefleyen ve büyük potansiyel taşıyan yeni bir teknolojiyi temsil etmektedir. Kimyasal ısı pompaları, düşük sıcaklıktaki atık ısının sıcaklık kademesini artırmak için tersinir kimyasal reaksiyonlardan yararlanır. Bu amaçla inorganik ve organik çeşitli reaksiyonlar kullanılabilir.

Bu çalışmada n-hekzan / 1-hekzen / H₂ kimyasal ısı pompasına ait fizibilitenin ortaya koyulması amaçlanmıştır. Bu doğrultuda termodinamik veriler ve denge verileri temelinde sistemin teorik analizi yapılmış ve çevrimin ısı verim sınırları belirlenmiştir. En yüksek etkinlik değeri, P = 4 atm' de T_L = 389 K ve T_H = 448 K için 0,993 olarak elde edilmiştir. Bu değerlere karşılık gelen verim 0,694' tür.

Anahtar kelimeler: Kimyasal ısı pompası, n-hekzan / 1-hekzen / H₂ sistemi, kimyasal ısı pompası hesaplamaları, dehidrojenasyon katalizörleri

ABSTRACT

Besides a decrease in fossil fuel resources and uneven distribution of them, owing to the environmental problems resulted from use of fossil fuel, we have started to look into alternative renewable energy resources and think about how we will be able save and use energy efficiently. Thus, we have been using mechanical heat pump for a long time.

Chemical heat pumps, having a high potential which represents a new technology, aim to use the energy efficiently in many industrial processes. In order to increase the heat level of the waste heat under low temperature, chemical heat pump utilize reversible chemical reactions such as organic and inorganic reactions.

In this project, it is aimed to show the feasibility of n-hexane / 1-hexene / H_2 chemical heat pump. With this in mind, the theoretical analysis of system was made on the basis of the thermodynamics and equilibrium data and then the thermal efficiency limits of the cycle was indicated. The highest efficiency value at $P = 4$ atm was calculated for $T_L = 389$ K and $T_H = 448$ K as 0,993. According to these data, our efficiency value is 0,694.

Keywords : Chemical Heat Pump, n-hexane / 1-hexene / H_2 system, chemical heat pump calculations, dehydrogenation catalysts

1. GİRİŞ

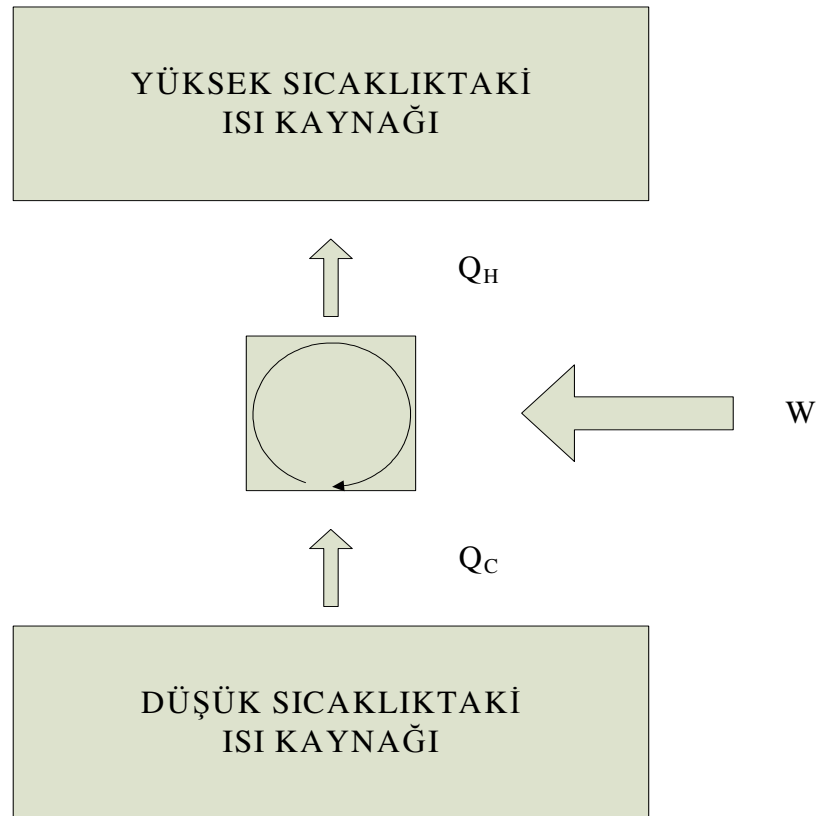
Enerji giderlerinin sınai maliyetlerin önemli bir kısmını oluşturması ve günümüzde kullanılan enerji kaynaklarının çevre sorunlarına yol açması, enerjinin verimli kullanılmasını şart koşturmaktadır. Endüstriyel prosesler sonucu düşük sıcaklıkta büyük miktardaki atık ısının çevreye verilmesi, önemli bir tasarruf olanağı sunmaktadır. Böylece, endüstriyel atık ısının geri kazanılmasıyla verimliliğin artırılması ve maliyetin azaltılması mümkündür. Bu amaçla mekanik ısı pompaları sanayide uzun bir süredir yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak, mekanik ısı pompalarıyla ulaşılan maksimum sıcaklıklar, endüstriyel uygulamalar için çoğunlukla yeterli olmamaktadır. Bunun yanında, yüksek işletme giderleri ve düşük kapasite gibi sorunlar, mekanik ısı pompalarına alternatif olacak yeni teknolojilerin geliştirilmesini zorunlu kılmıştır.

Son yıllarda, temelleri 1824 yılında Faraday tarafından atılan kimyasal ısı pompaları üzerinde durulmaktadır. Kimyasal ısı pompaları, düşük sıcaklıkta geri kazanılan enerjinin sıcaklık seviyesini yükseltmek amacıyla tersinir kimyasal reaksiyonlardan yararlanan sistemlerdir. İleri ve geri reaksiyonlar iki farklı sıcaklık kademesinde gerçekleşir. Düşük sıcaklıkta endotermik reaksiyonla alınan ısı, ekzotermik geri reaksiyonla yüksek sıcaklıkta geri kazanılır. Böylece, ısının kalitesi artırılmış ve endüstriyel anlamda değer kazanmış olur. Çevrim tamamlandığında net reaksiyon yoktur. Herhangi bir kimyasal üretilmez ve tüketilmez. Kimyasal ısı pompası, yüksek ve geniş bir sıcaklık aralığında çalışma, yüksek kapasitede ısı depolama olanağı ve daha az ısı kaybı gibi avantajlar sunmaktadır. Ayrıca, elektrik enerjisi ihtiyaçları çok azdır. Kimyasal proseslerin kullanıldığı tesislerde, buharlaşma ve yoğuşma gibi büyük entalpi değişikliği eşliğinde gerçekleşen işlemlerde kimyasal ısı pompaları verimli bir şekilde kullanılabilir. Kimyasal ısı pompaları ile ilgili çalışmalar son yıllarda büyük ivme kazanmıştır (Kıncay vd., 2001).

2. ISI POMPASI

Isı pompası ısıyı, doğal akışının tersine, soğuk ısı kaynağından sıcak ısı kaynağına aktaran bir sistemdir (Yamankaradeniz, 1983). Termodinamik kanunlar gereği böyle bir işlem için sisteme dışarıdan bir iş yapılması gerekir (Şekil 2.1). Çıkış noktasının, Lord Kelvin'in 1850'li yıllarda yaptığı çalışmalar olduğu düşünülse de, benzer makineler üzerine yürütülen çalışmalar 1800'lü yılların başına kadar uzanmaktadır. Ticari anlamda ilk soğutma makinesi 1851 yılında Amerika'da John Gorrie tarafından üretilmiş ve patenti alınmıştır. Isı pompası kavramını ise ilk olarak bir Fransız subayı olan Sadi Carnot geliştirmiştir.

1950'li yıllarda özellikle Amerika ve İngiltere'de küçük boyutlarda başlayan üretim, kalitenin belirli bir düzeyin üzerine çıkamaması sonucu sekteye uğramış ve 1960'lı yıllarda büyük oranda gerilemiştir. Ancak 1970'lerdeki enerji krizi sonrası ısı pompası konusu tekrar gündeme gelmiştir.



Şekil 2.1 Isı pompası (Ataman, 1991)

Enerjinin verimli kullanılmasının önemi anlaşıldıkça ısı pompalarına olan ilgi de artmış, yeni sistemler tasarlanarak geniş çapta kullanılmaya başlanmıştır. Isı pompaları hem ısıtma, hem de soğutma amaçlı kullanılabilir. Aşağıda ısı pompalarının bazı önemli kullanım alanları ve uygulamaları verilmiştir (Kent, 1988).

- Buzdolapları
- Klimalar
- Kullanım Suyunun Isıtılması
- Havuzların Isıtılması
- Seraların Isıtılması
- Buz Eldesi
- Kurutma

2.1 Mekanik Isı Pompası

Isı makineleri ısıyı sıcak ısı kaynağından alarak, soğuk ısı kaynağına verirler. Sistem bileşenleri aynı olmakla birlikte, ısı pompaları, ısı makinelerinin tersi prensibe göre çalışırlar. Bu fark ısıнын akış yönünden kaynaklanmaktadır.

Çift etkili ısı pompaları ihtiyaç duyulduğunda soğutma makinesi olarak da kullanılabilir. Isı pompası ile soğutma makinesi, aynı prensibe göre çalışır; aralarındaki tek fark kullanım amacıdır. Isı pompasında amaç ısıtma iken, soğutma makinesinde amaç düşük sıcaklıktaki ısı kaynağını soğutmaktır. Pratikte, soğutma makineleri tasarım şartlarına daha yakın çalışırlar. Isı pompalarında şartlar geniş bir aralıkta dalgalanır ve bu nedenle kontrolleri daha önemlidir (Ataman, 1991). Pek çok ısı pompası çeşidi olsa da hepsi aynı termodinamik esaslara göre çalışır. Sistemin vazgeçilmez bileşenleri buharlaştırıcı ve yoğuşturucudur. Ayrıca, tüm ısı pompası çeşitlerinde iş yapan bir akışkan ve bu akışkanın dolaştığı kapalı bir sistem vardır. Soğutma makinelerinde bu akışkan soğutucu akışkan olarak adlandırılır (Öztürk ve Kılıç, 1993). Sıcak ısı kaynağından ısı alarak buharlaşan akışkan, yoğuşturucuda gizli ısını vererek yoğuşur ve ortamı ısıtır. Buharlaştırıcıya dönen akışkan bu sefer ortamdan ısı çekerek buharlaşır ve ortamı soğutur. Böylece çevrim devam eder.

2.1.1 Isı Kaynaklarına Göre Mekanik Isı Pompaları

Isı pompalarında en çok kullanılan ısı kaynakları, hava, su ve topraktır. Isı kaynaklarına göre ısı pompaları klasik olarak aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir.

- **Hava Kaynaklı Isı Pompası**

Havanın her yerde ve bol miktarda bulunması, hava kaynaklı ısı pompasının en büyük avantajıdır. Bunun yanında, hava kaynaklı ısı pompaları uygun boyutlara ve düşük kurulum ve işletme maliyetine sahiptir. Ancak bu sistemlerin iki önemli dezavantajı vardır: hava sıcaklığının değişkenliği ve ısı aktarımını engelleyerek verimi düşüren buzlanma (Ataman, 1991).

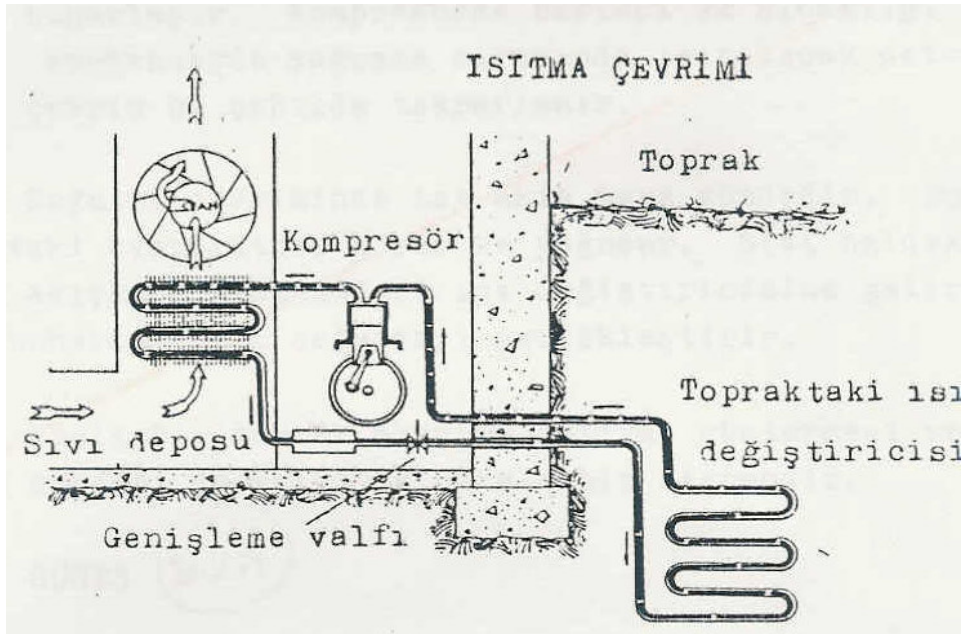
- **Su Kaynaklı Isı Pompası**

Sudan ısı aktarımının daha fazla olması önemli bir avantajdır. Isı pompalarında ısı kaynağı olarak yeraltı (kuyu suyu) ve yerüstü suları (göl, nehir vb.) veya şebeke suyu kullanılabilir. Kuyu suları 45-150 m arası derinliklerden ve coğrafi şartlara bağlı olarak 10-16 °C arasında bir sıcaklıkta elde edilebilir. Yeraltı sularının sıcaklıkları mevsimsel olarak büyük bir değişim göstermez. Yerüstü sularında ise sıcaklık değişimi daha fazla olmakla beraber, hava ile karşılaştırıldığında değişimin az olduğu görülür. Ülkemizin iklimsel şartları göz önüne alındığında yeraltı sularının miktar ve sıcaklıkları önemli bir avantaj oluşturur. Ancak, sıcaklığı düştüğü için suyun tekrar kullanılamaması ve debisinin yüksek olmasının gerekmesi, bu sistem için önemli sorunlardır. Ayrıca, korozyon gibi problemlere neden olmamak için kullanılan suyun mineral içeriği de önemlidir. Isı kaynağı olarak yeraltı suyunun kullanımı, belirli bir kapasitenin altında ekonomik değildir (Ataman, 1991).

- **Toprak Kaynaklı Isı Pompası**

Toprak kaynaklı ısı pompası, toprak altında yatay veya dikey olarak yerleştirilen borular vasıtasıyla topraktaki ısıdan faydalanan bir sistemdir. Maliyeti diğer

sistemlere oranla yüksektir. Yüksek maliyeti düşürmek amacıyla genellikle soğutucu akışkan olarak salamura kullanılır. Sistem hem ısıtma hem de soğutma amaçlı kullanılabilir. Isıtma çevriminde soğutucu akışkan topraktan ısı çekerek buharlaşır (Şekil 2.2). Kompresörde basınç ve sıcaklığı yükseldikten sonra yoğuşturucuda yoğunlaşarak ortamı ısıtır. Soğutma çevrimi aynı bileşenleri içerir ancak ısıtma sisteminin tersi yönde çalışır (Kent, 1988).



Şekil 2.2 Toprak kaynaklı ısı pompası (ısıtma çevrimi) (Kent, 1988)

Sistem tasarımını etkileyen toprağın bileşimi, yoğunluğu, nem miktarı ve boruları gömme derinliği gibi pek çok parametre vardır. Isı pompası da çalıştıkça toprağın özelliklerine etki eder: topraktan akışkana ısı aktarımı oldukça, bu bölgedeki toprak sıcaklığı ve dolayısıyla salamuranın buharlaştırıcıya giriş sıcaklığı düşer. Bu ise sistemin verimini etkiler. Toprak ısını güneşten alır. Bu nedenle toprağın ısısı zamanla değişim gösterir. Ancak hava ile karşılaştırıldığında toprağın sıcaklığı daha uygun, değişimi daha azdır (Ataman, 1991). Sistem, toprak ısısı tamamen tükenmeyecek şekilde tasarlanmalıdır. Bu nedenle, özellikle soğuk bölgelerde geniş alanlara ihtiyaç duyulur (Kent, 1988).

- **Güneş Kaynaklı Isı Pompası**

Güneş enerjisinden yararlanma çalışmaları son yıllarda büyük hız kazanmıştır. Bu doğrultuda ısı pompalarında ısı kaynağı olarak güneş enerjisinden yararlanma imkanı doğmuştur. Diğer kaynaklara oranla daha yüksek sıcaklıklarda ısı sağlaması sistemin verimi açısından büyük avantajdır. Ancak güneş sürekli bir ısı kaynağı olmadığından hibrit sistemler şeklinde veya destek birimlerle birlikte kullanılması uygundur. Ancak soğutma amaçlı kullanılamazlar. Diğer tüm ısı kaynakları ise çift yönlü olarak kullanılabilirler (Kent, 1988).

2.1.2 Mekanik Isı Pompası Sistemleri

Bir ısı pompası sistemi, ilki ısı kaynağını, ikincisi ise ısıнын terk edildiği ortamı, yani ısı kuyusunu ifade eden ikili sisteme göre adlandırılır. Örneğin sistem, ısı kaynağı hava ve ısı kuyusu su ise hava- su, ısı kuyusu hava ise hava- hava ısı pompası olarak adlandırılır (Yamankaradeniz, 1983).

- **Hava - Hava Tipi Isı Pompası**

Düşük sıcaklıklarda dahi ısı bulunur. Ancak, ısıнын pratik değeri olabilmesi için 10 °C ve üzerinde olması gerekir. Hava sıcaklığı zaman içinde büyük dalgalanmalar gösterebilmekte, bu da sistemi olumsuz yönde etkilemektedir. Hava- hava tipi ısı pompası dış havadaki ısıyı alarak belirli bir ortamı ısıtır. Bu sistem küçük alanlarda kullanışlıdır. Ancak bu yöntemle sıcak su elde edilemez. Sistem ters yönde de kullanılabilir (Tezel, 2003).

- **Hava - Su Tipi Isı Pompası**

Isı pompalarına olan ilginin artmasıyla birlikte, farklı sistemler üzerine çalışmalar yapılmış ve kullanım suyunun ısıtılması fikri doğmuştur. Bu çalışmalar ilk kez 1960' lı yılların başında Amerika' da yapılmış, ancak zaten düşük olan enerji fiyatları nedeniyle pek ilgi görmemiştir. Ancak fiyatlarda görülen artış, bu tip ısı pompalarına

olan ilgiyi artırmış ve bu alandaki çalışmalar da hız kazanmıştır. Bu sistemler özellikle yüzme havuzu gibi ortamların ısıtılması için sıkça kullanılır (Tezel, 2003).

- **Su - Hava Tipi Isı Pompası**

Isı pompası sistemlerinde ısı kaynağının sıcaklığındaki dalgalanma sistem tasarımında çok önemlidir. Bu dalgalanma en az yeraltı sularında görülür. Uygun kaynakların bulunduğu bölgelerde hem optimum sıcaklıkları, hem de minimum dalgalanmaları nedeniyle bu sistemler tercih edilir. Bu kaynaklardan yararlanmak için sıvı- hava ısı pompası sistemleri geliştirilmiştir. Bu sistemlerin tasarım kuralları hava-hava sistemleri ile aynıdır (Tezel, 2003).

- **Su - Su Tipi Isı Pompası**

Isının sıvılar vasıtasıyla ekonomik olarak taşınabilmesi, bu sistemlerin önemini artırmaktadır. Isı kaynağı olarak, tuzsuz yeraltı suları, işletmelerin atık suları ve kanalizasyon sistemleri bile kullanılabilir. Tuzlu deniz suyu için de tasarlanan sistemler vardır. Bu tip ısı pompaları kullanım alanına göre üç sınıfa ayrılabilir: evler, işletmeler ve marinalar (Tezel, 2003).

Isı pompalarında ısının aktarımı için “iş yapan akışkan” olarak adlandırılan sıvı veya gaz akışkanlar kullanılır. Bu maddeler sıvı ve gaz faz arasında sürekli hal değiştirerek ısı alıp vermek yoluyla ısının aktarımını sağlayan kimyasal maddelerdir. Bunlar organik veya inorganik karakterde olabilirler. Soğutma makinelerinde kullanılan iş yapan akışkanlara “soğutucu akışkan” da denir. Isı pompalarında kullanılan akışkanlarda aranan temel özellikler şunlardır (Kent, 1988):

- Yüksek buharlaşma gizli ısısı
- Korozyon olmama
- Zehirli olmama
- Kolay alev almama
- Tüm sıcaklıklarda kararlılık
- Kimyasal reaksiyon vermeme
- Düşük maliyet

- Düşük yoğunlaşma basıncı

- **Toprak - Su Isı Pompası**

Toprak kaynaklı ısı pompası, genellikle içinde antifrizli su dolaşan ve toprağa gömülmüş olan borulardan oluşan bir kapalı devreye sahiptir. Suyun boruda hareketi için sirkülasyon pompasından faydalanılır. Bu sistemde borular toprağa iki şekilde yerleştirilebilir. Boruların toprağa yatay olarak yerleştirildiği sistemlerde derinlik 1-2 m kadardır. Bu sistemler, dış havanın sıcaklığındaki değişikliklerden kısmen etkilenebilmektedir (Küçükçalı, 2003). Boruların toprağa dikey yerleştirildiği sistemlerde ise derinlik 15-200 m arasında değişebilir (Doğan, 2003). Bu derinliklerde toprak sıcaklığı yıl boyunca sabittir. Bu nedenle kapasite değişimi fazla değildir. Bu sistemler yüksek verimlerine karşılık pahalıdır. Ayrıca kurulumları ciddi bir mühendislik çalışması gerektirir ve zordur (Küçükçalı, 2003).

2.1.3 Mekanik Isı Pompası Çeşitleri

Çeşitli ısı pompası sistemleri mevcuttur (Ataman, 1991; Yamankaradeniz, 1983). En çok kullanılan mekanik ısı pompası çeşitleri aşağıda sıralanmış ve açıklanmıştır.

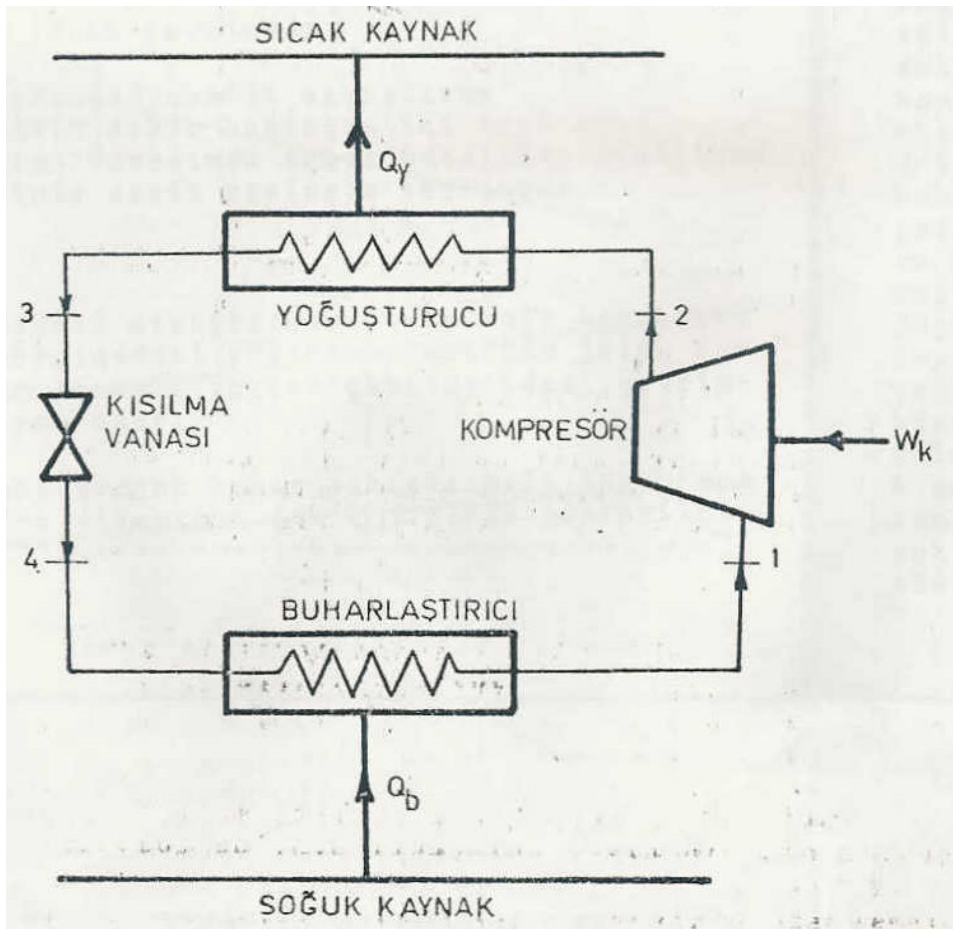
- Carnot ısı pompası
- Buhar sıkıştırırmalı ısı pompası
- Adsorpsiyon ısı pompası
- Absorpsiyon ısı pompası

Düşük sıcaklıktaki ısı kaynakları uygun bir ısı pompası ile birleştirilerek daha yüksek sıcaklıkta ısı elde edilebilir. Bu işlem elektrik harcanarak (buhar sıkıştırırmalı çevrim) veya ısı yoldan (buhar absorpsiyon veya katı- gaz sorpsiyon ısı pompaları) yapılabilir (Wongsuwan vd, 2001).

- **Carnot Isı Pompası**

Klasik Carnot çevrimi buhar sıkıştırırmalı bir çevrimdir. Buhar sıkıştırırmalı soğutma çevrimleri pratikte en çok kullanılan çevrimlerdir. Bu çevrimde iş yapan akışkan önce

adyabatik olarak sıkıştırılır, ardından izotermal olarak yoğuşarak sıvı hale geçer. Basıncın adyabatik prosesle düşürülmesinden sonra son aşamada izotermal buharlaşma gerçekleşir (Stoecker ve Jones, 1982). Sistem, Şekil 2.3’ te gösterilmiştir. Carnot çevrimi iki sıcaklık kademesi arasında maksimum verime sahip ideal bir çevrimdir. Bunun nedeni çevrimin termodinamik olarak tersinir dört adımdan oluşmasıdır. Böylece gerçek bir çevrimin üzerinde bir verim elde edilir. Carnot soğutma çevrimi, Carnot ısı makinesinin tersi prensiple çalışır ve düşük sıcaklıktaki



Şekil 2.3 Buhar sıkıştırımlı ısı pompası (Yamankaradeniz, 1983)

ısıyı, sisteme dışarıdan bir iş yapılmasıyla yüksek sıcaklık kademesine aktarır. Çevrimin esas amacı olan soğutma 4-1 adımıyla gerçekleşir. Bunun dışındaki adımlar ısıyı yüksek sıcaklık kademesinde atılması ve çevrimin devamı içindir.

Carnot ideal bir çevrim olduğundan uygulamada hiçbir zaman bu verime ulaşamaz. Carnot çevriminin bu kadar önemli olmasının nedeni, karşılaştırma için bir standart oluşturması ve maksimum etkinlik elde edebilmek için korunması gereken sıcaklıklara ait bir rehber olmasıdır.

Soğutma çevriminin performansı, performans katsayısı (COP) ile belirlenir. COP şu şekilde ifade edilir:

$$\text{COP} = \text{Faydalı soğutma} / \text{net iş} \quad (2.1)$$

Bu iki ifade aynı birime sahiptir ve bunun sonucu olarak COP birimsizdir. T- S diyagramı üzerinden COP tekrar yazılırsa aşağıdaki sonuca ulaşılır:

$$\text{COP} = \text{soğutma} / \text{net iş} = T_1(S_1-S_4) / (T_2-T_1)(S_1-S_4) = T_1 / (T_2-T_1) \quad (2.2)$$

Özetle, Carnot çevriminde iki sıcaklık kademesi arasındaki verim yalnızca bu iki sıcaklığa bağlıdır. Aynı sıcaklık kademeleri arasında çalışan tüm tersinir çevrimlerin verimleri birbirine eşittir. Yüksek bir COP elde etmek için T_1 yüksek ve T_2 düşük tutulmalıdır. Ayrıca, eşitlikten de görüldüğü gibi T_1 ' in COP üzerindeki etkisi T_2 ' den daha fazladır.

Soğutucu akışkan olarak kullanılan pek çok kimyasal mevcuttur. Bunlara örnek olarak amonyak, kükürt dioksit, karbon dioksit, freon serisi, metil klorür ve etil klorür gösterilebilir. Her akışkanın, belirli kurallar çerçevesinde belirlenen bir tanımlayıcı numarası vardır. Örneğin freon serisine ait bir akışkan F_{xyz} şeklinde ifade edilir. Burada x, moleküldeki karbon atomu sayısının bir eksiğini, y, hidrojen atomu sayısının bir fazlasını ve z de flor atomlarının sayısını ifade eder. Bu kural monoklorodiflorometan (CHF_2Cl) için uygulandığında,

$$x = 1 - 1 = 0$$

$$y = 1 + 1 = 2$$

$$z = 2$$

olduğu görülür. Elde edilen değer sıfır ise yazılmaz. Buna göre bu akışkana ait tanımlayıcı sayı F22 olacaktır (Kent, 1988).

Carnot ısı pompası, soğutma çevrimiyle aynı ekipmanı kullanmakla beraber ısıtma amacıyla çalışır ve soğuk kaynaktan ısıyı alarak sıcak kaynağa aktarır. Carnot ısı

pompasının performansını ifade etmek için “performans faktörü” (PF) ifadesi kullanılır. Performans faktörü şu şekilde tanımlanır:

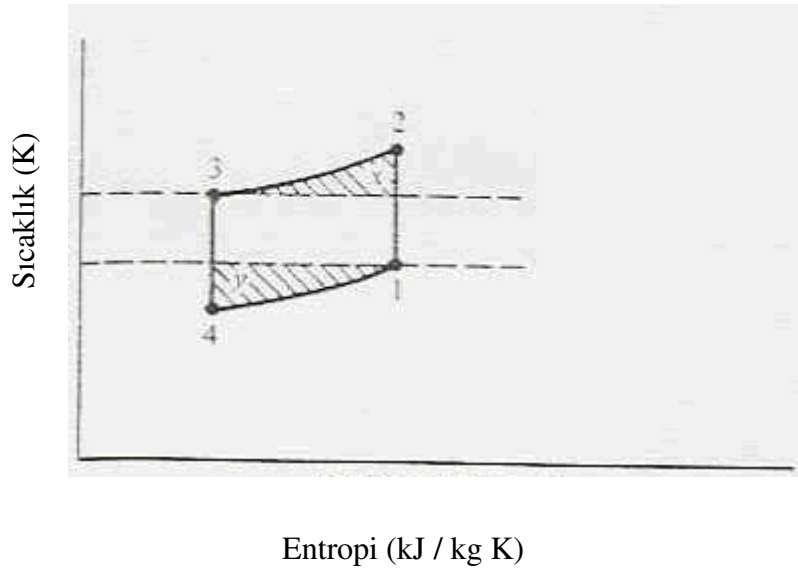
$$PF = \text{çevrimden atılan ısı} / \text{gerekli iş} \quad (2.3)$$

Bu eşitlik sıcaklık cinsinden ifade edilecek olursa aşağıdaki eşitlikler elde edilir:

$$PF = T_2(S_1 - S_4) / (T_2 - T_1)(S_1 - S_4) = T_2 / T_2 - T_1 \quad (2.4)$$

$$PF = [T_2 / (T_2 - T_1)] - [(T_2 - T_1) / (T_2 - T_1)] + 1 = COP + 1 \quad (2.5)$$

Performans faktörü 1 ile sonsuz arasında değişir. En yüksek verime sahip olması nedeniyle, Carnot çevriminin gerçek sistemlere uygulanmasına, en azından T-S diyagramlarındaki dörtgen şeklinin korunmasına çalışılmıştır. Böyle bir diyagramın anlamı, tüm ısının tek sıcaklıkta alınması ve salınmasıdır. Çevrimde bir gaz (örneğin hava) kullanılması durumunda, T-S diyagramı dörtgen şeklini kaybeder ve aşağıdaki şekli alır (Stoecker ve Jones, 1982).

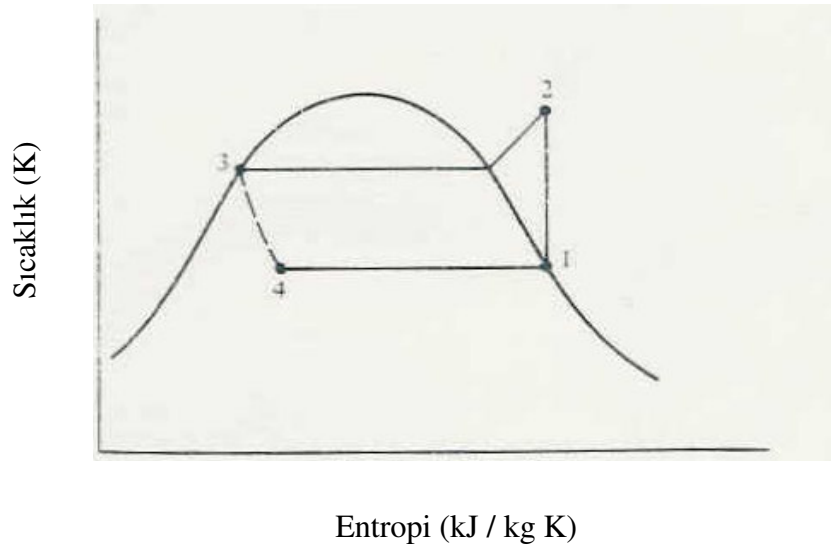


Şekil 2.4 Gaz soğutkan kullanılması durumunda soğutma çevrimi (Stoecker ve Jones, 1982)

- **Buhar Sıkıştırma Isı Pompası**

Isı pompasına ilişkin çevrime ait diyagram Şekil 2.5' te verilmiştir. Bu çevrimin adımları şöyle sıralanabilir:

- 1-2 Doygun buhardan yoğuşturucu basıncına adyabatik ve tersinir sıkıştırma
- 2-3 Sabit basınçta tersinir ısı atımı
- 3-4 Doygun sıvıdan evaporatör basıncına sabit entalpide tersinmez genişleme
- 4-1 Doygun buhar oluşturan sabit basınçta tersinir ısı alımı



Şekil 2.5 Buhar sıkıştırma ısı pompası (Stoecker ve Jones, 1982)

Buhar sıkıştırma sistemlerinde yaygın olarak kullanılan tüm soğutkanlar benzer özelliklere sahip olmakla beraber, sayısal değer olarak çeşitlilik gösterirler. Soğutkan özelliklerini göstermek için en sık başvuru grafik basınç- entalpi diyagramıdır. Ancak diğer termodinamik çalışmalarda sıcaklık-entropi, basınç-hacim veya entalpi-entropi diyagramları daha uygun olabilir (Stoecker ve Jones, 1982).

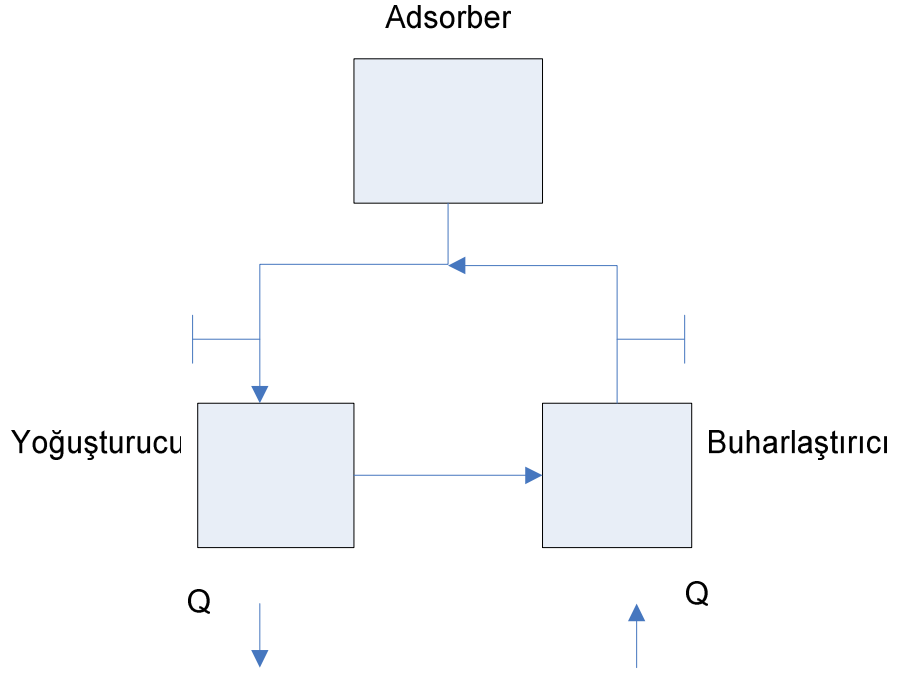
- **Adsorpsiyon Isı Pompası**

Diğer ısı pompalarından sonra geliştirilmiş olan adsorpsiyon ısı pompası, bir adsorban-adsorbat çifti yardımıyla ısının adsorpsiyonu prensibine göre çalışır. Bu

sistemde en çok dikkat edilmesi gereken konu, doğru adsorban-adsorbat çiftinin ve çalışma şartlarının bulunmasıdır. Adsorpsiyon ısı pompalarında günümüze kadar zeolit / su, zeolit / metanol, CaCl_2 / NH_3 , CaCl_2 / metanol, silikajel / su, silikajel / SO_2 , alktif karbon / metanol, aktif karbon / etanol, zeolit / R11- R12- R22- R114 ve aktif karbon / R11- R12- R22- R114 gibi çalışma çiftleri kullanılmıştır. Bu çiftlerden hangisinin kullanılacağı, ısı pompasının kullanım amacı ile birlikte maddelerin adsorpsiyon ısıları, adsorpsiyon kapasiteleri, adsorbatın gizli ısısı, kolay temin edilmeleri ve işlem sırasında bozunmamaları gibi özelliklerine bağlıdır. Son dönemde florokarbon soğutkanların ozon tabakasına zarar verdikleri anlaşılmıştır. Atmosferdeki florokarbon miktarının % 50'sinin soğutma makinelerinde kullanılan soğutkanlardan kaynaklandığı ve aynı soğutkanların sera etkisindeki payının % 33 olduğu bulunmuştur (Tatlier, 1996). İmzalanan Montreal Protokolü gereği soğutma endüstrisinde sıklıkla kullanılan R11, R12 ve R21 gibi halojenli florokarbonların kullanımı yasaklanmıştır. Adsorpsiyon ısı pompaları hem ısıtma, hem de soğutma amaçlı kullanılabilir. Aynı zamanda yenilenebilir enerji kaynaklarından da yararlanmak mümkündür.

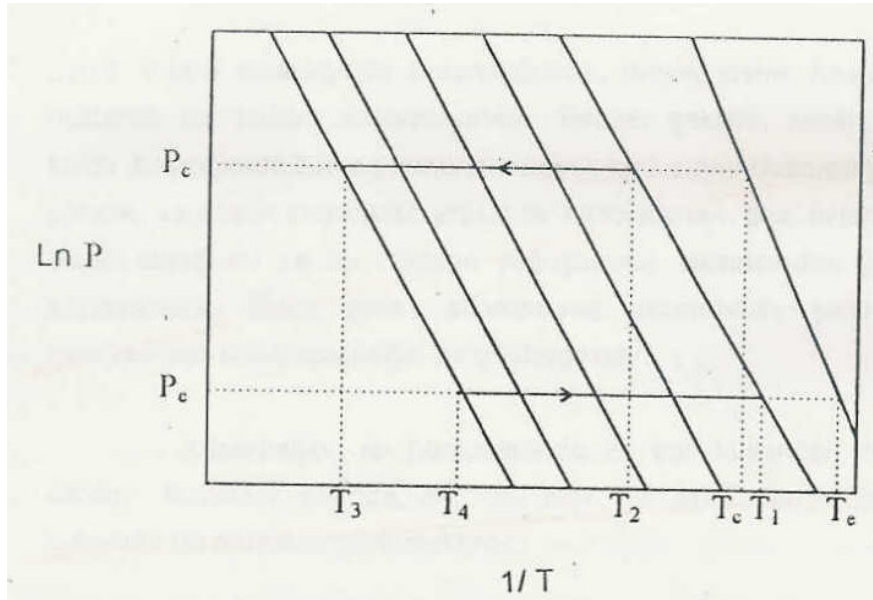
Sistem başlıca üç kısımdan oluşur. Bunlar yoğuşturucu, buharlaştırıcı ve adsorberdir. Adsorban her zaman adsorber içinde bulunurken, adsorbat dolaşım halindedir. İlk olarak adsorban, adsorbat ile doyurulur. Ardından ısı kaynağı ile ısıtılarak sıcaklık artırılır. Adsorber basıncı, yoğuşturucu basıncına ulaştığında aradaki vana açılarak yoğuşturucuya geçiş sağlanır. Maksimum sıcaklık elde edilene kadar işlem sürer. Desorpsiyon tamamlanınca adsorbanın soğuması beklenir. Adsorber basıncı, buharlaştırıcının basıncına ulaştığında ise vana açılır ve buharlaştırıcıdaki adsorbatın buharlaşarak tekrar adsorban üzerinde tutulması sağlanır. Adsorbatın dolaşımı, birimler arasındaki basınç farkı ile sağlanır. Adsorpsiyon ve desorpsiyon sırasında basınç ihmal edilir düzeyde değişir. Sisteme ait akış diyagramı Şekil 2.6' daki gibidir.

T_1 - T_2 süreci, izosterik ısıtma sürecidir ve bu aşamada herhangi bir kütle değişimi görülmez. Daha sonra sabit P_c basıncında sıcaklık T_2 'den T_3 'e çıkarılır. Bu esnada adsorbat kısmen adsorbandan ayrılır ve yoğuşur (desorpsiyon). Ardından sistem T_3 'ten T_4 'e kadar soğutulur ve basıncı P_e ' ye düşer. Son adımda aynı basınçta T_4 'ten T_1 sıcaklığına soğutulur. Burada adsorbat tekrar adsorban üzerinde toplanır (adsorpsiyon) (Tatlier, 1996).



Şekil 2.6 Adsorpsiyon ısı pompası (Tatlier, 1996)

Clapeyron diyagramı (Şekil 2.7) üzerinde sistem dört kısımda incelenebilir.



Şekil 2.7 Adsorpsiyon ısı pompası Clapeyron diyagramı (Tatlier, 1996)

Adsorpsiyon ısı pompalarında zeolitlerden sıkça yararlanılmasının pek çok nedeni vardır. Bunun yanında suyun buharlaşma ısısının da diğer adsorbatlara oranla yüksek olması, zeolit-su ikilisini çok uygun bir çalışma çifti haline getirmektedir. Zeolitleri diğer adsorbanlardan değerli kılan en önemli özellik, kuşkusuz adsorpsiyon miktarının basınçtan hemen hemen bağımsız olmasıdır. Düşük basınçta bile doygunluğa ulaşırlar. Benzer şekilde yüksek kısmi basınçlarda yüksek desorpsiyon gösterirler. Bunun dışında pek çok adsorbatla kullanılabilirler ve adsorpsiyon miktarları birbirine yakındır. Isı pompalarında en çok kullanılan zeolit türleri 13X ve 4A' dır. Ayrıca 5A, 3A, NaY, çabazit, klinoptilolit, mordenit ve eriyonit kullanımı da mümkündür (Tatlıer, 1996).

• Absorpsiyon Isı Pompası

1950' li yıllarda çöldeki ve uzak diğer bölgelerdeki soğutma problemini çözmek amacıyla güneş kaynaklı absorpsiyon soğutma sistemleri önerilmiştir. Ucuz ve bol enerji bulunan o zamanlar böyle bir sistemin daha yüksek verime sahip elektrikli sıkıştırma makineleriyle rekabet edemeyeceği savunuluyordu. Bugünkü maliyetler ve arz durumu, güneş kaynaklı alternatiflerin önem kazanmasına neden olmuştur. Absorpsiyon sistemleri dışındaki en önemli ısı pompası çeşidi olan buhar sıkıştırmalı ısı pompaları genelde daha yüksek verime sahipken, güneş kaynaklı uygulamalara pek uygun değildir. Çünkü mekanik iş şeklinde enerji girdisine ihtiyaçları vardır. Absorpsiyon çevrimleri görece olarak düşük olan verimlerini, güneş enerjisinden yararlanarak telafi edebilir (Stanish ve Perlmutter, 1981).

Sistemin işleyişi şöyledir:

Kaynaktan alınan ısı, jeneratöre gelir ve akışkan buharını absorberden ayırır; buhar yoğunlaştırıcuda yoğunlaşır ve oluşan sıvı buharlaştırıcıya gelir (jeneratör ve yoğunlaştırıcı, absorber ve buharlaştırıcıya göre daha yüksek basınçta çalışır); akışkan buharlaştırıcıda düşük basınçta buharlaşır; bu buhar absorberde güçlü absorbanla birleşerek ısıyı salar; zayıf absorban jeneratöre pompalanarak çevrim tamamlanır. Bu şekilde, jeneratöre giren ısı değişmez ancak yoğunlaştırıcı ve absorber ısılarını ortama atar. Buharlaştırıcı düşük sıcaklıktaki ısıyı çevreden veya uygun diğer kaynaklardan

absorplar. Güneş enerjisinin kesikli doğası sürekli sistem ile uyuşmaz (Stanish ve Perlmutter, 1981).

Buhar absorpsiyon ısı pompalarında genellikle LiBr / H₂O veya H₂O / NH₃ çiftlerinden yararlanılır (Wongsuwan vd., 2001). İnorganik hidrat tuzları da, ısı pompası çevrimlerinde absorban olarak kullanılabilecek önemli adaylardır. Hidrat soğutma çevrimlerinin 0,6-0,7 arasındaki COP değerleri ile diğer sistemlere nazaran oldukça etkili oldukları bulunmuştur. Ortam ısıtma uygulamalarında katı-absorban çevrimleri, tipik sıvı-absorban çevrimlerine oranla hem toplam verim, hem de depolanan ısı yüzdesi bakımından üstün performans sergilemiştir (Stanish ve Perlmutter, 1981).

2.1.4 Mekanik Isı Pompalarının Karşılaştırılması

En çok kullanılan ısı pompası türleri, buhar sıkıştırırmalı ve adsorpsiyon ısı pompalarıdır. Her iki türün de çeşitli avantaj ve dezavantajları vardır, buhar sıkıştırırmalı ısı pompaları en çok kullanılan türdür. Ancak, yüksek verimleri ve sistemin basitliğine rağmen elektrik tüketimleri fazladır. Bunun yanında titreşim ve gürültü gibi dezavantajları da mevcuttur. Kullanılan akışkanın özellikleri de önemlidir. Önceki yıllarda kullanılan kloroflorokarbon akışkanlar, neden oldukları çevresel problemler nedeniyle terkedilmiştir. Adsorpsiyon ısı pompaları ise çevre dostudur ve güvenlidir. Titreşim ve benzeri sorunlara neden olmazlar. Ömrü uzundur ve elektrik tüketimi yoktur. Ancak verimin artırılması gerekir.

Buhar sıkıştırma ve buhar absorpsiyon sistemleri yaygın olarak kullanılsa da son yıllarda araştırmalar kimyasal ısı pompası üzerinde yoğunlaşmıştır (Wongsuwan vd, 2001).

2.2 Kimyasal Isı Pompası

Enerji tasarrufu ve enerji kaynaklarının etkin bir şekilde değerlendirilmesi amacıyla güneş enerjisi, jeotermal enerji ve endüstriyel atık ısıların kullanımı günden güne önem kazanan bir konudur. Özellikle sanayide büyük miktarda enerji, düşük

sıcaklıkta atık ısı olarak çevreye verilmektedir. Bu noktada büyük bir sıcaklık artışı elde etmek için mekanik bir sıkıştırmaya ihtiyaç duymayan kimyasal ısı pompalarının önemli bir rol oynaması beklenmektedir (Wongsuwan vd, 2001). Bu ısının geri kazanılması amacıyla mekanik ısı pompaları kullanılmaktadır, ancak mevcut sistemler pek çok sanayi kolunda ihtiyaç duyulan sıcaklık seviyelerine çıkamamaktadır (Gandia ve Montes, 1992). Kimyasal ısı pompaları çoğu endüstriyel proseste ihtiyaç duyulan enerjinin verimli kullanılmasını hedefleyen yeni bir teknolojiyi temsil etmekte ve büyük potansiyel taşımaktadır (Clark, 1982). Kimyasal proseslerin kullanıldığı tesislerde buharlaşma ve yoğuşma gibi işlemler büyük entalpi değişikliği eşliğinde gerçekleşir ve bu sistemlerde kimyasal ısı pompaları verimli bir şekilde kullanılabilir (Kim vd., 1992). Yine de temel kimyasal ısı pompası çevrimine ait COP değeri, sıcaklık geçişleri sırasında harcanan hissedilir ısıdan dolayı sınırlanmış olabilir. Termokimyasal maddeler kullanılarak ve yeni sistemler veya reaktörler tasarlayarak sistem geliştirilebilir ve boyutları küçültülebilir. Kimyasal ısı pompası ve ilgili sistemlerin bugünkü uygulamaları, soğutma, ısı üretimi, kombine ısı / soğuk üretimi, ısı kaynağının sıcaklığının yükseltilmesi, ısı enerjisi depolama ve güneş kollektörlerinin ısıtma / soğutma amaçlı kullanımı için entegrasyonu gibi sınıflara ayrılabilir (Wongsuwan vd, 2001).

Bir kimyasal ısı pompası, temelde farklı sıcaklıklarda yürüyen iki farklı kimyasal reaksiyondan oluşan bir tersinir kimyasal reaksiyon sistemidir (monovaryant prosesler). En belirgin özelliği herhangi bir toplam reaksiyonun olmayışıdır. Bu reaksiyon zinciri, hiçbir kimyasal üretilmeden veya harcanmadan ısı enerjisinin kalitesinin artırılmasını sağlar. Kimyasal ısı pompalarının özellikle güneş / jeotermal gibi yenilenebilir ısı kaynaklarından ve fabrikalardaki atık ısılardan faydalanabilmesi büyük ilgi uyandırmıştır (Saito, 1995). Alışılmış buhar sıkıştırmalı ısı pompalarıyla karşılaştırıldığında düşük işletme maliyetine ve kısa geri dönüş süresine sahiptirler (Clark, 1982).

2.2.1 Kimyasal Isı Pompalarının Tanımı ve Çalışma Prensibi

Kimyasal ısı pompaları, ısı enerjisinin sıcaklık seviyesini yükseltmek için tersinir kimyasal reaksiyonlar kullanan sistemlerdir. Bu kimyasallar ısının absorpsiyonu veya

salınmasında önemli bir rol oynar. Enerjiyi termokimyasal olarak depolamanın getirdiği yüksek depolama kapasitesi, reaktan ve ürünlerin uzun süreli depolanabilmesi, ısı kayıplarının azaltılması gibi avantajlar kimyasal ısı pompalarını, ısının kalitesinin artırılması yanında depolama için de iyi bir seçenek olarak karşımıza çıkarmaktadır. Düşük sıcaklıktaki ısı kaynakları, endüstriyel atık ısılar olabileceği gibi güneş kolektörleri vasıtasıyla yararlanılan güneş enerjisi gibi yenilenebilir kaynaklar da olabilir (Wongsuwan vd., 2001).

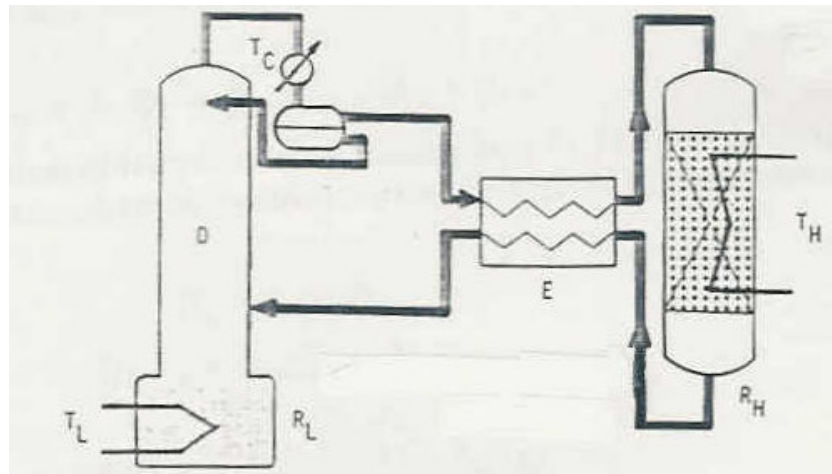
Kimyasal ısı pompasında gerçekleşen tersinir reaksiyon genel olarak şöyle ifade edilebilir (Wongsuwan vd., 2001):



İleri ve geri reaksiyonlar iki farklı sıcaklık kademesinde gerçekleşir ve ısının sıcaklık seviyesi ve dolayısıyla kalitesi artırılmış olur (Wongsuwan vd., 2001).

Bir kimyasal ısı pompası sistemi (Şekil 2.8) aşağıdaki üç kısımdan oluşmaktadır (Saito, 1995):

- Düşük sıcaklıkta (T_L) endotermik ve katalitik reaksiyonun yer aldığı reaktör (R_L)
- Ürünlerin ve reaktanların ayrıldığı cihaz (D)
- Ürünlerin yüksek bir sıcaklıkta (T_H) ekzotermik geri reaksiyonunun yer aldığı reaktör (R_H)



Şekil 2.8 Kimyasal ısı pompası sistemi (Saito vd., 1987)

Kimyasal ısı pompaları iki genel kademe üzerinden çalışır. İlki adsorpsiyon / sentez / üretim, diğeri ise desorpsiyon / rejenerasyon / bozunmadır. Sentez soğuk üretim kademesidir ve bunu bozunmanın gerçekleştiği rejenerasyon kademesi izler. Bu işlemler sistem tasarımına bağlı olarak, aynı veya farklı reaktörlerde gerçekleştirilebilir.

Düşük sıcaklıktaki ısı endotermik reaksiyonun gerçekleştiği reaktörde alınır, yüksek sıcaklıktaki ısı ise ekzotermik reaktörde salınır. Çalışma çiftlerinin özelliklerine bağlı olarak, sistem katı-gaz ve sıvı-gaz olarak sınıflandırılabilir. Örneğin 2-propanol / aseton sistemi sıvı-gaz türü bir sistemdir. Katı-gaz ısı pompaları temelde reaktör(ler) (veya adsorber), yoğunlaştırıcı ve buharlaştırıcıdan oluşur. Sıvı-gaz sistemleri ise en az iki reaktörden (endotermik ve ekzotermik) meydana gelir. Bunun yanında yoğunlaştırıcı, ayırma ünitesi ve ısı değiştirici gibi farklı bileşenlere de ihtiyaç vardır (Mooksuwan ve Kumar, 2000). Rektifikasyon kolonundaki ayırma işi bu ısı pompasının sürücü kuvvetidir. Sürücü rektifikasyon enerjisi düşük sıcaklıktaki ısı enerjisi olduğundan, ısı pompası, ısının kalitesini atık ısının kendisinden yararlanarak yükseltir (Taneda vd., 1995).

Basit katı-gaz kimyasal ısı pompası sürekli üretim için uygun değildir ve iki kademe temeline dayanır. Diğer taraftan sıvı-gaz sistemi sürekli operasyona daha yatkındır. Reaktanlar ve ürünler sürekli olarak beslenebilir ve uzaklaştırılabilir. Reaksiyon ayrıca, reaktanların bir katalizör yatağından geçirilmesi suretiyle de yürütülebilir. Üretim ve rejenerasyon farklı reaktörlerde gerçekleştirilebilir.

Kimyasal ısı pompası ihtiyaç duyulan çıktıya göre iki farklı şekilde çalıştırılabilir: ısı pompası (düşük sıcaklıkta soğuk ve orta sıcaklıkta ısı üretimi) ve ısı dönüştürücü (orta sıcaklıkta ısı temini ve yüksek sıcaklıkta ısı kullanımı) (Wongsuwan vd., 2001). Isı pompası çeşitleri arasında kimyasal ısı pompaları, ısının depolanması ve kalitesinin artırılması için giderek önem kazanan bir alternatif olarak görülmektedir. Isının kimyasal maddelerde depolanmasıyla, çevreyle olan sıcaklık farklarından kaynaklanan ısı kayıplarının önüne geçilmiş olur (Mooksuwan ve Kumar, 2000).

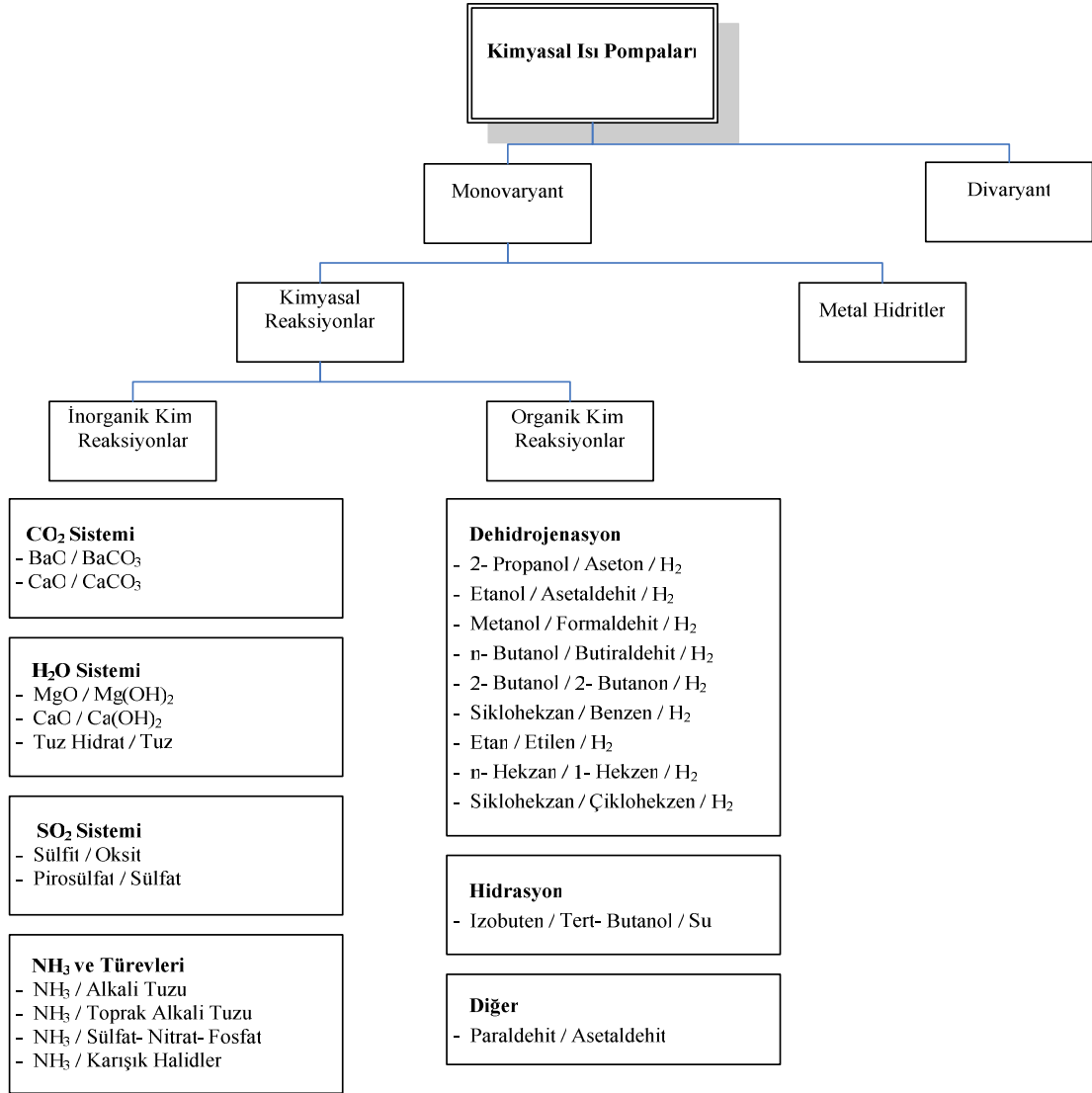
2.2.2 Kimyasal Isı Pompası Sistemleri

Yalnızca bir hal değişkeninin tanımlanması yeterli olan (örneğin basınç) sistemler monovaryant, sıcaklık ve basınç gibi iki hal değişkeninin tanımlanmasını gerektiren sistemler divaryant sistem olarak adlandırılır (Wongsuwan vd., 2001) (Çizelge 2.1). Kimyasal ısı pompalarında çeşitli kimyasal reaksiyon sistemleri kullanılabilir. Örneğin karbon dioksit sistemi, su sistemi, kükürt dioksit sistemi, amonyak sistemi ve hidrojen sistemi çalışma çifti olarak kullanılabilir (Wongsuwan vd., 2001).

Kimyasal ısı pompalarında kullanılan katı bileşenler, adsorbanlar (zeolit ve aktif karbon), metal hidritler (gözenekli metalik Ni ve Cu) ve kimyasal reaksiyona giren bileşikler (alkali, toprak alkali halidler, sülfatlar, nitratlar ve fosfatlar) olarak sınıflanabilirler. Farklı bir sınıflandırma, organik ve inorganik maddeler temelinde yapılabilir. Organik reaksiyon temeline dayanan kimyasal ısı pompaları, sıvı-sıvı ve gaz-sıvı reaksiyonlar nedeniyle yüksek enerji yoğunluğu ve sürekli çevrim avantajına sahiptir. Ürün gaz genelde yoğunlaştırılarak sıvı halde depolanır (amonyaklı tuzlar), veya yoğunlaştırılır ve adsorplanır (zeolit) ya da absorplanır (metal hidrit) (Mooksuwan ve Kumar, 2000).

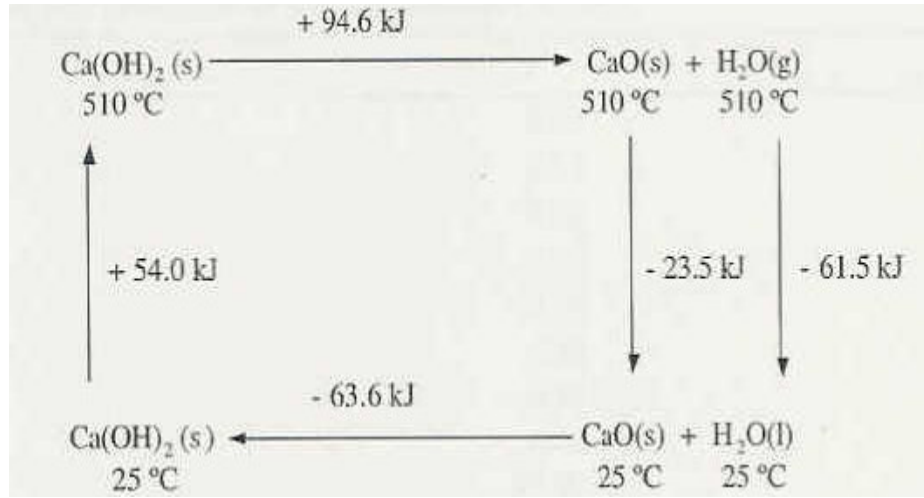
Absorpsiyon / adsorpsiyon sistemlerinde kullanılan çalışma çiftleri, mekanik veya kimyasal özelliklerini değiştirmeden ısı tutan veya üreten maddelerdir. Çalışma çiftlerinde yüksek depolama kapasitesi, çalışma şartları içinde (sıcaklık ve basınç aralığı) ısı kararlılık, yüksek ısıl iletkenlik, yüksek iç ısı iletim katsayısı, nakil kolaylığı, küçük özgül hacim, korozif ve zehirli olmama, düşük viskozite ve yüzey gerilimi gibi özellikler aranır. Lebrun ve Neveu (Wongsuwan vd., 2001), uygun çalışma çiftinin tespitinde şu kriterlerin gözönüne alınmasını önermiştir: ekonomik kriterler (çalışma çiftlerinin kendi maliyeti veya ekipman maliyeti), performans kriterleri (sıcaklık artışı, spesifik güç üretimi, çalışma çiftinin kütlesi), performans ve maliyet kriterleri (birim kütle başına spesifik güç ve birim kütle veya alan başına sıcaklık artışı). Neveu ve Castaing (Wongsuwan vd., 2001), çalışma çiftinin seçiminde makinenin karakteristiklerinin, hedef sıcaklığın bir fonksiyonu olarak anlaşılması gerektiğini bildirmiştir.

Çizelge 2.1 Kimyasal ısı pompalarının sınıflandırılması



Çalışma çiftlerinin çok çeşitli özellikleri, geniş bir sıcaklık aralığında farklı proseslerin tasarlanmasına ve geliştirilmesine neden olmuştur. Kimyasal reaksiyon sistemi geniş bir düşük sıcaklık aralığında (-40 °C / -10 °C) kullanılabilir. Daha dar bir aralıkta (-20 °C / -10 °C) adsorpsiyon sistemleri de kullanılabilir. Metal hidritler ise (-30 °C / 0 °C) aralığında kullanıma uygundur. Farklı tiplerdeki reaktörlerin ısı ve kütle aktarım özellikleri de sistemin performansını etkileyen önemli parametrelerdir. Isı aktarım özelliklerini geliştirmek için kullanılan materyalin tür ve özellikleri değiştirilirken, yeni karıştırma ve kurulum teknikleri uygulanırken ve malzemelerden farklı kombinasyonlar oluşturulurken, kütle aktarım sınırlamaları gözönünde bulundurulmalıdır (Wongsuwan vd., 2001).

Isıl enerjinin etkili kullanımı için yüksek verime sahip ısı depolama sistemleri ile ilgili araştırma ve geliştirme faaliyetleri büyük önem taşımaktadır (Azpiazu vd., 2003). Alternatif bir depolama yöntemi, ihtiyaç durumunda geri reaksiyon ile ısıyı veren kimyasal reaksiyonlardır (Wentworth vd, 1981). Günümüze dek pek çok sistem üzerinde çalışılmıştır. Bunlardan birisi de Şekil 2.9’ daki Ca(OH)_2 / CaO reaksiyonunu kullanan ısı depolama çevrimidir (Azpiazu vd., 2003).



Şekil 2.9 $\text{CaO} / \text{Ca(OH)}_2$ dehidrasyon / hidrasyon çevrimi (Azpiazu vd., 2003)

Toz halindeki CaCO_3 'ün gözeneklerinin kaybolmasıyla yüzey alanı reaksiyon boyunca azalır ve bunun sonucu olarak tersinirlik azalır. Ancak CaCO_3 tozunun tanecik büyüklüğü ayarlanarak ilgili reaksiyon hemen hemen tersinir olarak yürütülebilir. 30 saat dekompozisyon ve 24 saat geri reaksiyon için 621°C ' de önemli bir düşüş görülmeden % 93 oranında dönüşüm elde edilmiştir (CO_2 ile reaksiyona giren CaO) (Azpiazu vd., 2003). Bu materyalin 22 Wh/ lb enerji depolama kapasitesi vardır.

Prensipte kimyasal reaksiyonlar, hissedilir ısının depolanmasına göre daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmalıdır. Çünkü kimyasal bağların koparılması için rotasyon ve titreşim enerjilerinden daha yüksek enerjiye ihtiyaç duyulur. Kimyasal ısı pompası prensipte buhar sıkıştırılmalı soğutma cihazlarından önce gözde olan absorpsiyon soğutma makinelerine benzer. Burada vurgu, ısıtma ve soğutmaya

nazaran depolamadadır. Bu yeni yaklaşım yeni teknolojiler gerektirir. Kimyasal ısı pompalarında kullanılan pek çok metal kompleksi katı olduğundan, gaz-katı reaksiyonları ısı ve kütle aktarımında ilave problemler yaratır. Katı komplekslerin inert solventlerdeki süspansiyonları, ısı ve kütle aktarımını oldukça geliştirir ve reaksiyonun hızını artırır.

2-propanol / aseton / hidrojen dehidrojenasyon / hidrojenasyon sistemi, üzerinde en çok çalışılan ve en iyi bilinen sistemdir. 2-propanolün sıvı fazda dehidrojenasyonu, sıvı fazın kaynama noktasında kimyasal dengeye yakın ilerler ve reaksiyon hızı, üretilen hidrojen ve aseton tarafından güçlü bir şekilde engellenir. Bu nedenle reaksiyonun devamını sağlamak amacıyla ürünler sıvı reaksiyon karışımından buharlaştırma yoluyla sürekli uzaklaştırılmalıdır. Reaksiyon ve buharlaşma eşzamanlı gerçekleştiği için reaktöre alınan ısı enerjisinin yalnızca bir kısmı, geri reaksiyonla daha yüksek bir sıcaklıkta geri kazanılabilen kimyasal enerjiye dönüştürülür. Reaksiyonun sıcaklık seviyesi, reaksiyon basıncındaki denge şartları ile belirlenmiştir. Kararlı halde sıvı aseton ve 2-propanol karışımından hidrojen ve aseton buharı üretmek için gereken ısı miktarı aşağıdaki eşitlikle hesaplanabilir:

$$Q = \Delta H_{rd} + \Delta H_{vAC} + (y_{IPA} / 1 - y_{IPA}) \Delta H_{vIPA} \quad (2.7)$$

Bu eşitlikte ΔH_{rd} dehidrojenasyon reaksiyonunun entalpi değişimi, ΔH_{vAC} asetonun buharlaşma ısısı, ΔH_{vIPA} 2-propanol'ün kontrol edilemeyen buharlaşması için ihtiyaç duyulan ek ısı, y_{IPA} ise 2-propanolün buhar fazındaki mol fraksiyonudur. Absorbe edilen atık Q_L ısısının toplam miktarı, reaksiyon ısısını ve buharlaşan maddelerin gizli ısılarını içerir. Alkolün istenmeyen buharlaşma ısısının büyüklüğü, sıvı reaksiyon karışımının bileşimi ve sıvı-buhar dengesine bağlı olan buharın 2-propanol içeriği ($y_{IPA} / 1 - y_{IPA}$) tarafından belirlenir. $y_{IPA} = 0$ hipotetik sınırı için (2.7) eşitliğinin son terimi sıfıra eşit olur ve ısı ihtiyacı reaksiyon ısısı ve asetonun buharlaşma ısısına indirgenir. $y_{IPA} = 1$ için tüm kararlı prosesin enerji ihtiyacı sonsuz olacaktır (Gandia ve Montes, 1992).

Isıyı verimli bir şekilde kimyasal enerjiye dönüştürmek için sıvı reaksiyon karışımında yüksek bir aseton konsantrasyonuna ihtiyaç vardır. Ancak, aseton içeriği artırıldığında pek çok çamur tipi katalizör üzerinde dehidrojenasyon hızı süratle

düşer. Bunun için reaktörün çalışması düşük aseton konsantrasyonlarıyla sınırlandırılmıştır (Gastauer ve Kameyama, 1995).

Kimyasal ısı pompası fikri aynı zamanda kendi termodinamik sınırlamalarına sahiptir. Endotermik tepkime yüksek sıcaklıklar isterken, ekzotermik reaksiyon da düşük sıcaklıkları sever. Alışılmış ısı pompaları bu sınırlamaları aşmak amacıyla destilasyon kolonlarından yararlanır. Endotermik reaktörle destilasyon kolonu birleştirilip tek bir birim gibi kullanılabilir. Reaktif destilasyon olarak adlandırılabilir bu sistem artırılan ayırma verimi nedeniyle reaksiyon dengesini kaydıran önemli bir yöntemdir. Destilasyon kolonunda sıvı faz dehidrojenasyonu ve ayırma işlemi eş zamanlı olarak gerçekleştirilir. Ekzotermik reaktörden atılan ısıyı geri kazanmak için sisteme bir ısı değiştirici yerleştirilmiştir (Mooksuwan ve Kumar, 2000).

2-propanol / aseton / hidrojen sisteminde kolonun alt kısmı alkol yönünden zengindir ve hızlı bir reaksiyon verir. Kolonun üst kısmı esas olarak asetonu fraksiyonlayarak 2-propanolden ayırır. Rektifikasyon ve reaksiyonun kombinasyonu ayırmanın etkinliğini artırır. Yine de kademe sayısının artmasıyla daha yüksek verim elde edilecektir (Gastauer ve Kameyama, 1995).

Endotermik reaksiyonu pek çok parametre etkiler. Bunlar aşağıdaki gibi sıralanabilir (Mooksuwan ve Kumar, 2000):

- Reaksiyon sıcaklığı
- Katalizörün türü ve miktarı
- Reaksiyon karışımındaki ürün konsantrasyonu
- Reaktör tipi
- Karıştırılmalı reaktör ise karıştırma hızı

Isı ne kadar yüksek bir sıcaklıkta salınırsa atık ısının geri kazanılması açısından sistem o kadar değerli hale gelir. Yine de sıcaklıktaki yükselme denge dönüşümünü azaltır (Gandia ve Montes, 1992).

2.2.3 Kimyasal Isı Pompasında Performans Tanımı

Kimyasal ısı pompası performansını, gerçek geliştirme sıcaklığı, özgül güç üretimi, COP ve ekserjik verim gibi parametrelerle ifade etmek mümkündür. Gerçek

geliştirme sıcaklığı, düşük sıcaklıktan yüksek sıcaklığa çıkarken elde edilen sıcaklık artışını ifade eder. Özgül güç üretimi, üretilen veya absorplanan ısı miktarının, çalışma maddesinin miktarına oranıdır (Wongsuwan vd., 2001).

Kimyasal ısı pompasının performansını tanımlayan temel enerji dönüşüm parametreleri aşağıdaki şekilde sıralanabilir (Gandia ve Montes, 1992).

- Performans Katsayısı (Coefficient of Performance, COP)

Sisteme sağlanan ısı enerjisinin bir kısmı geliştirilirken, bir kısmı da kısmi yoğunlaştırucuda çevre sıcaklığında sistemden uzaklaştırılır (Q_C). Böylece absorplanan Q_L ısının salınan Q_H ısına oranı, ısı pompasının veriminin kestiriminde anahtar parametre rolü oynar (Gastauer ve Kameyama, 1995). Performans katsayısı, yüksek sıcaklıkta açığa çıkan Q_H ısının, düşük sıcaklıkta geri kazanılan Q_L ısına oranı olarak tanımlanır:

$$COP = Q_H / Q_L = (Q_L - Q_C) / Q_L = 1 - (Q_C / Q_L) \quad (2.8)$$

COP, daima 1' den küçüktür. Bu ısı pompalarının genel karakteristiğidir. COP' un üst sınır değeri olan COP_{ideal} , ısının ve entropinin korunumu kanunlarıyla sınırlanmıştır. Aşağıdaki şekilde ifade edilir (Gandia ve Montes, 1992):

$$COP_{ideal} = [1 - (T_C / T_L)] / [1 - (T_C / T_H)] \quad (2.9)$$

Tersinir bir çevrim için bu ısıların oranının maksimum değeri, yalnızca ısı kaynağının sıcaklığına ve ısının terk edildiği sıcaklığa bağlıdır. Sistemin ısı verim sınırlarını ağırlıklı olarak düşük sıcaklık bölgesi (endotermik reaktör ve destilasyon kolonu) belirler. Entalpi verimini artırmak için reaksiyon ve destilasyonun eşzamanlı gerçekleştiği destilasyon kolonu kullanılması önerilmektedir (Gastauer ve Kameyama, 1995).

- Ekserjik Verim (η_E)

Bu parametre, ısıнын kalite ve miktarını belirtmek için kullanılır ve yüksek sıcaklıktaki ısı akımının ekserjisinin, geri kazanılan atık ısıнын ekserjisine oranı olarak tanımlanır.

$$\eta_E = Q_H [1-(T_C / T_H)] / Q_L [1-(T_C / T_L)] = COP / COP_{ideal} \quad (2.10)$$

Bu eşitlikte kısmi yoğunlaştırucu sıcaklığı T_C referans sıcaklık olarak seçilmiştir. Ekserjik verim, işlemin performans katsayısının, teorik sınırdan ne kadar uzakta olduğunu gösterir. Ayrıca, ısı pompasının tersinirlik derecesinin de bir ölçüsüdür.

Entalpi verimi bazı kaynaklarda etkinlik olarak da adlandırılır. Mühendislik uygulamaları için etkinlik, COP' a oranla daha anlamlı bir büyüklüktür (Kıncay vd., 2001).

Bu noktada kimyasal ısı pompası sistemlerinin diğer ısı dönüştürücülerle karşılaştırılması önemlidir. Bu yolla sistemin performansı gerçekçi bir bakış açısı ile elde edilebilir. Bu amaçla farklı tasarım derecelerine sahip farklı ısı dönüştürücüler seçilmiştir. 2-propanol / aseton kimyasal ısı pompası sistemi ile sülfürik asit / su buharı absorpsiyon sistemi, lantan / nikel / alüminyum alaşım metal hidrit sistemi ve zeolit / su buharı adsorpsiyon sistemi karşılaştırılmıştır. Sonuçlar Çizelge 2.2' de toplanmıştır (Gandia ve Montes, 1992).

Çizelge 2.2 Dört farklı ısı dönüştürücünün performansı (Gandia ve Montes, 1992)

Sistem	T_H (K)	T_L (K)	$\Delta T = T_H - T_L$	T_C (K)	COP	η_E
2-propanol / Aseton / H_2	463	338	126	303	0,23	0,77
H_2SO_4 / H_2O	422	377	45	283	0,3	0,48
$LaNi_{4,5}Al_{0,5}LaNi_{4,9}Al_{0,1}$	413	361	52	299	0,46	0,84
Zeolit 13X / H_2O	393	363	30	303	0,55	0,82

2-propanol sistemi en küçük COP değerine, fakat en büyük sıcaklık artışına ve en yüksek T_H değerine sahiptir. Sadece COP'u değil, aynı zamanda ısı kalitesini de karşılaştırmak için ekserjik verim en iyi kriterdir. Bu bağlamda 2-propanol sistemi sülfürik asit sisteminden iyidir, metal hidrit ve zeolit sistemleriyle de kıyaslanabilir. Ek olarak, bu sistem, endüstri için önemli bir sıcaklık olan 473 K civarında ısı üreten tek sistemdir.

2.2.4 Katalizörler

Katalizörler kimyasal ısı pompalarında anahtar rol oynayan maddelerdir. Kimyasal ısı pompalarından yüksek verim elde edilmesi, reaksiyon şartları altında istenen performansı gösteren, aktivite ve seçiciliği yüksek, uygun katalizörlerin kullanılmasıyla mümkün olmaktadır.

Katalizörler kimyasal reaksiyonların ara kademelerine katılarak mekanizmayı değiştirmek suretiyle kimyasal reaksiyonların hızını artıran ve reaksiyonda harcanmadan çıkan maddelerdir. Bazı katalizörlerin spesifik etkileri vardır. Yalnızca bir reaksiyonu veya tanımlanmış reaksiyon grubunu etkilerler. Bir reaksiyon birden fazla yoldan yürüyebiliyorsa, belirli bir katalizör bir yolu tercih eder ve böylece katalizörsüz reaksiyondan farklı bir ürün dağılımı elde edilebilir (Perry vd., 2000). Katalizörlerin diğer bir önemli özelliği reaksiyon seçiciliğine etki etmeleridir. Katalizörlerin bu özellikleri, endüstriyel anlamda aktivitelerinden daha önemlidir (Gürel, 2001).

Bir katalitik reaksiyon normalden daha düşük aktivasyon enerjisine sahiptir. Böylece, katalizör reaksiyonun yürüdüğü sıcaklığı düşürür. İleri ve geri reaksiyon eşit miktarda etkilendiği için denge şartları değişmez. Örneğin iyi bir hidrojenasyon katalizörü aynı zamanda iyi bir dehidrojenasyon katalizörüdür.

Katalitik reaksiyonlar sıvı veya gaz fazında homojen olabilir. Ancak endüstriyel örnekler genellikle katı bir katalizör ve sıvı reaktanlardan oluşan heterojen sistemler oluşturur. Katı katalizörler, reaksiyon ortamından kolaylıkla ayrılabilmesi, genellikle ucuz olmaları ve hem akışlı, hem de akışsız reaktörlere adapte edilebilmesi nedeniyle sıkça tercih edilir. Genellikler dolgu yataklarda gözenekli

küçük tanecikler halinde kullanılırlar. Gözenek yüzeyleri birkaç yüz m^2/g 'ı ve gözenek çapları 100 Å' ü bulabilir. Birkaç istisna dışında katı katalizörler gözenekli tanecikler halinde sabit veya akışkan yataklarla kullanılır. Katalizörlerin önemli karakteristikleri şunlardır:

- Tane büyüklüğü

Katalizörler için tane büyüklüğü önemli bir özelliktir. Küresel, kısa silindirik veya şekilsiz olabilirler. Kütle aktarım sistemlerinde kullanılanlara benzer özel şekiller de basınç düşüşünü minimize etmek amacı ile kullanılabilir.

- Yüzey alanı

Büyük bir yüzey alanı tercih edilir, çünkü reaksiyonun hızı katalizörün yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Diğer taraftan büyük yüzey alanı daha küçük gözenek çapı anlamına gelir.

- Gözenek çapı ve dağılımı

Gözenek çapı dağılımı çok önemli bir parametredir. Küçük çap, reaktanların iç bölgelere difüze olmasını engeller. Ayrıca ürünlerin dışarıya difüze olması da zorlaşır ve ürünler bozunabilir. Bu durumda reaktör boyutları da büyüyecektir.

Katalizörün yapısı tamamen katalitik materyalden oluşabileceği gibi, aktif bileşen gözenekli ve erimeyen bir taşıyıcıya ince bir tabaka halinde de uygulanabilir. Böyle durumlarda Pt ve Pd gibi pahalı katalitik materyalin kütlece fraksiyonu % 1' e kadar düşebilir. Pek çok katı katalizörün en önemli üç bileşeni şunlardır:

- Katalitik olarak aktif madde veya karışım
- Daha küçük veya büyük özgül yüzeye sahip ve genellikle yüksek sıcaklıklara dayanıklı bir taşıyıcı (taşıyıcılar ek işlevlere sahip olabilir)
- Genellikle küçük miktarda kullanılan, bozunmayı geciktiren veya aktiviteyi artıran destek maddeleri

Homojen katalizörlerin en önemli özellikleri, çok özel olmaları ve sakin şartlarda çalışmalarıdır. Homojen operasyonlar, katalizörlerin ve ürünlerin ayrılması aşamasında problem yaratır.

Hangi tür reaksiyonların hangi sınıf katalizörlerle hızlandırıldıkları belirli bir yere kadar bilinmektedir, ancak aynı katalizör sınıfının bazı üyeleri aktivite, seçicilik, deaktivasyon direnci ve fiyat bakımından büyük farklılıklar gösterebilir.

Homojen katalizörlerin özgül olma özelliği ve katı katalizörlerin ayrılma kolaylığı, katalizörün katı bir desteğe bağlanması ile tek malzemede birleştirilmiştir. Uygulamada taşıyıcı olarak polistiren gibi organik, zeolit, silika veya alumina gibi inorganik polimerler kullanılır. Katalizör metal atomu, kimyasal bir bağ ile polimere tutturulur. Bu tip katalizörler daha çok hidrojenasyon ve polimerizasyon reaksiyonlarında kullanılır.

Temel bir katalizör çoğu zaman genel prensipler kullanılarak seçilebilir. Ancak ardından yapılacak ince ayar, deneysel olarak yapılmalıdır. Her ne kadar bilimsel bir temel geliştirilse de katalizör tasarımında başlangıç adımı, genellikle analogi yoluyla, kimyasal olarak benzer durumlarda hangi maddenin etkili olduğuna bakılarak atılır. Bu adım, olası ara reaksiyonları, katalizörün ve muhtemel desteklerin elektron / proton alış gücünü, reaktan bağ uzunluğunu ve kristal örgü kayıtlarını kapsayan detaylı bir çalışmayı içerir (Perry vd., 2000).

Kimyasal ısı pompalarında çeşitli katalizörlerden yararlanmak mümkündür. Dehidrojenasyon reaksiyonlarında nikel borid, ince nikel partiküller, raney nikel, Ru / C, Ru-Pt / C ve Ru-Pd / C gibi katalizörlerden yararlanmak mümkündür. Bunların içinde Ru-Pd / C mükemmel seçiciliğe ve aktiviteye sahiptir, ayrıca Ru-Pt / C ve Ru / C' ye oranla en az yan ürünü verir (Mooksuwan ve Kumar, 2000).

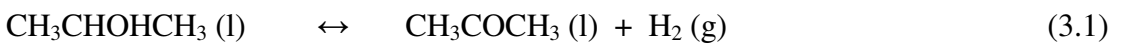
3 KİMYASAL ISI POMPASI İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

Bugüne kadar kimyasal ısı pompası sistemlerinde kullanılmak üzere incelenen pek çok reaksiyon çifti olmakla beraber, kuşkusuz üzerinde en çok durulan sistem, 2-propanol / aseton / hidrojen kimyasal ısı pompası sistemidir. Bu reaksiyon çiftiyle ilgili daha önce önerilen sistemlere bakıldığında, Prevost ve Bugarel' in her iki reaksiyonu da gaz fazında yürüttüğü görülür (Gandia ve Montes, 1992). Ancak bu sistemde buharın sıkıştırılması için önemli miktarda primer enerjiye ihtiyaç vardır. Prevost ve Bugarel' in önerdiği düzenleme, bir ayırma düzeneği içermemektedir. Bunun sonucu olarak buhar fazındaki 2-propanol miktarı çok fazla olduğundan asetonun hidrojenasyonu imkansız hale gelmektedir. Saito ve çalışma arkadaşları, bu ısı pompasını modifiye etmiştir (Gandia ve Montes, 1992). 2-propanolün dehidrojenasyonunu, oluşan aseton ve hidrojeni 2-propanol' den ayıran bir destilasyon kolonunun kaynatıcısında sıvı fazda yürütmüşler, ek olarak hidrojenasyon reaktörü ile destilasyon kolonu arasına bir ısı değiştirici yerleştirmişlerdir. Yine de Saito ve arkadaşları ısı pompası için herhengi bir boyut sınırlaması getirmemişlerdir. Ayrıca, destilasyon kolonundaki hidrojenin varlığını hesaplamalarında dikkate almamışlar ve bu nedenle sistem verimini normalin üzerinde hesaplamışlardır (Gandia ve Montes, 1992).

2-propanol / aseton / hidrojen kimyasal ısı pompası sistemi aşağıdaki üç kısımdan oluşmaktadır (Saito, 1995):

- 2-propanolün düşük sıcaklıkta katalitik ve endotermik dehidrojenasyonu
- 2-propanolün çevre sıcaklığında fraksiyonel destilasyon ile dehidrojenasyon reaksiyonu ürünlerinden (aseton ve hidrojen) ayrılması
- Asetonun yüksek sıcaklıkta katalitik ve ekzotermik hidrojenasyonu

2-propanolün endotermik dehidrojenasyonu, destilasyon kolonunun kaynatıcısında, uygun bir katalizör varlığında, sıvı fazda ve düşük T_L sıcaklığında ($70\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $100\text{ }^{\circ}\text{C}$) aşağıdaki denkleme göre gerçekleşir (Gandia ve Montes, 1992):

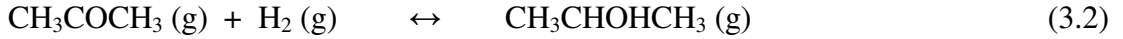


Reaksiyonun Gibbs serbest enerji değişimi pozitif olduğundan termodinamik olarak spontan değildir. Kimyasal denge, ürünlerin buharlaştırılması ile kaydırılabilir.

Normal atmosferik şartlarda asetonun kaynama noktası 2-propanolün kaynama noktasından düşük olduğundan, ürünler reaksiyon karışımından rahatlıkla uzaklaştırılabilir (Mooksuwan ve Kumar, 2000).

Dehidrojenasyon reaksiyonunun hızı, sıvı reaksiyon karışımında artan aseton konsantrasyonuna bağlı olarak azalır. Absorplanan ısı sonucu oluşan buharın içinde belli miktarda 2-propanol de bulunur. Alkol ile dehidrojenasyon reaksiyonu ürünü aseton, kaynama noktası farkından yararlanılarak, çevre sıcaklığında bir soğutucu yardımıyla birbirinden ayrılır. Ürünlerin ortamdaki uzaklaştırılmasıyla her iki reaksiyondaki termodinamik kısıtları azalmış ve denge dehidrojenasyon yönünde kaydırılmış olur. Geri besleme oranı (R), tepedeki buharın kısmi yoğuşması ile sağlanır. Kısmi yoğuşturucu T_C sıcaklığında çalışır ve Q_C gizli ısını çevreye verir (Gandia ve Montes, 1992). Reaksiyon ve ayırma eş zamanlı olarak gerçekleşir. İleri ve geri reaksiyonlar iki farklı sıcaklık seviyesinde yürüdüğü için sistemde en az iki reaktör ve bir ısı değiştirici bulunur.

Yüksek T_H sıcaklığında (150 °C-200 °C) ise aseton ve hidrojen (3.2) eşitliğine göre katalitik geri reaksiyonla 2-propanol verir (Gandia ve Montes, 1992).



Bu ekzotermik reaksiyon termodinamik açıdan kendiliğinden yürür ve geri kazanılan ısıyı daha yüksek sıcaklıkta salar (Gandia ve Montes, 1992). Bu reaksiyon sonucu açığa çıkan ısı şu şekilde bulunur:

$$Q_H = \Delta H_{rh} \quad (3.3)$$

Burada, ΔH_{rh} hidrojenasyon reaksiyon ısısidir. Reaksiyon ürünleri ısı değiştiriciden geçerek kısmi yoğuşturucudan gelen akımı ısıtır. Isı değiştiricide ekzotermik reaktör çıkış akımı kısmi yoğuşmaya uğrar. Bu akım daha sonra destilasyon kolonuna beslenir ve çevrim tamamlanır.

Reaksiyonlarda oluşan ürünler tekrar tekrar kullanıldığı için herhangi bir kimyasal üretilmeden ve tüketilmeden çevrim tamamlanmış olur. Isıtma ve soğutmanın gerekli olduğu noktalarda bir ısı değiştirici ile denge sağlanır. Bu çevrim, atık ısının Q_H fraksiyonunun sıcaklığını T_L ' den T_H ' ye yükseltir (Gandia ve Montes, 1992).

Bu ilişkiler temelinde termal enerjiyi verimli bir şekilde kimyasal enerjiye çevirmek için sıvı karışımda yüksek bir aseton konsantrasyonuna ihtiyaç duyulduğu görülmektedir. Ancak reaksiyon karışımındaki aseton konsantrasyonunun artmasıyla reaksiyon hızı süratle azaldığından, dehidrojenasyon reaktörünün operasyonu düşük aseton konsantrasyonu ile sınırlıdır. Gerçek bir ısı pompasının verimi şu şekilde hesaplanabilir (Kıncay ve Bolat, 2000):

$$\eta = Q_H / Q_L = \Delta H_{rh} / [\Delta H_{rd} + \Delta H_{vapAC} + \Delta H_{vapIPA} [y_{IPA} / (1 - y_{IPA})]] \quad (3.4)$$

Verim ekzotermik reaksiyonun sıcaklığına karşı daha hassastır (Chung vd., 1997a). Tersinir bir çevrim için maksimum verim, yalnızca sıcaklık seviyelerine bağlı olduğundan (Kıncay ve Bolat, 2000):

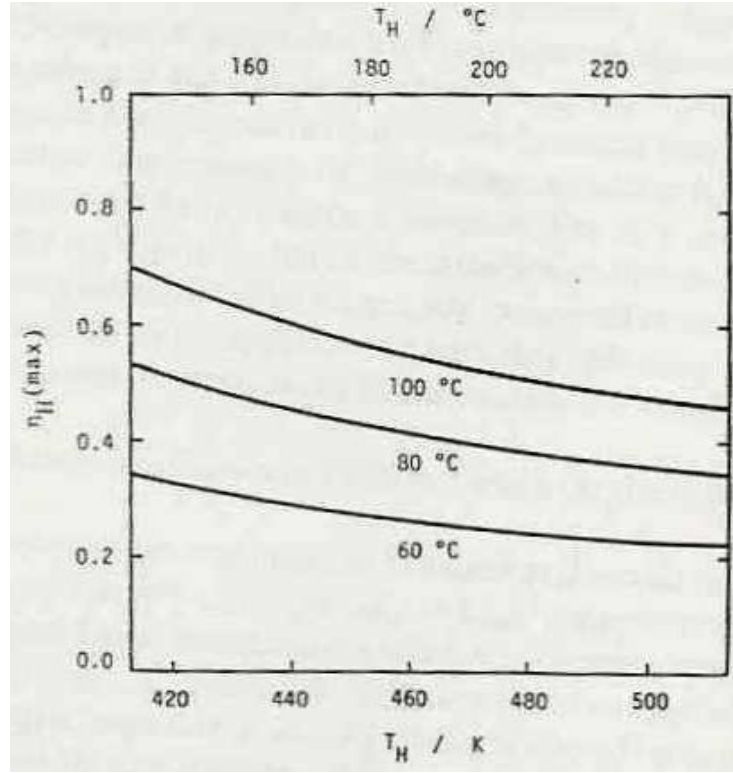
$$\eta_{max} = [1 - (T_C / T_L)] / [1 - (T_C / T_H)] \quad (3.5)$$

Mühendislik uygulamalarında etkinlik kavramının kullanılması daha anlamlıdır. Etkinlik şu şekilde ifade edilebilir (Kıncay ve Bolat, 2000):

$$\xi = \eta_E = \eta / \eta_{max} \quad (3.6)$$

Yüksek ısı verime dehidrojenasyon reaksiyonu desteklenerek ulaşılabilir. Çünkü yüksek sıcaklıkta geri kazanılan ısı miktarı, 2-propanol dehidrojenasyonunun derecesine bağlıdır. Yine de yüksek 2-propanol dönüşüm bölgesinde katalitik aktiviteyi yüksek tutmak çok zordur (Meng vd., 1997). Reaksiyon, asetonun katalizör aktif yüzeyinde adsorplanması ile önemli ölçüde yavaşlamaktadır (Taneda vd, 1995).

2-propanol / aseton / hidrojen ısı pompasını Saito vd. (1987) önermiştir. Sürekli sistemde 2-propanol 353 K' de dehidrojene olurken, 473 K' de ekzotermik reaktörde hidrojenasyon gerçekleşir. Depolama tipi sistemde ise endotermik reaktörden buhar halinde çıkan aseton ve hidrojen 303 K' de sıvı aseton ve metal hidrit olarak depolanır. Gerektiğinde metal hidrit 353 K' ya ısıtılır ve yüksek basınçta oluşan hidrojen ekzotermik reaktöre beslenir. Aynı ısı kaynağında sürekli sistemde COP = 0,36 ile 473 K' de ısı elde edilirken, metal hidrit sisteminde COP = 0,21 ile 543 K' ya çıkılabilmektedir. Şekil 3.1' te $T_C = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $T_L = 60, 80$ ve $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ için entalpi verimi, T_H ' nin fonksiyonu olarak verilmiştir (Saito vd., 1987).



Şekil 3.1 Maksimum entalpi verimi (Saito vd., 1987)

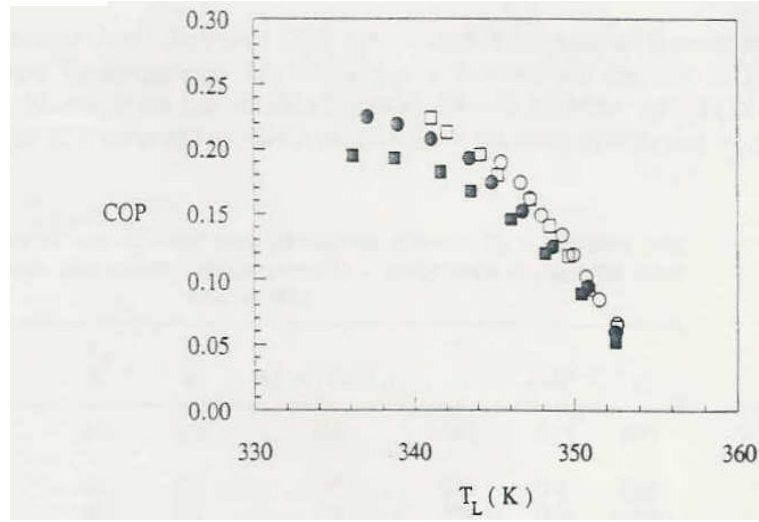
Gandia ve Montes (1992), 2-propanol / aseton çifti üzerinde çalışmış, çalışma koşullarının COP, ekserjik verim ve boyut parametrelerine etkilerini inceleyen bir matematik model geliştirmiştir. 0,32 MW değerinde geliştirilmiş ısı temelinde enerji ve boyut parametrelerini hesaplamışlardır. Endüstrinin ortalama talebini yansıtan bu değere ulaşmak amacıyla boyut parametrelerinin hesabında temel alınan reaksiyon hızı $r_H = 25$ kmol/ h olarak seçilmiştir. Yapılan hassasiyet analizleri, enerji ve boyut parametrelerini etkileyen en önemli değişkenlerin, atık ısının geri kazanıldığı sıcaklık T_L ve ısının terk edildiği sıcaklık T_H olduğunu göstermektedir. Bu nedenle diğer parametreleri grafiksel şekilde bu iki değişkenin fonksiyonu olarak göstermişlerdir.

Yüksek enerji ve küçük boyut parametreleri arasındaki dengeden elde edilen diğer değişkenleri sabit tutmuşlardır:

- Geri besleme oranı = minimum besleme oranının 1,2 katı
- Isı değiştirici çıkışında sıcaklık farkı $\Delta T = 20$ K
- Toplam basınç, $P = 1$ atm.
- Ekzotermik reaktör girişinde hidrojen / aseton mol oranı, $h = 2$

- Ekzotermik reaktör girişinde aseton / (aseton + 2-propanol) mol oranı, $x_D = 0,98$

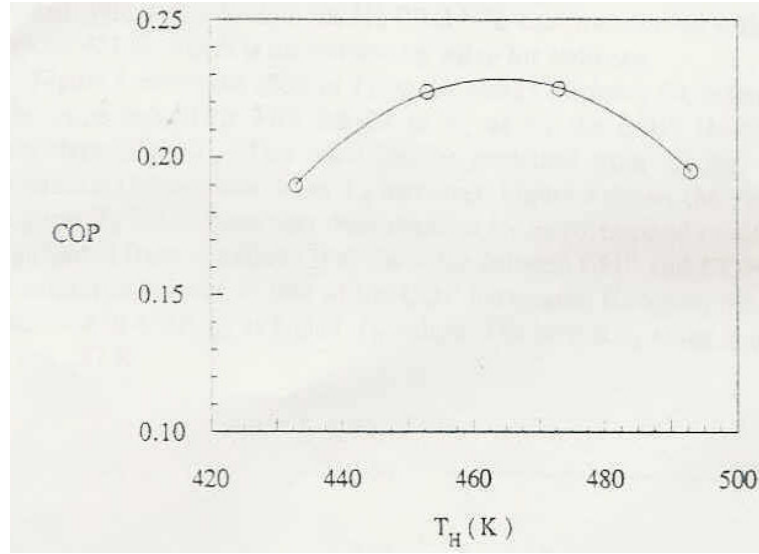
Şekil 3.2, ısı'nın geri kazanıldığı sıcaklık T_L ile COP arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Grafikten de görüldüğü gibi T_L yükseldikçe COP azalmaktadır. Bu etki, artan sıcaklıkla birlikte kaynatıcıyı terk eden buhar fazındaki 2-propanol miktarının arttığı gerçeğinden kaynaklanır. Bundan başka, verilen bir T_L için, artan T_H ile birlikte COP azalır. (Gandia ve Montes, 1992).



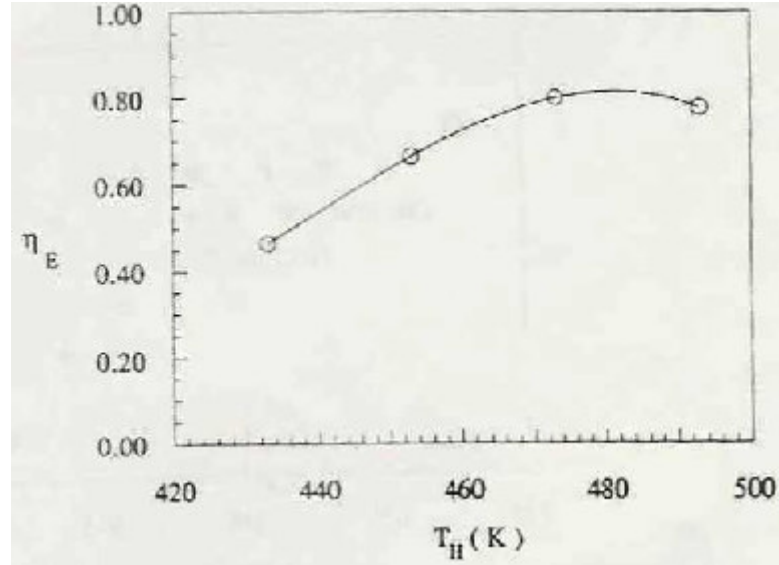
Şekil 3.2 $T_H = 433$ K (o), $T_H = 453$ K (□), $T_H = 473$ K (●) ve $T_H = 493$ K (■) için atık ısı geri kazanım sıcaklığı ve COP arasındaki ilişki (Gandia ve Montes, 1992)

Şekil 3.3, T_H sıcaklığına karşılık elde edilen maksimum COP değerlerini vermektedir. Buradaki maksimum değerler, Şekil 3.2' de verilen farklı T_L sıcaklıklarına aittir. En büyük COP değeri (0,23), $T_H = 463$ K ve $T_L = 338$ K için elde edilmiştir. (Gandia ve Montes, 1992).

Şekil 3.4, verilen bir T_H değeri için elde edilebilen maksimum η_E değerini göstermektedir. Burada η_E maksimum değeri farklı T_L değerlerine karşılık gelmektedir. η_E ' nin maksimum değeri, $T_H = 480$ K ve $T_L = 337$ K için 0,80' dir.



Şekil 3.3 Maksimum COP değerleri ile T_H sıcaklığı arasındaki ilişki (Gandia ve Montes, 1992)

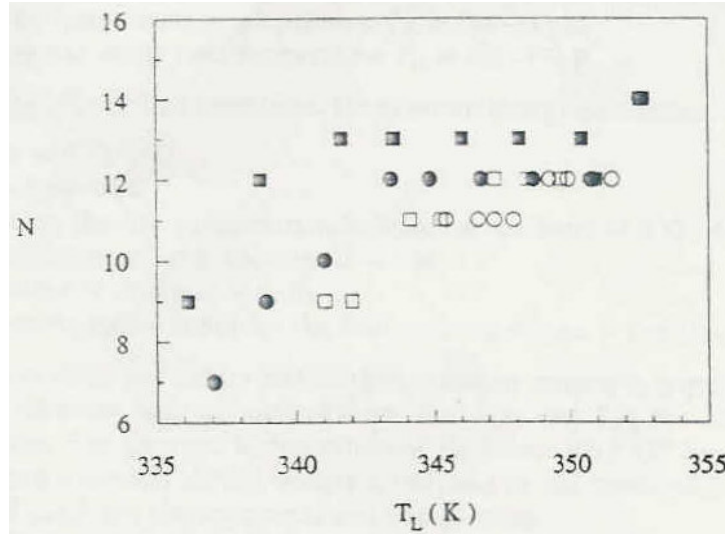


Şekil 3.4 Ekserjik verim ile T_H sıcaklığı arasındaki ilişki (Gandia ve Montes, 1992)

Gandia ve Montes (1992) operasyon değişkenlerinin ekipman boyutlarına etkisini göstermek için destilasyon kolonu ve ısı değiştirici ile ilgili bazı parametreleri irdelemiştir.

Destilasyon kolonu tepsi sayısı, sistem performansı üzerinde önemli etkileri olan bir parametredir. T_L ve T_H arttıkça raf sayısı da artmaktadır, çünkü her iki durumda da

yüksek derecede ayırmaya ihtiyaç vardır. Şekil 3.5’ te raf sayısının atık ısı geri kazanım sıcaklığı ile ilişkisi, farklı T_H değerleri için gösterilmektedir (Gandia ve Montes, 1992).



Şekil 3.5 $T_H = 433$ K (o), $T_H = 453$ K (□), $T_H = 473$ K (●) ve $T_H = 493$ K (■) için atık ısı kazanım sıcaklığı ve kolon raf sayısı (N) arasındaki ilişki (Gandia ve Montes, 1992)

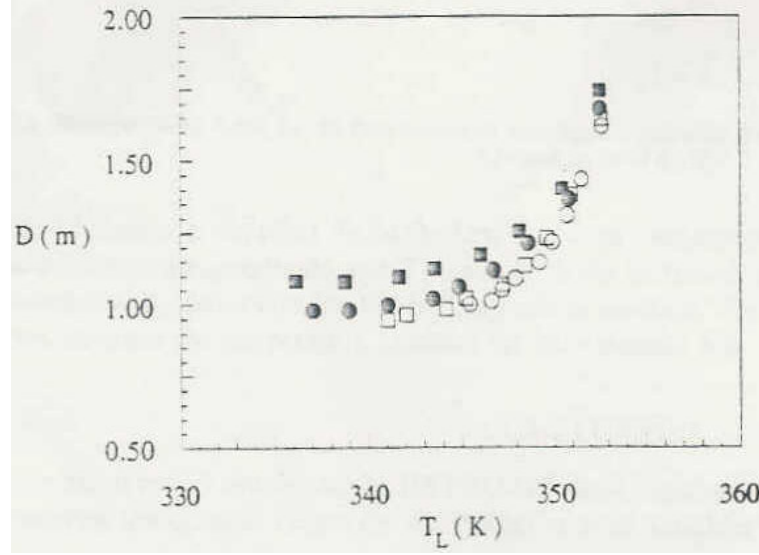
Destilasyon kolon çapı (D), bir diğer önemli parametredir. Kolon çapı, T_L veya T_H ’ den birisinin artması durumunda büyümektedir. Şekil 3.6’ de kolon çapının T_L ile değişimi, farklı T_H sıcaklıkları için verilmektedir (Gandia ve Montes, 1992).

Kim vd.’ nin (1992) 2-propanol / aseton / hidrojen sisteminde yürüttükleri çalışmada toplam raf sayısının aseton geri kazanımına etkisi incelenmiştir (Şekil 3.7). Toplam raf sayısı arttıkça aseton oluşumu ve destilattaki geri kazanım oranı artmaktadır.

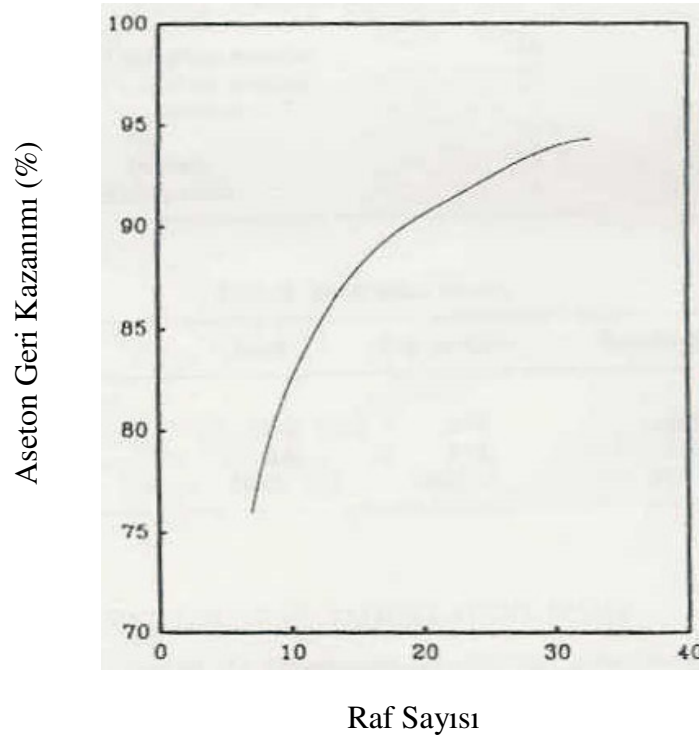
Gasteur ve Kameyama (1995), 2-propanol / aseton / hidrojen sistemi üzerinde teorik analiz çalışmaları yürütmüş ve entalpi veriminin büyük oranda endotermik reaktör ve destilasyon kolonundan etkilendiğini tespit etmiştir. Verimi artırmak için reaksiyon ve destilasyonun eşzamanlı olarak gerçekleştiği bir kolon önermiştir.

Destilasyon kolonu, aynı zamanda endotermik reaktör olarak da hizmet veren geri kaynatıcıdaki ısı girişi ve yoğunlaştırucuda daha düşük sıcaklıkta ısıнын

uzaklaştırılmasıyla çalıştırılır. Yüksek ısı verime ulaşmak için minimize edilmesi gereken yoğunlaştırıcının fonksiyonu geri besleme oranı ile belirlenmiştir. Pratikte ayırmayı gerçekleştirmek için minimum geri besleme oranına ihtiyaç vardır.



Şekil 3.6 $T_H = 433$ K (o), $T_H = 453$ K (□), $T_H = 473$ K (●) ve $T_H = 493$ K (■) için atık ısı kazanım sıcaklığı ve kolon çapı (D) arasındaki ilişki (Gandia ve Montes, 1992)



Şekil 3.7 Toplam raf sayısının aseton geri kazanımına etkisi (Kim vd., 1992)

“Geri beslemesiz maksimum ısı oranı (tersinir çevrim) ile minimum geri beslemedeki daha düşük değer arasındaki fark, destilasyon kolonu içindeki tersinmezliklerin oluşumundan kaynaklanmaktadır. (Minimum geri besleme oranında dahi bir tepsiye giren buhar akımı, tepsi üzerindeki sıvı ile dengede değildir). Yüksek bir etkinlik elde etmek için besleme şartları ve kolon tasarımının, geri besleme oranı düşük ve tersinmezliklerin oluşumu minimum olacak şekilde ayarlanması gerekir (Gastauer ve Kameyama, 1995).

Taneda vd. (1995) tarafından 2-propanol / aseton / hidrojen sisteminde yürütülen analitik çalışmalar sonucunda entalpi verimi % 10, COP ise % 10-20 arasında bulunmuştur. 363 K sıcaklıktaki sudan 433 K’ de su buharı elde edilmiştir. Pilot tesiste yürütülen çalışmalarda elde edilen sonuçlar, analitik sonuçların üçte biri kadar olmuştur. Bunun nedeni ısı yalıtımının çok kötü olmasıdır.

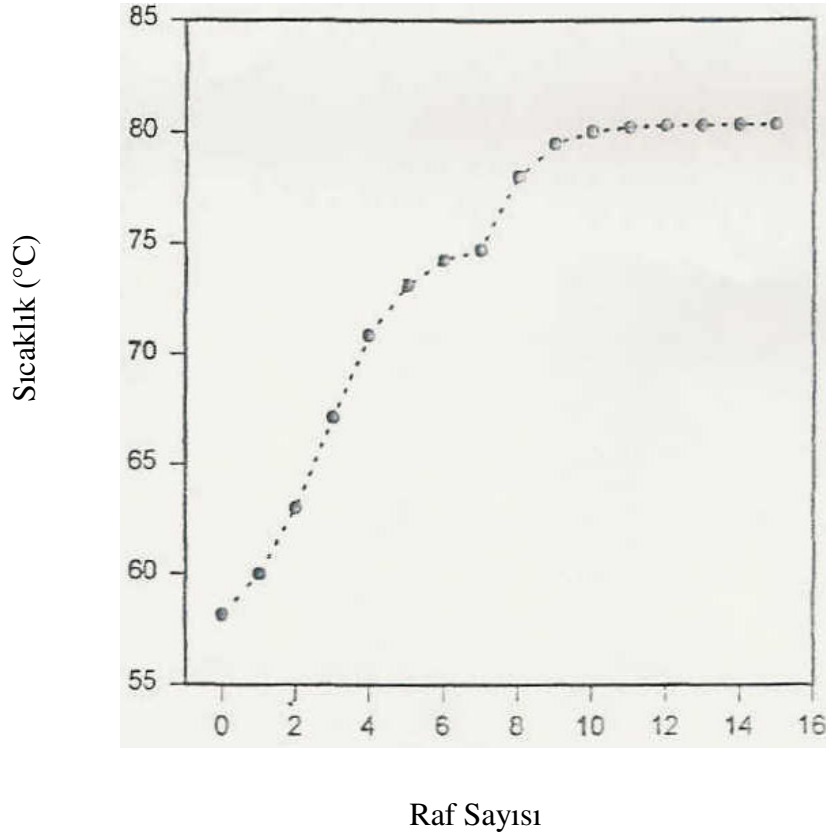
Chung vd. (1997 a, b), 2-propanol / aseton / hidrojen sisteminde reaktif destilasyon prosesini kullanan bir kimyasal ısı pompası sisteminin optimum dizaynı için matematik modelleme ve nümerik simülasyon çalışması yürütmüş ve pompanın optimum operasyonu için yeni tasarım kriterleri önermiştir. Simülasyonla kolon raf sayısı, besleme rafının yeri, geri besleme oranı operasyon basıncı gibi parametreleri belirlemişlerdir.

Kimyasal ısı pompasının verimi esas olarak destilasyon kolonunun performansına bağlıdır. Destilasyon kolonunun performansı, raf sayısı ve geri besleme oranı ile tanımlanır. Raf sayısı 9’ un üzerine çıktığında verim artmaktadır. Şekil 3.8’ de bu etki net olarak görülmektedir (Chung vd., 1997a).

Geri besleme oranı arttıkça kaynatıcı ve yoğunlaştırıcunun ısı yükleri lineer olarak artar. Kimyasal ısı pompasının verimini besleme rafının pozisyonu da belirler. Besleme rafının taban veya tepeye yakın olması durumunda verimin hızla düştüğü görülmüştür. Geri besleme oranı arttıkça verim (Şekil 3.9) ve geri kazanılan aseton miktarı (Şekil 3.10) düşer (Chung vd, 1997a).

Kıncay ve Bolat (2000), 2-propanol / aseton / hidrojen kimyasal ısı pompası sistemini çalışmış, termodinamik veriler ve denge verileri temelinde düşük ve yüksek sıcaklık

ısı değerlerini hesaplamışlardır. En yüksek etkinlik değeri $T_L = 358$ K ve $T_H = 423$ K için 0,978 olarak elde edilmiştir. Buna karşılık gelen verim 0,530' dur.



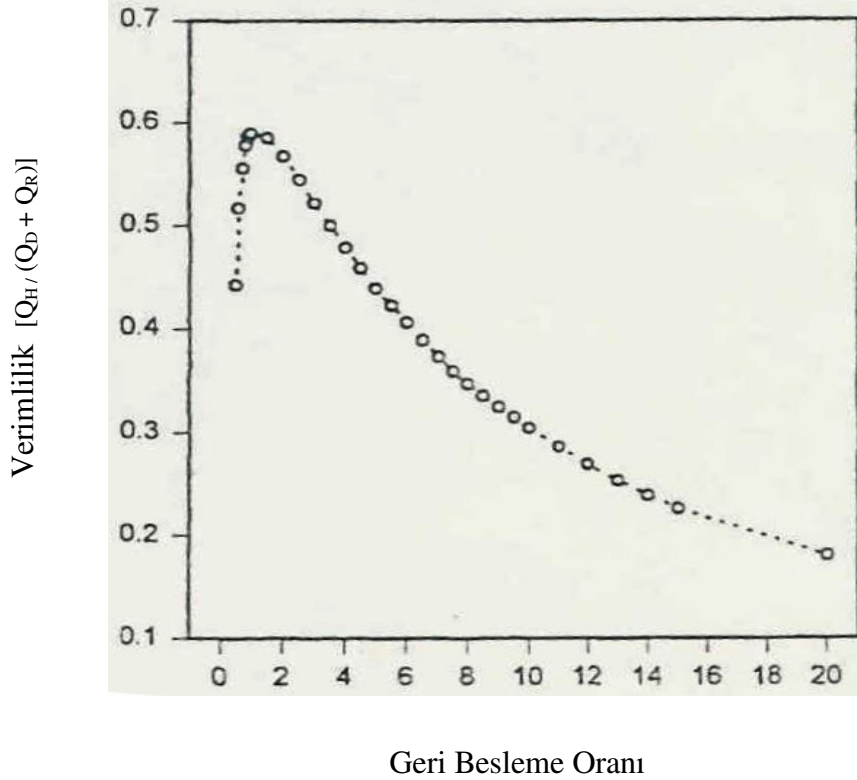
Şekil 3.8 Destilasyon kolonundaki sıcaklık profili (Chung vd., 1997a)

Kıncay vd. (2001), etanol / asetaldehit / hidrojen kimyasal ısı pompası sistemini incelemiş, termodinamik ve denge verileri temelinde en yüksek etkinlik değeri $T_L = 350$ K ve $T_H = 473$ K için 0,998 olarak elde edilmiştir. Bir sonraki en yüksek değer $T_L = 350$ K ve $T_H = 448$ K için 0,976 olarak bulunmuştur.

Karaca vd. (2001), metanol / formaldehit / hidrojen sistemini termodinamik ve denge verileri temelinde incelemiş ve en yüksek etkinlik değeri $T_L = 365$ K ve $T_H = 448$ K için 0,983 olarak elde edilmiştir.

Kimyasal ısı pompası sistemlerinde kaynama şartları altında aktif ve seçici bir katalizörün varlığı çok önemlidir (Wongsuwan vd, 2001). Kimyasal ısı pompasının gelişimi, ihtiyaç duyulan şartlar altında güvenle çalışan katalizörlerin bulunmasına

bağlıdır. Bu katalizörlerin geliştirilmesi için optimum operasyon şartları tam olarak belirlenmelidir. Bu optimum şartları belirlemek için gerçekçi matematik modellere ihtiyaç vardır (Gandia ve Montes, 1992).

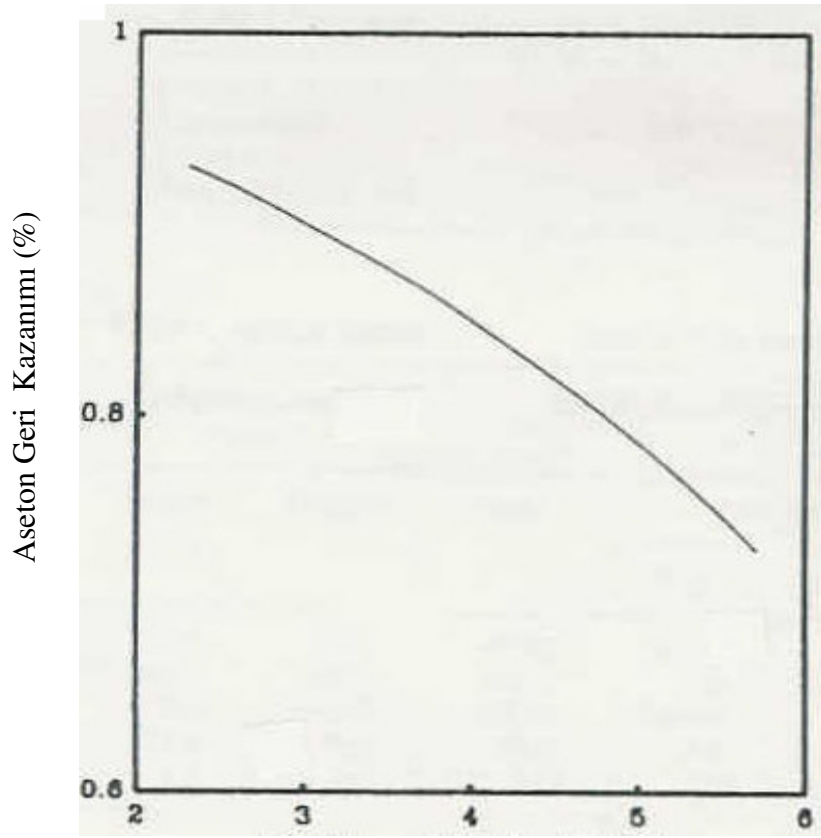


Şekil 3.9 Geri besleme oranına bağlı olarak verim değişimi (Chung vd., 1997a)

Sıcaklık ve katalizör konsantrasyonunun dehidrojenasyon hızına etkisinin bilinmesi, dehidrojenasyonun ve dolayısıyla ısı pompası performansının anlaşılması için gereklidir. Bunun için hangi şartlarda önemli miktarda hidrojen oluştuğunun bilinmesi gerekir (Mooksuwan ve Kumar, 2000).

Mears ve Benson (1966a), 2-propanol dehidrojenasyonu ve bu reaksiyonda kullanılan katalizörler üzerine yürüttükleri çalışmada, reaksiyonun gözenekli nikel katalizör varlığında yürütülebildiğini bildirmişlerdir. Bu reaksiyon, alkolün kaynama noktası olan 82,4 °C' de ve atmosfer basıncında ölçülebilir hızlarda yürür. Aseton ve 2-propanol konsantrasyonları, stokiyometrik olarak oluşan hidrojenin miktarına bağlı olduğundan, oluşan hidrojen hacmi gaz büreti ile ölçülerek zaman alan kimyasal

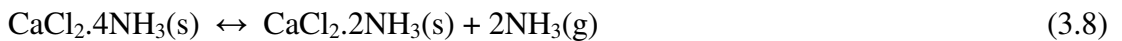
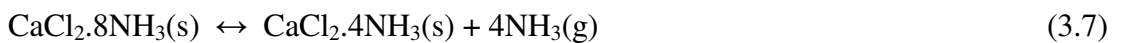
analizlere gerek kalmadan konsantrasyonlar bulunabilir. Ayrıca, reaksiyon endotermik olduğundan güvenli bir şekilde yürütülebilir. Bunun dışında, aktif Raney Ni katalizörden çok daha aktif olan nikel borid katalizör de önerilmiştir. Nikel borid, nikel asetatın sodyum borohidrit ile indirgenmesiyle elde edilir. Katalizörün birim ağırlığı için aktivite, en az Raney Ni kadardır. Az miktarda Cr ile desteklenen katalizörün yüzey alanında artış gözlenir (Mears ve Boudart, 1966b).



Geri Besleme Oranı

Şekil 3.10 Aseton geri kazanımına geri besleme oranının etkisi (Kim vd., 1992)

Wentworth vd. (1981), kalsiyum klorür / amonyak sistemini çalışmışlardır.



CaCl_2 / NH_3 sistemi, iyi bilinen bir sistemdir. Tuz çok ucuzdur ve bol miktarda bulunur. Ayrıca bu çift, ticari absorpsiyon soğutma sistemlerinde kullanılmış ve

harika sonuçlar vermiştir. Bu çevrim ayrıca trenlerde soğutma amacıyla, güneş enerjisi ile soğutmada, tropikal iklimlerde soğutmada, ayrıca güç üretimi amacıyla yüksek sıcaklıkta ısı depolama sistemlerinde de düşünülmüştür. Solvent olarak önce etilen glikol kullanılmış, ancak birkaç çevrimden sonra CaCl_2 ile etilen glikol arasındaki reaksiyon nedeniyle çevrim durmuştur. Bunun üzerine n-heptanol kullanılmış ve tatmin edici sonuçlar alınmıştır. $\text{CaCl}_2 / \text{NH}_3$ sistemi güneş enerjisinin depolanması için uygun bir sistemdir. Gaz-katı reaksiyonu süspansiyon durumunda yürütülmüştür. Süspansiyon katı partikülleri tutarak büyük bir yüzey alanı sağlar. Süspansiyon durumunda yürütülen reaksiyon, gaz-katı reaksiyonunun termodinamik özelliklerini değiştirmez. Yine de hız önemli ölçüde artar (Wentworth vd, 1981).

Shinoda vd. (1983), yürüttükleri deneysel çalışmada sıvı faz alkol dehidrojenasyonunda kullanılan ve yüksek seçiciliğe sahip iki tür katalizör olarak Rodyum(III)-klorür kompleksleri ve $\text{M}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{CO})^-(\text{PPh}_3)_2$ 'yi ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$) önermiştir, ancak aktiviteleri pratik açıdan yetersizdir. Bir Rodyum(III) kompleksi olan $\text{Ru}_2(\text{OAc})_4$, 2-propanol dehidrojenasyonunda katalizör olarak denenmiş ve tek başına aktif olmamasına rağmen PPh_3 ligandı ve asetik asit varlığında kompleksin katalitik aktivite gösterdiği ve reaksiyonun katalitik olarak ilerlediği görülmüştür.

Saito' nun çalışması (1987), sıvı filmi durumundaki katalizörlerle yüksek 2-propanol dönüşümü elde edildiğini ve ısı veriminin arttığını göstermektedir. Bunun dışında, Ru-Pt kompozit metal katalizörün dehidrojenasyon reaksiyonlarında etkili olabileceği bildirilmiştir.

Sıvı filmi durumunda katalizör substratla ince bir film halinde ıslatılmıştır ve karıştırma yoktur ($\sim 1 \text{ g} / 5 \text{ cm}^3$). Bu durumda reaksiyon ürünleri ortamdan kolayca uzaklaştırılabilir. Süspansiyon durumunda ise katalizör karıştırılmalı ortamda süspansiyon halinde tutulur ($\sim 1 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3$). Böyle bir sistemde ürünler çözeltide kalabilir ve reaksiyonu engeller. Bu durumda, ürünlerin uzaklaştırılabilmesi için kaynama ve karıştırmaya birlikte ihtiyaç vardır. Süspansiyon durumunda aktif karbon destekli Ru ve Ru-Pt katalizörlerin 2-propanol dehidrojenasyonu için yeterince aktif oldukları görülmüştür (Saito, 1995).

2-propanol dehidrojenasyonu için süspansiyon halindeki çeşitli katı katalizörlerin seçici ve aktif olduğu bilinmektedir. Karbon destekli Ru-Pt kompozit metal katalizör

en iyi seçenek olarak görünmektedir. Son dönemde 2-propanolün dehidrojenasyon hızının, katalizör / substrat oranına da büyük oranda bağlı olduğu bulunmuştur. Etilsikloheksandan hidrojen eldesinde katalizör / substrat oranı büyü-dükçe katalitik aktivite de artar (Saito, 1995). Ürün miktarının fonksiyonu olarak reaksiyon hızları, sıvı fimi durumunda hidrojen çıkışının hızlı olduğunu ve 5 saat içinde dönüşümün % 37' sinin gerçekleştiğini göstermektedir (Saito, 1995). Aynı sürede süspansiyon durumunda bu oran % 1,05' tir. Ancak daha sonra bunun yerini Ru-Pt kompozit katalizör almıştır. 2-propanolün gaz halindeki aseton ve hidrojene bu şartlarda Ru-Pt kompozit katalizör ile dönüşüm oranı, H₂ oluşum hızı ve evaporasyon temelinde % 20,7 olarak elde edilmiştir (Saito, 1995). Gözlenen bu dönüşüm oranı çok önemlidir, çünkü kimyasal denge sınırlaması (83° C' ta % 9,7) sıvı filmi durumunda aşağıdaki nedenlerle oldukça aşılmıştır:

- Katalizör yüzeyinde oluşan kabarcıklar buhar fazından ayrılır ve gazların bileşimleri diğerlerinden farklıdır
- Ayrılan kabarcıkların gaz bileşimi, ısı dengeye bakılmaksızın dehidrojenasyon ve evaporasyon hızları ile kinetik olarak belirlenmiştir.
- Evaporasyon hızı, çözeltinin miktarı düştüğü oranda bastırılmıştır
- Katalitik aktif yüzeylerin sıcaklığı, alkol ve aseton karışımının kaynama noktasından yüksektir

Sıvı filmi durumundaki katalizörlerle yüksek 2-propanol dönüşümü, daha yüksek ısı verim, daha düşük ayırma yükü ve daha kompakt bir sistem dizaynı sağlanmaktadır. Çizelge 3.1, 3.2 ve 3.3' te çeşitli katalizörler için başlangıç hızları, sıvı filmi ve süspansiyon durumu arasındaki farklara ait bilgiler verilmiştir (Saito, 1995).

Cuningham vd. (1996) yürüttükleri deneysel çalışmada, 2-propanol dehidrojenasyonunu 80 °C' ta, aseton hidrojenasyonunu da 200 °C' ta Raney Ni katalizörü varlığında gerçekleştirmiştir. Dehidrojenasyon reaksiyonunu, aseton konsantrasyonunun kontrol ettiği anlaşılmış ve maksimum aseton hidrojenasyonunun aseton : hidrojen mol oranı 4 olduğunda elde edildiği görülmüştür.

Meng vd. (1997) yürüttükleri deneysel çalışmada 2-propanol / aseton çiftini kullanmış ve Ru, tercihen aktif karbon destekli Ru-Pt katalizörün, sıvı filmi durumunda ekserji verimi oldukça geliştirdiğini görmüştür. Hem endotermik

reaktörde kullanılan ısı fraksiyonu (% 25,6), hem de ekserji verim (% 58,6) için tatmin edici değerler bulunmuştur.

Çizelge 3.1 2-propanolün kaynama ve geri besleme şartlarında dehidrojenasyonu için süspanse metal katalizörler (Saito, 1995)

Katalizör	Başlangıç hızı (mmol/ g.h)
Ru-Pt / C + Pt(acac) ₂	6.290
Ru-Pt / C	5.870
Ru / C	4.630
Rh / C	1.560
Pt / C	390
Nikel ince part. + Pt(acac) ₂	268
Nikel ince partiküller	96,6
Nikel borid	60
Raney nikel	51,5

Çizelge 3.2 2-propanolün kaynama ve geri besleme şartlarında dehidrojenasyonunda süspansiyon ve sıvı filmi arasındaki fark (Saito, 1995)

Metal	Katalizör	Isıtma	Sıvı miktarı	H₂ oluşum hızı
	ağ. %	sıcaklığı	(ml)	(mmol / h)
	mg. metal	(°C)		
Ru	5	50	100	0,3
Ru-Pt	5	50	100	0,4
Ru-Pt	30	300	100	1,0
Ru	5	50	100	5
Ru-Pt	5	50	100	5
Ru-Pt	30	300	100	5 *

* 2-propanol / aseton oranı = 50 / 50, diğer durumlarda 60 / 40' tır.

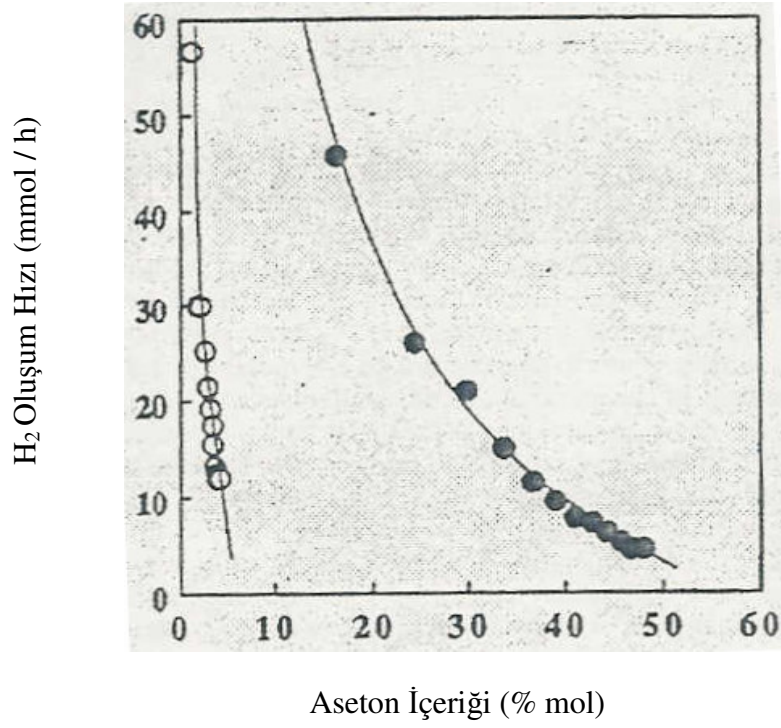
Çizelge 3.3 2-propanolün kaynama ve geri besleme şartlarında dehidrojenasyonu (Saito, 1995)

Katalizör * mg metal	Isıtma sıcaklığı (°C)	Sıvı miktarı (ml)	H₂ oluşum hızı (mmol / h)	Buharlaştırma hızı (mmol / h)
50	90	100	26	993
50	90	5	26	322
50	83	5	20	97

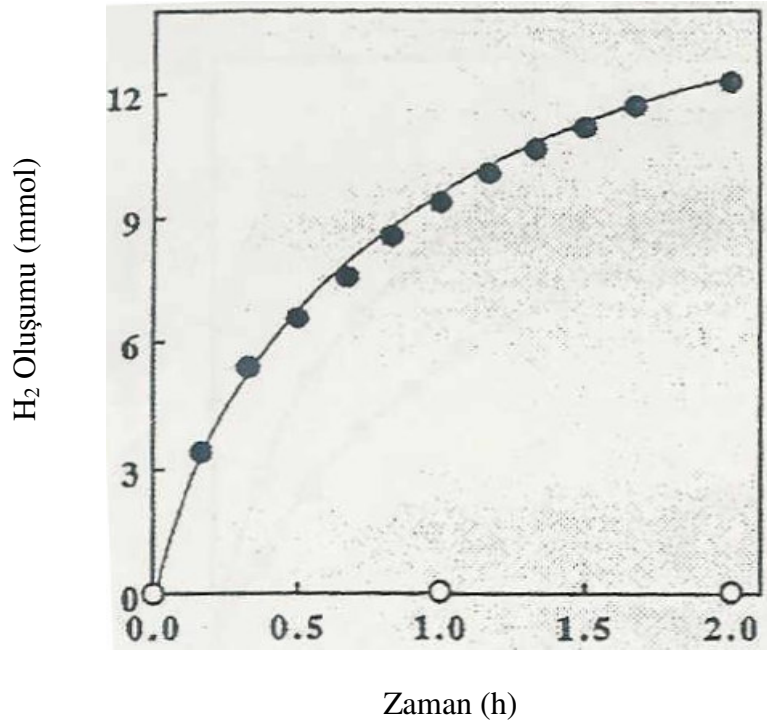
* Katalizör: Karbon destekli Ru-Pt (1:1, ağırlık % 5)

Asetonun yavaşlatma etkisi nedeniyle süspansiyon durumundaki katalizörle reaksiyon, molce % 40 aseton içeren çözeltide hemen hemen hiç yürümez. Bu durum Şekil 3.11’ de görülmektedir. Yine de aynı sıcaklıkta sıvı filmi durumunda reaksiyon mümkün olmaktadır. Sıvı filmi durumu ve süspansiyon durumu için üretilen asetonun miktarı sırasıyla 0,34 ve 12 mmol olmuştur. Sıvı filmi durumundaki reaksiyon, substrat / katalizör oranına karşı daha hassastır. Benzer bir özellik, karbon destekli Ru-Pt kompozit katalizörde de gözlenmiştir (Şekil 3.13). Bu katalizörün aktivitesi Ru katalizöre göre biraz daha yüksektir ve molce % 83 aseton içeren ortamda bile etkilidir (Meng vd., 1997).

Mooksuwan ve Kumar (2000), deneysel çalışmalarında 2-propanol / aseton çiftinin performansını 60-80 °C aralığında incelemiş, reaksiyon sıcaklığı, katalizör konsantrasyonu, azot akışı ve aseton konsantrasyonunun etkilerini reaksiyon hızı ve oluşan hidrojen temelinde irdelemiştir. Çalışmada yüksek aktivitesi nedeniyle (düşen film tipi reaktörde % 14,6 dönüşüm) katalizör olarak (ağırlık % 10 Ru / Pt-C (Ru:Pt = 1:1) kullanılmıştır. Maksimum ilk reaksiyon hızı, 70-80 °C’ de ve 1,3 g / l katalizör konsantrasyonunda 54 mmol / h olarak elde edilmiştir. Maksimum ısı kullanımına % 4,5 ile 100 °C’ de ve 1,3 g / l katalizör konsantrasyonunda ulaşılmıştır. Azot akışının reaksiyon hızını fazlasıyla etkilediği görülmüştür.



Şekil 3.11 Kaynama ve geri besleme şartlarında aseton miktarının fonksiyonu olarak reaksiyon hızı [Ru / C katalizör (ağ. % 5) 1 g, dış ısıtma 100 °C] o süspansiyon durumu ve o sıvı filmi durumu (Meng vd., 1997)



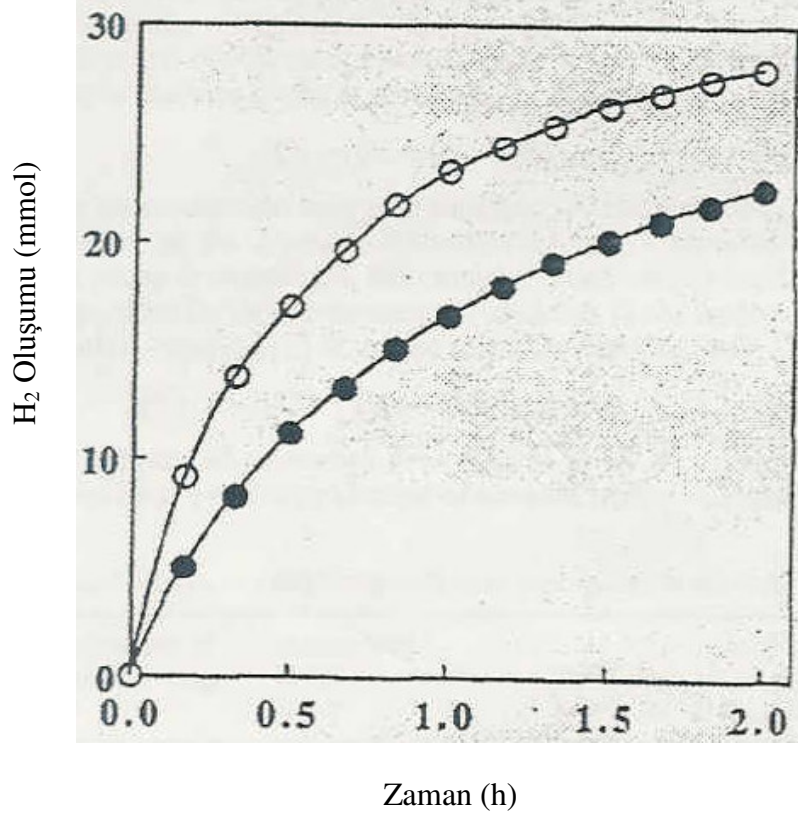
Şekil 3.12 Kaynama ve geri besleme şartlarında reaksiyon hızı [Ru / C katalizör (ağ. % 5) 1 g, dış ısıtma 100 °C] o süspansiyon durumu ve o sıvı filmi durumu (Meng vd., 1997)

Ayrıca, Mooksuwan ve Kumar' ın bildirdiğine göre (2000), Kim vd. ve Doi ve Tanaka, Ni katalizörün, 2-propanolün asetona dehidrojenasyonu reaksiyonunun hızına etkisini incelemişlerdir. Kim vd., 82,4 °C' de 500 ml 2-propanolde sırasıyla 1,76; 6,69; 21,72 ve 32 g Raney Ni kullanmışlardır. 1,7-6,69 g arasında reaksiyon hızının sabit olduğunu görmüşlerdir. Doi ve Tanaka' nın çalışması, birim alkol hacmi başına katalizör miktarının artmasıyla reaksiyon hızının azaldığını göstermiştir. Doi vd.' nin 180 litre 2-propanolde 81,4 g süspanse Ru-Pd / C katalizör ile (ağ. % 5, Ru: Pd=4:1) yürüttüğü çalışma, reaksiyon hızının konsantrasyonla arttığını göstermiştir. Bunun nedeni, ürünlerin katalizör yüzeyinden daha kolay buharlaşmasıdır.

Reaksiyon hızı aynı zamanda 2-propanol miktarından da etkilenir. 2-propanolün litresi başına aynı miktarda katalizör için 2-propanol miktarı arttıkça reaksiyon hızı artar. Sıvı fazda aseton konsantrasyonu ne kadar fazla ise reaksiyon hızı o ölçüde düşüktür. Karıştırma hızı artırılarak ürünlerin katalizör yüzeyinden uzaklaştırılması hızlandırıldığı için dehidrojenasyon da hızlanır ve verim artırılır. Sistemden azot gibi inert bir gaz geçirilerek katalizör partiküllerinin çözeltide iyi süspanse olması ve etkili karıştırma sağlanır. Böylece reaksiyonun gerçekleşmesi için uygun ortam sağlanır (Mooksuwan ve Kumar, 2000).

Doheim ve El-Shobaky (2001), etanol ve 2-propanolün katalitik dönüşümünü, ZnO ile arıtılmış çeşitli katılar üzerinde yürütmüştür. Katalizör yüzeyinde OH⁻ konsantrasyonunun artmasının, alkollerin dehidrojenasyonu için kullanılan katalizörlerin aktivitesini arttırdığı çok iyi bilinmektedir. γ -alumina destekli saf Co₃O₄, ince toz halindeki Al(OH)₃' ün bilinen miktarına, belirli miktarda kobalt nitratin en az miktarda destile suda çözünmesiyle elde edilen çözeltinin emdirilmesiyle hazırlanır. Oluşan katı Zn(NO₃)₂ çözeltisi ile temizlenir. Eklenen çinko miktarı % ZnO ağırlığı olarak ifade edilir. Az miktarda ZnO ilavesi ve bunu takip eden kalsinasyon, partikül büyüklüğünü azaltarak Co₃O₄' ün dispersiyon derecesinde önemli artış sağlamıştır. Küçük miktarda ZnO ilavesi ile katalitik aktivite (toplam dönüşüm) önemli miktarda artırılmıştır. % 2,63 ZnO için maksimum değer elde edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının artmasıyla her iki alkolün de dehidrasyon yönünde seçiciliği azalırken dehidrojenasyon yönünde artar. Al₂O₃' ün çok çeşitli organik substratlar için dehidrasyon katalizörü olarak kullanıldığı çok iyi bilinmektedir.

Co_3O_4 ise dehidrojenasyon reaksiyonları için aktif bir katalizördür. Yani Al_2O_3 / Co_3O_4 sisteminde hem dehidrasyon, hem de dehidrojenasyon gerçekleşir. Eklenen ZnO miktarı arttıkça seçicilik dehidrojenasyon yönünde artmakta, dehidrasyon reaksiyonları azalmaktadır.



Şekil 3.13 Kaynama ve geri besleme şartlarında aseton içeriğinin fonksiyonu olarak hidrojen oluşum hızı [Ru-Pt / C katalizör (ağ. % 5) 1 g, karıştırmasız, çözelti 5 cm³, dış ısıtma 100° C] o ağ. % 5 ve o ağ. % 33 (Meng vd., 1997)

4 KİMYASAL ISI POMPASI HESAPLAMALARI

4.1 Buharlaşma Gizli Isısının (ΔH_v) Hesabı

Birim miktardaki maddenin sabit sıcaklıkta ve basınçta bir fazdan diğerine geçişi sırasındaki entalpi değişimine “gizli ısı”, buharlaşma sırasında meydana gelen entalpi değişimine ise “buharlaşma gizli ısı” adı verilir (Felder ve Rousseau, 1986). Buharlaşma entalpisi olarak ta adlandırılır. Doymuş buharın entalpisi ile, aynı sıcaklıktaki doymuş sıvının entalpisi arasındaki farka eşittir (Reid vd. , 1988).

Gizli ısı kalorimetrik olarak ölçülebilir. Bazı maddeler için seçilen sıcaklıkta deneysel değerler mevcuttur. Yine de bu tür bilgiler ilgilenilen sıcaklık için genelde mevcut değildir. Bu durumda gizli ısının tahmini için kestirim yöntemleri kullanılır. Geliştirilen yöntemler iki amaç içindir (Smith ve Van Ness, 1987):

- Normal kaynama noktasındaki buharlaşma gizli ısısının belirlenmesi
- Bilinen bir sıcaklıktaki değerden hareketle herhangi bir sıcaklıktaki değer kestirimi

4.1.1 Normal Kaynama Noktasında Buharlaşma Gizli Isısı (ΔH_{vb}) Hesabı

Korelasyonlarda zaman zaman kullanılan saf bileşen sabitlerinden birisi normal kaynama noktasındaki buharlaşma gizli ısıdır. Bu parametrenin kestirimi için kullanılan bazı teknikler aşağıda tartışılmış ve ek olarak çeşitli özel kestirim yöntemleri önerilmiştir (Reid vd., 1988).

- **Riedel Eşitliği**

Normal kaynama noktasında ΔH_v ' nin kestirimi için Riedel tarafından önerilen eşitlik kullanışlı bir yöntemdir (Smith ve Van Ness, 1987) ve aşağıdaki şekilde formüle edilmiştir (Reid vd., 1988):

$$\Delta H_{vb} = 1,093RT_c[T_{br}(\ln P_c - 1,013)/(0,930 - T_{br})] \quad (4.1)$$

Bu eşitlik ampirik bir ifade için oldukça doğrudur. Hata oranı nadiren % 5' i geçmekte (Smith ve Van Ness, 1987), genellikle % 2' nin altında kalmaktadır (Reid vd., 1988).

- **Chen Yöntemi**

Chen, buhar basınçlarını, eksantrik faktörü elimine edecek şekilde korele etmek için (4.2) eşitliğini ve Pitzer ve arkadaşları tarafından önerilen benzer bir ifadeyi kullanmış, ΔH_v , P_{vpr} ve T_r arasında bir korelasyon elde etmiştir (Reid vd., 1988).

$$\Delta H_{vb} / RT_c = T_r(\Delta S_v^{(0)} + w \Delta S_v^{(1)}) / R \quad (4.2)$$

Normal kaynama noktasına uygulandığında (4.3) eşitliği elde edilir.

$$\Delta H_{vb} = RT_c T_{br}(3,978T_{br} - 3,958 + 1,555 \ln P_c) / (1,07 - T_{br}) \quad (4.3)$$

Doğruluğu Riedel denkleminde benzerdir. Daha kompleks bir testte Chen eşitliği 169 maddenin literatürdeki ΔH_{vb} değeri ile karşılaştırılmış ve % 2,1 ortalama hata bulunmuştur (Reid vd., 1988).

- **Vetere Yöntemi**

Vetere, Chen' in önerdiğine benzer aşağıdaki ilişkiyi önermiştir:

$$\Delta H_{vb} = RT_c T_{br}(0,4343 \ln P_c - 0,69431 + 0,89584 T_{br}) / (0,37691 - 0,37306 T_{br} + 0,15075 P_c^{-1} T_{br}^{-2}) \quad (4.4)$$

Bu eşitlik ΔH_{vb} ' nin tahmininde başarılı olmaktadır. Hatalar % 2' nin altındadır (Reid vd., 1988).

- **Trouton Kuralı**

Trouton kuralı, normal kaynama noktasındaki buharlaşma gizli ısısının (standart buharlaşma ısısı) kestirimi için kullanılan basit bir formüldür. Trouton kuralına göre:

$$\Delta H_{vb} \approx 0,088 T_b \text{ (apolar sıvılar)} \quad (4.5)$$

$$\Delta H_{vb} \approx 0,109T_b \text{ (su ve düşük molekül ağırlıklı alkoller)} \quad (4.6)$$

Bu eşitlikte T_b sıvının normal kaynama noktasıdır. Trouton kuralı ΔH_{vb} ' nin kestirimi için $\pm \% 30$ kesinlik sağlar (Felder ve Rousseau, 1986).

- **Giacalone Eşitliği**

$$\Delta H_{vb} = RT_c \Delta Z_{vb} [T_{br} (\ln P_c - 1,01325) / (1 - T_{br})] \quad (4.7)$$

(4.7) denklemi genellikle ΔZ_{vb} ' nin 1 alındığı durumlarda ΔH_{vb} ' nin hızlı bir şekilde kestirimi için sıkça kullanılmaktadır. Bu haliyle Giacalone eşitliği olarak adlandırılmaktadır. Bu basitleştirilmiş denklemin kapsamlı testleri denklemin ΔH_{vb} ' yi normalin bir miktar üzerinde bulduğunu göstermektedir. Denklemin doğruluğunu artırmak için düzeltme terimleri önerilmiş ancak diğer bağıntılarla daha iyi sonuçlar elde edildiği belirtilmiştir (Reid vd., 1988).

Bu yöntemlerin dışında ΔH_{vb} ' nin kestirimi için bir dizi farklı yöntem önerilmiştir. Bunlar, yukarıda sayılanlara göre önemli avantajlar sunmamaktadır (Reid vd., 1988).

Çizelge 4.1' de, yukarıda açıklanan yöntemlerin bazıları kullanılarak kestirilen değerlerle deneysel ΔH_{vb} değerleri karşılaştırılmaktadır. Riedel, Chen ve Vetere bağıntıları kullanışlı ve genellikle kesindir. Her durumda T_b , T_c ve P_c değerleri bilinmeli veya kestirim yöntemleri kullanılmalıdır (Reid vd., 1988). Riedel ve Chen teknikleri geniş sıcaklık aralıkları ve çeşitli akışkan tipleri için ortalama alınırsa yaklaşık olarak aynı hatayı vermektedir. Bunlar mühendislik hesapları için tatmin edici sonuçlar verir. 94 adet bileşiğin deneysel ve hesaplanan sonuçlarının karşılaştırılması, Riedel ve Chen yöntemleri için sırasıyla $\% 1,8$ ve $\% 1,7$ ortalama hata göstermektedir. Verilmiş bir sıcaklıktaki ΔH_v değerinden, farklı bir sıcaklıktaki değerini kestirmek için Watson korelasyonu kullanılır. Literatürde böyle bir değere ulaşmak referans sıcaklıklar için mümkündür (Chopey, 1994).

Çizelge 4.1 ΔH_{vb} ' nin Hesaplanan ve Deneysel Değerleri' nin Karşılaştırması
(Reid vd., 1988)

		Ortalama Mutlak Hata Yüzdesi			
Bileşen Sınıfları	Bileşen Sayısı	Giacalone	Riedel	Chen	Vetere
Doymuş Hidrokarbonlar	22	2,9	0,9	0,4	0,4
Doymamış Hidrokarbonlar	8	2,4	1,4	1,2	1,2
Sikloparafinler ve Aromatikler	12	1,1	1,3	1,2	1,1
Alkoller	7	3,6	4,0	4,0	3,8
Azot ve Kükürt Bileşikler (Organik)	10	1,6	1,7	1,7	1,9
Halojenlenmiş Bileşikler	10	1,3	1,6	1,5	1,5
Nadir Gazlar	5	8,4	2,1	2,2	2,5
Azot ve Kükürt Bileşikleri (İnorganik)	4	3,0	2,7	2,7	2,1
İnorganik Halidler	4	0,6	1,4	1,4	0,9
Oksitler (İnorganik)	6	6,9	4,4	4,9	4,6
Diğer Polar Bileşikler	6	2,2	1,5	1,8	1,6
Toplam	94	2,8	1,8	1,7	1,6

4.1.2 Buharlaşma Gizli Isısının Sıcaklıkla Değişimi

- **Watson Denklemi**

Buharlaşma gizli ısısı sıcaklıkla birlikte azalır ve kritik noktada sıfır olur. ΔH_v ve sıcaklık arasında sıkça kullanılan bir korelasyon Watson bağıntısıdır.

$$\Delta H_{v2} = \Delta H_{v1} [(1-T_{r2}) / (1-T_{r1})]^n \quad (4.8)$$

n için genellikle 0,375 veya 0,380 seçilir. Ancak Viswanath ve Kuloor, n değerinin (4.9) eşitliğinden elde edilmesini tavsiye etmektedirler (Reid vd., 1988).

$$n = (0,00264\Delta H_{vb} / RT_b + 0,8794)^{10} \quad (4.9)$$

- **Fish-Lielmezs Denklemi**

Fish ve Lielmezs ΔH_v -T korelasyonu için farklı bir yol önermektedir (Reid vd., 1988).

$$\Delta H_v = \Delta H_{vb} (T_r / T_{br})(X + X^q / 1 + X^p) \quad (4.10)$$

$$X = (T_{rb} / T_r)(1 - T_r / 1 - T_{br}) \quad (4.11)$$

Burada T_{br} , kaynama noktasındaki indirgenmiş sıcaklığı göstermektedir. q ve p parametreleri aşağıdaki gibidir:

Çizelge 4.2 ΔH_v ' nin korelasyonu için Fish ve Lielmezs' in önerdiği sabitler (Reid vd., 1988)

	q	p
Sıvı metaller	0,20957	-0,17467
Kuantum sıvıları*	0,14543	0,52740
İnorganik ve organik sıvılar	0,35298	0,13856

* Helyum, hidrojen, döteryum, neon

$n = 0,38$ için (4.8) eşitliğiyle karşılaştırıldığında (4.10) eşitliği $T < T_b$ için biraz daha küçük değerler verirken $T > T_b$ için bir miktar yüksek değerler verir. Sıvı metaller ve kuantum sıvıları için (4.10) eşitliği daha doğru sonuçlar verirken, inorganik ve organik sıvılar için Fish ve Lielmezs tarafından bildirilen ortalama hatalar her iki eşitlik için de benzerdir (Reid vd., 1988).

4.2 Gazlarda Isı Kapasitesi' nin Sıcaklıkla Değişimi

İdeal gaz ısı kapasitelerinin kestirimi için kullanılabilecek dört yöntem mevcuttur. Bunlar Joback, Benson, Yoneda ve Thinh yöntemleridir (Reid vd., 1988). Bu yöntemlerin hepsi yaklaşık olarak aynı kesinliğe sahiptir ve alışılmışın çok dışında yapılar olmadığı sürece hatalar % 1-2 civarındadır. Joback yöntemi uygulaması en kolay olandır ve geniş bir kullanım alanına sahiptir. Yoneda yöntemi Joback yöntemine benzer, ancak burada üçüncü derece yerine ikinci derece bir polinom kullanılmıştır. Thinh yöntemi daha kompleksdir. Benson yöntemi bir grup katkı yöntemidir ve gruplara 100' er K' lik artışlar halinde değer verilmiştir. Thinh yöntemi dışında hiçbir yöntem 280 K-1100 K ortalama aralığı dışında kullanılmamalıdır. Thinh yöntemi hidrokarbonlar için 200 K-1500 K aralığında kullanılabilir. Ayrıca, literatürde bazı bileşikler için spesifik polinom sabitleri verilmiştir. Bu sabitler kullanılarak (4.12) eşitliği vasıtasıyla gazların ısı kapasiteleri sıcaklığın fonksiyonu olarak elde edilebilir. Yukarıda bahsedilen kestirim yöntemleri yerine bilgi bankasında çalışılan bileşik için değerler mevcutsa bu değerler kullanılmalıdır (Reid vd., 1988).

$$C_p = C_{pVAP} A + (C_{pVAP} B)T + (C_{pVAP} C)T^2 + (C_{pVAP} D)T^3 \quad (4.12)$$

4.3 Sıvılarda Isı Kapasitesi' nin Sıcaklıkla Değişimi

Sıvıların ısı kapasitelerinin kestiriminde kullanılan yöntemler dört genel kategoriye ayrılır: teorik, grup katkı yöntemi, karşılıklı haller yöntemi ve Watson' un termodinamik çevrimi. Teorik yöntemlerle ilgili olarak mühendislik uygulamalarında kullanılabilecek güvenilir kestirim yaklaşımları henüz geliştirilememiştir. Grup katkı yöntemleri, bir moleküldeki farklı grupların toplam molar ısı kapasitesine, diğer gruplardan bağımsız olarak belirli bir değerle katkıda bulunduğu varsayımına dayanır. Johnson ve Huang, Shaw ve Chueh ve Swanson, oda sıcaklığında C_{pL} ' in kestirimi için farklı molekül gruplarına farklı değerler önermiştir (Reid vd., 1988). Shaw ve Chueh-Swanson yöntemleri kesindir, ancak ikincisi daha genel bir ifadedir. Diğer bir grup katkı yöntemi Missenard tarafından önerilen ve (-25)-(+100) °C arasında kullanılan yöntemdir. Missenard yöntemi ikili bağ içeren bileşiklerde kullanılamaz.

Chueh-Swanson yönteminde hata oranı % 2-3' ü nadiren geçerken, Missenard yönteminde bu oran $\pm$ % 5' tir.

Sıvıların ısı kapasitesinin kestirimi için karşılıklı haller yöntemlerinden de yararlanılabilir. Bunlardan biri, Bondi' nin önerdiği ve Rowlinson tarafından modifiye edilen eşitliktir (Reid vd., 1988).

- **Rowlinson- Bondi Yöntemi**

Rowlinson, Bondi' nin önerdiği denkliklerden birini modifiye ederek (4.13) eşitliğini elde etmiştir (Reid vd., 1988).

$$(C_{PL} - C_p^\circ) / R = 1,45 + 0,45(1 - T_r)^{-1} + 0,25w[17,11 + 25,2(1 - T_r)^{1/3}T_r^{-1} + 1,742(1 - T_r)^{-1}] \quad (4.13)$$

Rowlinson-Bondi yöntemi düşük T_r değerlerinde uygulanabilir. Bu yöntemde C_p° , T_c ve w değerlerine ihtiyaç vardır. Hata oranları genelde % 5' ten küçüktür.

4.4 Buhar Basıncı'nın Sıcaklıkla Değişimi

Buhar basınçlarıyla ilgili yayımlanmış pek çok eşitlik olsa da bunların bir kısmı belirli bir kesinliğe ve genelliğe sahiptir. Farklı kestirim yöntemleri için T_b gibi parametrelere, ayrıca Gomez-Thodos eşitliği için T_c ' ye, Lee-Kesler ve iki referans akışkanı yöntemi için w ve T_c ' ye ihtiyaç vardır. Bu yöntemler yardımıyla bu kadar az girdiyle ve geniş bir sıcaklık aralığında son derece iyi kestirim yapılması inanılmazdır. Bu yöntemlerden en düşük kesinliğe sahip olanı beklendiği gibi, özellikle düşük sıcaklıklarda, Clapeyron eşitliğidir. Sabitler 2,0-2,7 barın altında yürütülmüş deneyler sonucu elde edilmişse, Antoine denklemi bu basınçların üzerinde kullanılmamalıdır. Sabitlerin kullanılabileceği bir aralık için bu metot oldukça güvenilir sonuçlar verir. Wagner yöntemi, buhar basınçlarının kestirimi için en güvenilir sonuçları vermektedir, bunun dışında Lee-Kesler, Gomez-Thodos ve iki referans akışkanı yöntemleri de tatmin edicidir. Wagner denklemi yüksek sıcaklıklar için güvenle ekstrapole edilebilir. İndirgenmiş sıcaklığın 0,5' in altında olması durumunda Lee-Kesler veya iki referans akışkanı yöntemleri tavsiye edilir. Alkollerin

dışında hata oranları % 30' un altındadır. İndirgenmiş sıcaklıkları 0,5-1,0 arasında olan polar bileşiklerdeki kestirimler için Gomez-Thodos veya iki referans akışkanı yöntemleri önerilmektedir. Belirli bir bileşik için gerekli sabitler literatürde mevcutsa, ilgili denklemle birlikte bu değerler kullanılmalıdır. Çalışılan bileşiğe ait bilgi bankasındaki verilere göre aşağıdaki ifadelerden uygun olan kullanılabilir (Reid vd., 1988).

$$\ln (P_{vp} / P_c) = (1-x)^{-1} [(VP A)x + (VP B)x^{1.5} + (VP C)x^3 + (VP D)x^6] \quad (4.14)$$

$$x = 1 - (T / T_c) \quad (4.15)$$

$$\ln P_{vp} = VP A - (VP B) / T + (VP C) \ln T + (VP D)(P_{vp}) / T^2 \quad (4.16)$$

4.5 Reaksiyon Isısı Değişimi'nin (ΔH) Sıcaklıkla İlişkisi

Standart reaksiyon ısısı (ΔH°), sıcaklığın fonksiyonu olarak aşağıdaki şekilde ifade edilebilir (Chopey, 1994):

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} + \int_{298}^T [\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta dT^3] dT \quad (4.17)$$

Buradaki Δa , Δb , Δc ve Δd katsayıları, sıvı faz ısı kapasitesinin sıcaklığa bağlı ifadesindeki katsayılardır. İntegral çözülerek aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$\Delta H_T = \Delta H^\circ_{298} + \Delta a(T - 298) + \Delta b/2(T^2 - 298^2) + \Delta c/3(T^3 - 298^3) + \Delta d/4(T^4 - 298^4) \quad (4.18)$$

Aritmetik kısmi sadeleştirmelerden sonra (4.18) eşitliği aşağıdaki şekli alır (Chopey, 1994):

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H_0 + \Delta aT + (\Delta b/2)T^2 + (\Delta c/3)T^3 + (\Delta d/4)T^4 \quad (4.19)$$

Burada, ΔH_0 sadeleştirmelerin ardından elde edilen integral sabitidir. İntegral sabiti, $T=298$ K için, (4.19) eşitliğindeki ΔH°_T yerine, sıvı fazda dehidrojenasyon reaksiyonunun 298 K'deki oluşum entalpisi ($\Delta H_{f, \text{ sıvı}}$) konarak hesaplanır. Standart oluşum entalpisi ($\Delta H_{f, \text{ sıvı}}$) ise şu şekilde bulunur:

$$\Delta H_{f, \text{ sıvı}} = \Delta H_{f, \text{ sıvı}} (\text{ürünler}) - \Delta H_{f, \text{ sıvı}} (\text{girenler}) \quad (4.20)$$

$$\Delta H_{f, \text{sıvı}} (\text{ürünler}) = \Delta H_{f, 298} (\text{ürünler}) - \Delta H_{v, 298} (\text{ürünler}) \quad (4.21)$$

$$\Delta H_{f, \text{sıvı}} (\text{girenler}) = \Delta H_{f, 298} (\text{girenler}) - \Delta H_{v, 298} (\text{girenler}) \quad (4.22)$$

Burada $\Delta H_{f, \text{sıvı}}$, bileşiklerin sıvı fazda oluşum entalpileri; $\Delta H_{f, 298}$, oda sıcaklığındaki oluşum entalpileri; ΔH_{vb} ise kaynama noktasındaki buharlaşma gizli ısılarıdır.

4.6 Gibbs Serbest Enerji Değişimi'nin (ΔG) Sıcaklıkla İlişkisi

Bir reaksiyonun Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG), sıcaklığın fonksiyonu olarak aşağıdaki şekilde ifade edilebilir (Chopey, 1994):

$$\Delta G^\circ = \Delta H_0 - \Delta aT - (\Delta b / 2)T^2 + (\Delta c / 3)T^3 - (\Delta d / 4)T^4 - IRT \quad (4.23)$$

ΔH_0 , (4.19) eşitliğindeki integral sabiti, Δa , Δb , Δc ve Δd katsayıları ise sıvı faz ısı kapasitesinin sıcaklığa bağlı ifadesindeki katsayılardır. ΔG° 'nin literatürden bulunan oda sıcaklığındaki ($T = 298 \text{ K}$) değeri (4.23) eşitliğinde yerine yazılarak IRT çarpımı hesaplanabilir.

4.7 Denge Sabiti'nin Hesaplanması

Kimyasal reaksiyona ait denge sabiti bu çalışmada aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır (Reid vd., 1988):

$$\ln K = - \Delta G^\circ / RT \quad (4.24)$$

4.8 Denge Bileşimi'nin Hesaplanması

Denge bileşiminin hesaplanmasında bu çalışmada aşağıdaki eşitlikten faydalanılmıştır:

$$[P_{vpA} \cdot P_{vpB} - (P_{vpB})^2] (x_B)^2 + (P_{vpB} \cdot P - P_{vpA} \cdot P_{vpB} + K \cdot P_{vpA}) x_B - K \cdot P_{vpA} = 0 \quad (4.25)$$

Bu eşitlik, aşağıda verilen temel denkliklerden türetilmiştir. Burada $_A$ alt indisi n-hekzanı, $_B$ alt indisi 1-hekzeni, $_C$ alt indisi ise hidrojeni göstermektedir.

$$x_A + x_B = 1 \quad (4.26)$$

$$y_A + y_B + y_C = 1 \quad (4.27)$$

$$y_B = x_B \cdot P_{vpB} \quad (4.28)$$

$$y_A = x_A \cdot P_{vpA} \quad (4.29)$$

$$K = (y_A \cdot y_C / y_B)P \quad (4.30)$$

Bu eşitliği, ikinci dereceden bir polinom olarak düşündüğümüzde şu şekilde çözebiliriz:

$$a = [P_{vpA} \cdot P_{vpB} - (P_{vpB})^2] \quad (4.31)$$

$$b = P_{vpB} \cdot P - P_{vpA} \cdot P_{vpB} + K \cdot P_{vpA} \quad (4.32)$$

$$c = - K \cdot P_{vpA} \quad (4.33)$$

olmak üzere,

$$\Delta = b^2 - 4ac \quad (4.34)$$

Denklemin kökü olan x_B için iki çözüm mevcuttur, bunlar:

$$x_{B1} = [-b - (\Delta)^{1/2}] / 2.a \quad \text{veya,} \quad (4.35)$$

$$x_{B2} = [-b + (\Delta)^{1/2}] / 2.a \quad (4.36)$$

x_{B2} için gerçek kök bulunduktan sonra, sıvı ve gaz fazındaki mol fraksiyonları (4.26), (4.27), (4.28) ve (4.29) eşitlikleri yardımıyla hesaplanır.

5 BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde n-hekzan / 1-hekzen / hidrojen sisteminin, bir kimyasal ısı pompasında kullanılacak reaksiyon çifti adayı olarak fizibilitesi çalışılmıştır. Sistem termodinamik veriler ve denge verileri temelinde teorik olarak irdelenmiş ve sistemin ısı verim sınırları belirlenmiştir. Bu amaçla yararlanılan kestirim yöntemleri ve izlenen adımlar detaylı olarak açıklanmıştır. Reaksiyon çifti için en iyi sonuç, $P = 4$ atm.'de elde edilmiş ve bu sonuçlar aşağıda detaylı olarak verilmiştir. n-hekzanın dehidrojenasyonuna ilişkin tersinir reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir:



- Fiziksel Büyüklükler**

n-hekzan ve 1-hekzene ait fiziksel büyüklükler Çizelge 5.1' de verilmiştir.

Çizelge 5.1 n-hekzan ve 1-hekzene ait fiziksel büyüklükler ($P = 4$ atm)
(Reid vd., 1988)

	n-Hekzan	1-Hekzen
P_c (atm)	29,7	31,3
T_b (K)	393,9	388,2
T_c (K)	507,5	504
T_{br}	0,776	0,770

- Normal Kaynama Noktasında Buharlaşma Gizli Isıları (ΔH_{vb})**

Bileşiklerin normal kaynama noktasındaki buharlaşma gizli ısıları (ΔH_{vb}), Riedel eşitliği (4.1) kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen değerler Çizelge 5.2' de verilmiştir.

Çizelge 5.2 Bileşiklerin normal kaynama noktasındaki buharlaşma gizli ısıları

	n-Hekzan	1-Hekzen
ΔH_{vb} (J / mol)	55.340	53.660

- **Buharlaşma Gizli Isılarının Sıcaklığa Bağlı İfadesi (ΔH_v)**

Bileşiklerin, sıcaklığın fonksiyonu olarak buharlaşma gizli ısıları (ΔH_v), Watson denklemi (4.8) ile hesaplanmıştır. Denklemdaki n değerleri, literatürde önerildiği gibi (4.9) eşitliğiyle, n-hekzan ve 1-hekzen için sırasıyla 0,454 ve 0,450 olarak bulunmuştur. Elde edilen değerler Çizelge 5.3’ te verilmiştir.

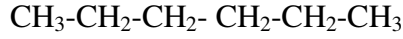
Çizelge 5.3 Bileşiklerin buharlaşma gizli ısılarının sıcaklıkla değişimi (ΔH_v)

T_L (K)	n-Hekzan (J / mol)	1-Hekzen (J / mol)
388,2	5,658E+04	5,366E+04
389,0	5,641E+04	5,349E+04
389,7	5,626E+04	5,335E+04
390,5	5,608E+04	5,318E+04
391,2	5,593E+04	5,303E+04
392,0	5,576E+04	5,286E+04
392,8	5,558E+04	5,269E+04
393,9	5,534E+04	5,246E+04

- **Sıvı Faz Isı Kapasitelerinin Sıcaklığa Bağlı İfadesi**

Sıcaklığın fonksiyonu olarak sıvı faz ısı kapasiteleri n-hekzan için Missenard grup katkı yöntemi, 1-hekzen için Rowlinson-Bondi yöntemi (4.13 eşitliği) kullanılarak hesaplanmıştır. n-hekzan için Missenard tarafından önerilen (Reid vd., 1988) sıcaklığa bağlı grup katkıları Çizelge 5.4’ te verilmiştir. Rowlinson-Bondi yöntemiyle yapılan hesaplamalarda kullanılan w ve C_p° değerleri Çizelge 5.5’ te verilmiştir. Hesaplamaların yapıldığı sıcaklıklar için ihtiyaç duyulan değerler, enterpolasyon ile elde edilmiştir. Sıcaklıklara göre elde edilen C_{pL} değerleri Çizelge 5.6’ da verilmiştir.

n-hekzanın açık formülü aşağıdaki gibidir.



Çizelge 5.4 n-hekzan için Missenard tarafından önerilen grup katkıları (Reid vd., 1988)

Grup	298 K (J / mol K)	323 K (J / mol K)	348 K (J / mol K)	373 K (J / mol K)
-CH ₃	41,6	43,5	45,8	48,3
-CH ₂	28,2	29,1	29,9	31,0

Çizelge 5.5 1-hekzen için Rowlinson-Bondi yönteminde kullanılan w ve C_p° değerleri (Stull vd., 1987)

Sıcaklık (K)	C_p° (kal./ mol K)	w
298	31,63	0,285
300	31,78	
400	40,03	

Çizelge 5.6 Missenard grup katkı ve Rowlinson-Bondi yöntemleriyle elde edilen C_{pL} değerleri

T (K)	n-Hekzan (J / mol K)	1-Hekzen (J / mol K)
298	196,0	132,4
323	203,4	140,9
348	211,2	149,6
373	220,6	158,2

Çizelge 5.6' daki değerlerle, ilgili sıcaklıklar için oluşturulan dört bilinmeyenli dört denklem çözülerek ısı kapasitesinin sıcaklığa bağlı ifadeleri elde edilmiştir.

$$a + 298 b + 298^2 c + 298^3 d = 196 \quad (5.2)$$

$$a + 323 b + 323^2 c + 323^3 d = 203,4 \quad (5.3)$$

$$a + 348 b + 348^2 c + 348^3 d = 211,2 \quad (5.4)$$

$$a + 373 b + 373^2 c + 373^3 d = 220,6 \quad (5.5)$$

$$a + 298 b + 298^2 c + 298^3 d = 132,4 \quad (5.6)$$

$$a + 323 b + 323^2 c + 323^3 d = 140,9 \quad (5.7)$$

$$a + 348 b + 348^2 c + 348^3 d = 149,6 \quad (5.8)$$

$$a + 373 b + 373^2 c + 373^3 d = 158,2 \quad (5.9)$$

Yukarıda verilen eşitlik sistemleri çözülerek n-hekzan ve 1-hekzen için sırasıyla şu ifadeler elde edilmiştir:

$$C_{p_{nH}} = -289,81 + 4,093 T_i - 1,208 \times 10^{-2} T_i^2 + 1,280 \times 10^{-5} T_i^3 \quad (5.10)$$

$$C_{p_{1H}} = 197,18 - 1,142 T_i + 4,374 \times 10^{-3} T_i^2 - 4,226 \times 10^{-6} T_i^3 \quad (5.11)$$

Gaz fazında bulunan hidrojen için Çizelge 5.7' deki katsayılar ve (4.12) eşitliği kullanılarak şu ifade elde edilir:

$$C_p = 27,14 + 9,274 \times 10^{-3} T - 1,381 \times 10^{-5} T^2 + 7,645 \times 10^{-9} T^3 \quad (5.12)$$

Buna göre, endotermik dehidrojenasyon reaksiyonu için ΔC_p ' nin sıcaklığa bağlı ifadesi aşağıdaki şekilde elde edilir:

$$\Delta C_{pd} = C_p (\text{ürünler}) - C_p (\text{girenler}) \quad (5.13)$$

$$\Delta C_{pd} = 514,13 - 5,226 T_i + 1,644 \times 10^{-2} T_i^2 - 1,706 \times 10^{-5} T_i^3 \quad (5.14)$$

- **Gaz Fazı Isı Kapasitelerinin Sıcaklığa Bağlı İfadesi**

Sıcaklığın fonksiyonu olarak gazların ısı kapasiteleri, Reid vd. (1988) tarafından önerilen katsayılar ve (4.12) eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Bu eşitlikteki sabitler Çizelge 5.7'de verilmiştir.

Çizelge 5.7 Gazların ısı kapasitesinin hesabında kullanılan sabitler (Reid vd., 1988)

	n-hekzan	1-hekzen	Hidrojen
$C_{p \text{ VAP A}}$	-4,413	- 1,746	27,14
$C_{p \text{ VAP B}}$	$5,820 \times 10^{-1}$	$5,309 \times 10^{-1}$	$9,274 \times 10^{-3}$
$C_{p \text{ VAP C}}$	$- 3,119 \times 10^{-4}$	$- 2,903 \times 10^{-4}$	$- 1,381 \times 10^{-5}$
$C_{p \text{ VAP D}}$	$6,494 \times 10^{-8}$	$6,054 \times 10^{-8}$	$7,645 \times 10^{-9}$

Bu durumda gaz fazındaki n-hekzan ve 1-hekzen için (4.12) eşitliğine göre sırasıyla şu eşitlikler elde edilir:

$$C_{p_{nH}} = - 4,413 + 5,820 \times 10^{-1} T_i - 3,119 \times 10^{-4} T_i^2 + 6,494 \times 10^{-8} T_i^3 \quad (5.15)$$

$$C_{p_{1H}} = - 1,746 + 5,309 \times 10^{-1} T_i - 2,903 \times 10^{-4} T_i^2 + 6,054 \times 10^{-8} T_i^3 \quad (5.16)$$

Hidrojen için (5.12) eşitliği geçerlidir. Buna göre, ekzotermik hidrojenasyon reaksiyonu için ΔC_p ' nin sıcaklığa bağlı ifadesi aşağıdaki şekilde elde edilir:

$$\Delta C_{ph} = C_p (\text{ürünler}) - C_p (\text{girenler}) \quad (5.17)$$

$$\Delta C_{ph} = - 29,807 + 4,183 \times 10^{-2} T_i - 7,790 \times 10^{-6} T_i^2 - 3,245 \times 10^{-9} T_i^3 \quad (5.18)$$

• **Standart Reaksiyon Isısı'nın Sıcaklıkla Değişimi (ΔH°_T)**

Standart reaksiyon ısısı değişiminin sıcaklığa bağlı ifadesini türetmek amacıyla ihtiyaç duyulan veriler Çizelge 5.8' de verilmiştir.

Çizelge 5.8 n-hekzan / 1-hekzen çiftine ait oluşum entalpisi ve buharlaşma gizli ısısı değerleri (Stull vd., 1987)

	n-hekzan (J / mol)	1-hekzen (J / mol)
$\Delta H_{f, 298}$	-167.153	- 41.663
$\Delta H_{v, 298}$	31.480	30.640
$\Delta H_{f, sıvı}$	- 198.633	- 73.303

Bu değerler temelinde (4.20) eşitliğine göre,

$$\Delta H_{f, sıvı} = - 73.303 - (- 198.633) = 125.330 \text{ J / mol}$$

bulunur. Bu değeri (4.19) eşitliğinde yerine koyarsak integral sabiti:

$$125.330 = \Delta H_0 + 514,13 \times 298 - 2,613 \times 298^2 + 5,480 \times 10^{-3} \times 298^3 - 4,265 \times 10^{-6} \times 298^4$$

$$\Delta H_0 = 92.778 \text{ J / mol}$$

elde edilir. Böylece dehidrojenasyon reaksiyonunun entalpi değişiminin sıcaklığa bağlı ifadesi aşağıdaki şekilde yazılır:

$$\Delta H_{T, d} = 92.778 + 514,13 \times 298 - 2,613 \times 298^2 + 5,480 \times 10^{-3} \times 298^3 - 4,265 \times 10^{-6} \times 298^4 \quad (5.19)$$

Hidrojenasyon reaksiyonunun sıcaklığa bağlı değişimine ilişkin ifade, benzer şekilde aşağıdaki türetilmiştir:

$$\Delta H_{f, sıvı} = - 167.153 - (- 41663) = - 125.490 \text{ J / mol}$$

Gaz fazında hesap yapıldığı için faz değiştirme etkisi ($\Delta H_{v, 298}$) burada dikkate alınmamıştır. Bu değer denklemde yerine konarak integral sabiti bulunmuştur.

$$- 125.490 = \Delta H_0 - 29,807 \times 298 + 2,092 \times 10^{-2} \times 298^2 - 2,597 \times 10^{-6} \times 298^3 - 8,113 \times 10^{-10} \times 298^4$$

$$\Delta H_0 = - 118.390 \text{ J / mol}$$

$$\Delta H_{T,h} = - 118.390 - 29,807 \times 298 + 2,092 \times 10^{-2} \times 298^2 - 2,597 \times 10^{-6} \times 298^3 - 8,113 \times 10^{-10} \times 298^4 \quad (5.20)$$

- **Gibbs Serbest Enerji Değişimi (ΔG)**

(4.19) eşitliğinde verilen integral sabitiyle birlikte, (4.23) eşitliğine göre n-hekzan / 1-hekzen sistemine ait Gibbs Serbest enerji değişimini, sıcaklığın fonksiyonu olarak yazıldığında:

$$\Delta G_i = 92778 - 514,13 T_i \ln T_i + 2,613 T_i^2 - 2,740 \times 10^{-3} T_i^3 + 1,422 \times 10^{-6} T_i^4 + IRT \quad (5.21)$$

eşitliği elde edilir. Bu ifadede bulunan IRT bileşeni, $T = 298 \text{ K}$ alınarak ve bu referans sıcaklıktaki ΔG_f° değeri (4.23) eşitliğine göre hesaplanarak bulunabilir. Bileşikler için 298 K 'deki ΔG_f° değerleri Çizelge 5.9' da verilmiştir.

$$\Delta G_d^\circ = \Delta G_{f, \text{ ürünler}} - \Delta G_{f, \text{ girenler}} \quad (5.22)$$

Çizelge 5.9 n-hekzan ve 1-hekzen için $T = 298 \text{ K}$ 'deki ΔG_f° değerleri (Stull vd., 1987)

	n-Hekzan (J / mol)	1-Hekzen (J / mol)
ΔG_f°	- 251	87.424

Buna göre 298 K için,

$\Delta G_d^\circ = 87.424 - (- 251) = 87.675 \text{ J / mol}$ olarak bulunur. Bu değer (4.23) eşitliğinde yerine yazıldığında,

$$IRT = - 2.339$$

olarak elde edilir. Bu değer (4.23) eşitliğinde yerine yazılırsa sıcaklığın fonksiyonu olarak ΔG° ifadesi, (5.23) eşitliğindeki son halini almış olur. Bu eşitliğe göre, sıcaklığın fonksiyonu olarak n-hekzan / 1-hekzen sisteminin ΔG° değerleri ve buna bağlı olarak (4.24) eşitliğine göre hesaplanan denge sabitleri, Çizelge 5.10' da verilmiştir.

$$\Delta G_i = 92778 - 514,13 T_i \ln T_i + 2,613 T_i^2 - 2,740 \times 10^{-3} T_i^3 + 1,422 \times 10^{-6} T_i^4 + 2339 T_i \quad (5.23)$$

Çizelge 5.10 Sıcaklığın fonksiyonu olarak dehidrojenasyon reaksiyonunun ΔG° değeri ve denge sabiti

T (K)	ΔG°_d (J / mol)	K
388,2	7,669E+04	4,790E-11
389,0	7,660E+04	5,169E-11
389,7	7,652E+04	5,532E-11
390,5	7,643E+04	5,977E-11
391,2	7,635E+04	6,393E-11
392,0	7,625E+04	6,903E-11
392,8	7,616E+04	7,450E-11
393,9	7,603E+04	8,271E-11

- **Buhar Basıncı Hesabı**

Bileşiklerin buhar basınçları, n-hekzan ve 1-hekzen için sırasıyla (4.14)-(4.16) eşitliklerine göre hesaplanmıştır. Bu eşitliklerin kullanılabilmesi için ihtiyaç duyulan sabitler Çizelge 5.11' de verilmiştir. Elde edilen değerler Çizelge 5.12' de verilmiştir.

Çizelge 5.11 n-hekzan ve 1-hekzenin buhar basıncı sabitleri (Reid vd., 1988)

	n-Hekzan	1-Hekzen
VP A	-7,46765	-7,76467
VP B	1,44211	2,29843
VP C	-3,28222	-4,44302
VP D	-2,50941	0,89947

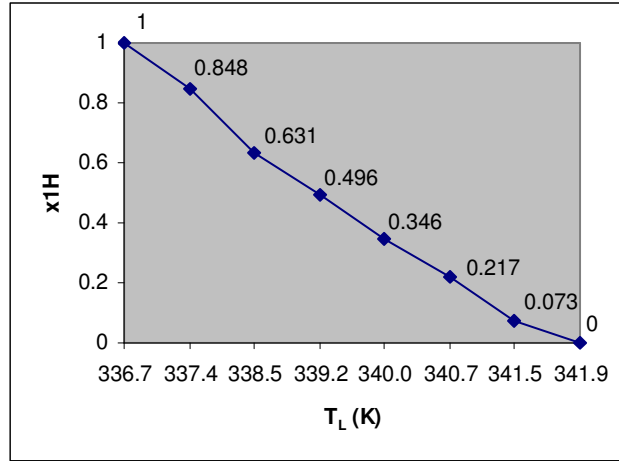
Çizelge 5.12 Bileşiklerin buhar basınçları (P = 4 atm)

T (K)	n-Hekzan (atm)	1-Hekzen (atm)
388,2	3,510	4,000
389,0	3,575	4,072
389,7	3,633	4,137
390,5	3,701	4,213
391,2	3,762	4,280
392,0	3,832	4,357
392,8	3,903	4,435
393,9	4,002	4,545

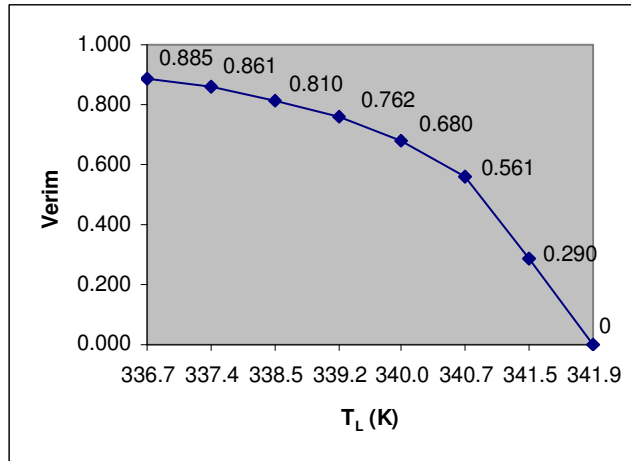
(4.25) eşitliği temel alınarak (4.26)-(4.36) eşitliklerine göre denge bileşimleri, verim ve etkinlik değerleri $P = 1-5$ atm. için hesaplanmış, elde edilen değerler Çizelge 5.13-5.17’de verilmiştir. Her basınç için elde edilen değerleri içeren tabloların ardından sonuçlar grafik olarak Şekil 5.1- 15’ te verilmiştir.

Çizelge 5.13 Kimyasal ısı pompasının farklı T_L ve T_H sıcaklıklarındaki verim ve etkinlik değerleri ($P = 1 \text{ atm}$)

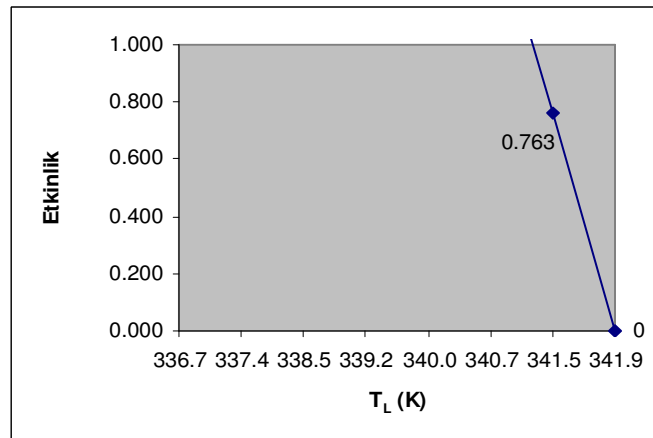
$T_L \text{ (K)}$	$T_H \text{ (K)}$		423		448		473	
	$Q_H \text{ (J / mol)}$		-1,346E+05		-1,349E+05		-1,352E+05	
	x_{IH}	y_{nH}	η	ξ	η	ξ	η	ξ
$P_L = 1 \text{ atm}, P_H = 1 \text{ atm}$								
336,7	1,000	0,000	0,883	> 2	0,885	> 2	0,887	> 2
337,4	0,848	0,132	0,859	> 2	0,861	> 2	0,863	> 2
338,5	0,631	0,331	0,808	> 1	0,810	> 2	0,812	> 2
339,2	0,496	0,462	0,760	> 1	0,762	> 2	0,764	> 2
340,0	0,346	0,616	0,678	> 1	0,680	> 1	0,681	> 2
340,7	0,217	0,754	0,560	> 1	0,561	> 1	0,562	> 1
341,5	0,073	0,916	0,290	0,672	0,290	0,763	0,291	0,845
341,9	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000



Şekil 5.1 T_L - x_{1H} arasındaki ilişki ($T_H = 448$ K, $P = 1$ atm)



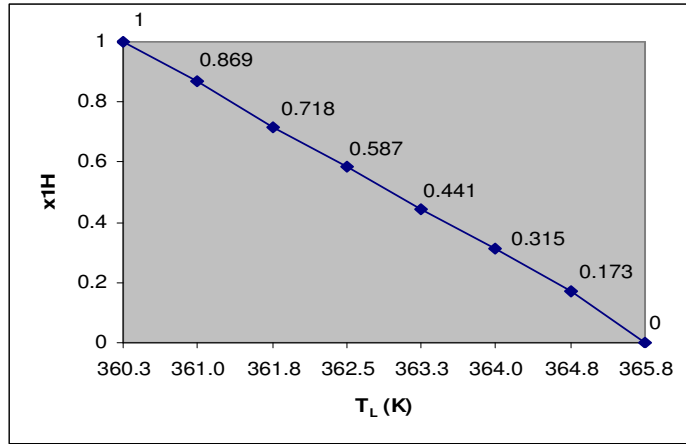
Şekil 5.2 T_L - verim arasındaki ilişki ($T_H = 448$ K, $P = 1$ atm)



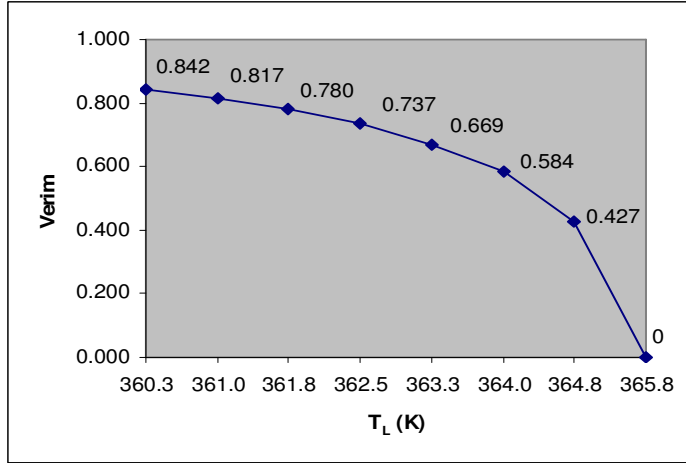
Şekil 5.3 T_L - etkinlik arasındaki ilişki ($T_H = 448$ K, $P = 1$ atm)

Çizelge 5.14 Kimyasal ısı pompasının farklı T_L ve T_H sıcaklıklarındaki verim ve etkinlik değerleri ($P = 2$ atm)

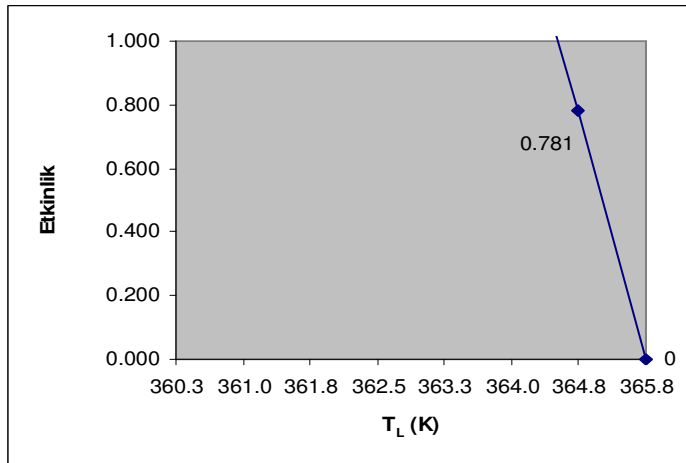
T_L (K)	T_H (K)		423		448		473	
	Q_H (J / mol)		-1,346E+05		-1,349E+05		-1,352E+05	
	x_{1H}	y_{nH}	η	ξ	η	ξ	η	ξ
$P_L = 2$ atm, $P_H = 1$ atm								
360,3	1,000	0,000	0,840	> 1	0,842	> 1	0,844	> 1
361,0	0,869	0,115	0,815	> 1	0,817	> 1	0,819	> 1
361,8	0,718	0,253	0,778	> 1	0,780	> 1	0,782	> 1
362,5	0,587	0,378	0,735	> 1	0,737	> 1	0,739	> 1
363,3	0,441	0,523	0,668	> 1	0,669	> 1	0,671	> 1
364,0	0,315	0,653	0,582	0,949	0,584	> 1	0,585	> 1
364,8	0,173	0,805	0,426	0,688	0,427	0,781	0,428	0,865
365,8	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000



Şekil 5.4 T_L - x_{1H} arasındaki ilişki ($T_H = 448$ K, $P = 2$ atm)



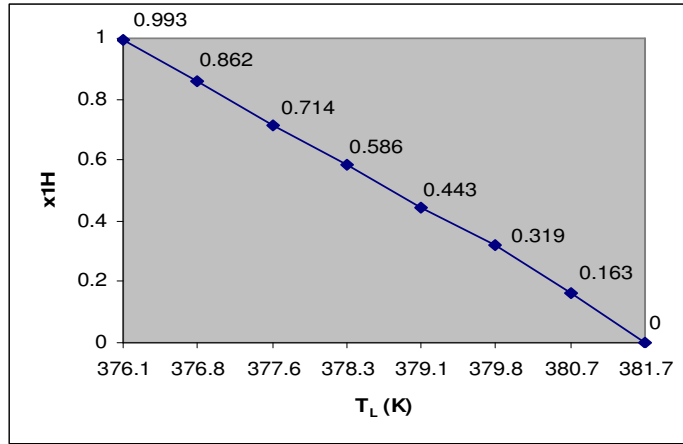
Şekil 5.5 T_L - verim arasındaki ilişki ($T_H = 448$ K, $P = 2$ atm)



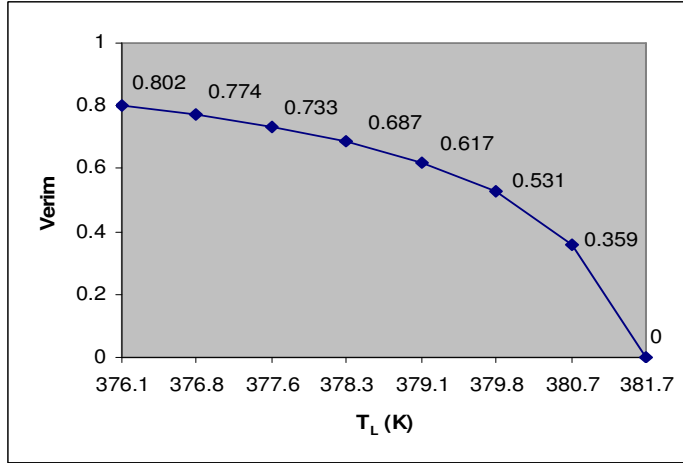
Şekil 5.6 T_L - etkinlik arasındaki ilişki ($T_H = 448$ K, $P = 2$ atm)

Çizelge 5.15 Kimyasal ısı pompasının farklı T_L ve T_H sıcaklıklarındaki verim ve etkinlik değerleri ($P = 3$ atm)

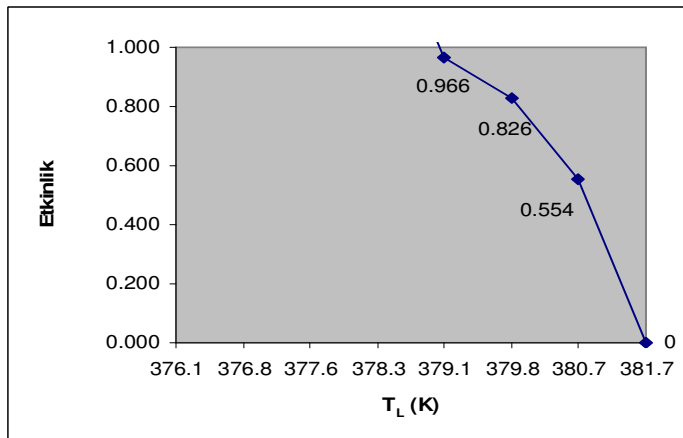
T_L (K)	T_H (K)		423		448		473	
	Q_H (J / mol)		-1,346E+05		-1,349E+05		-1,352E+05	
	x_{1H}	y_{nH}	η	ξ	η	ξ	η	ξ
$P_L = 3$ atm, $P_H = 1$ atm								
376,1	0,993	0,006	0,800	> 1	0,802	> 1	0,804	> 1
376,8	0,862	0,123	0,772	> 1	0,774	> 1	0,775	> 1
377,6	0,714	0,259	0,731	> 1	0,733	> 1	0,735	> 1
378,3	0,586	0,381	0,685	0,954	0,687	> 1	0,689	> 1
379,1	0,443	0,523	0,616	0,850	0,617	0,966	0,619	> 1
379,8	0,319	0,650	0,530	0,727	0,531	0,826	0,533	0,915
380,7	0,163	0,818	0,359	0,488	0,359	0,554	0,360	0,614
381,7	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000



Şekil 5.7 T_L - x_{1H} arasındaki ilişki ($T_H = 448$ K, $P = 3$ atm)



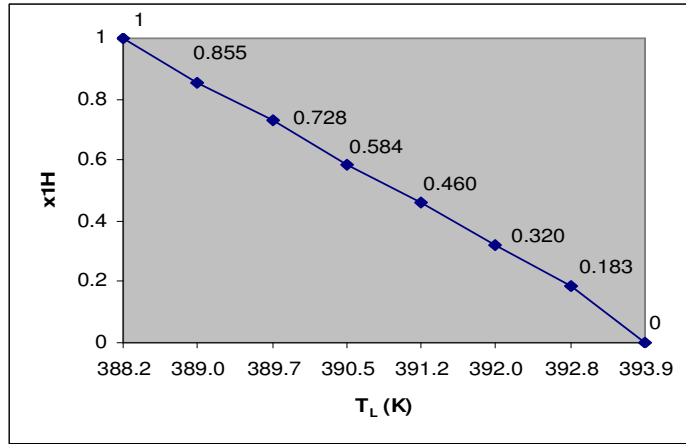
Şekil 5.8 T_L - verim arasındaki ilişki ($T_H = 448$ K, $P = 3$ atm)



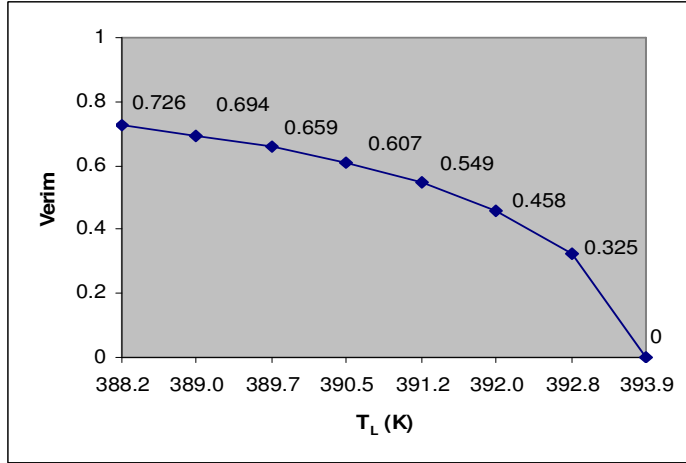
Şekil 5.9 T_L - etkinlik arasındaki ilişki ($T_H = 448$ K, $P = 3$ atm)

Çizelge 5.16 Kimyasal ısı pompasının farklı T_L ve T_H sıcaklıklarındaki verim ve etkinlik değerleri ($P = 4$ atm)

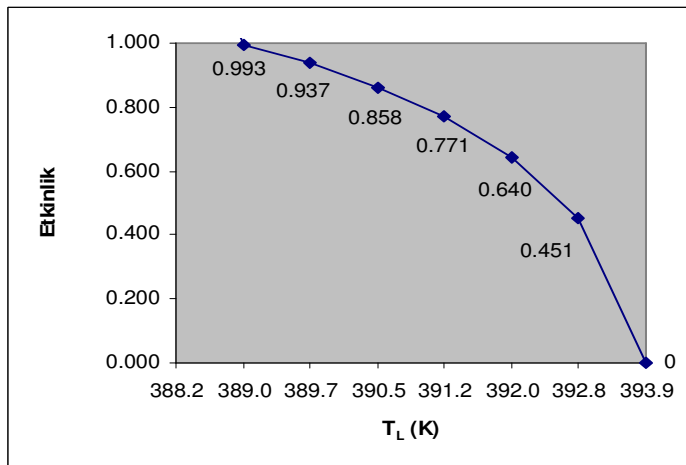
T_L (K)	T_H (K)		423		448		473	
	Q_H (J / mol)		-1,275E+05		-1,278E+05		-1,281E+05	
	x_{IH}	y_{nH}	η	ξ	η	ξ	η	ξ
$P_L = 4$ atm, $P_H = 1$ atm								
388,2	1,000	0,000	0,724	0,921	0,726	> 1	0,728	> 1
389,0	0,855	0,129	0,692	0,874	0,694	0,993	0,696	> 1
389,7	0,728	0,247	0,657	0,825	0,659	0,937	0,660	> 1
390,5	0,584	0,385	0,606	0,755	0,607	0,858	0,609	0,951
391,2	0,460	0,508	0,547	0,679	0,549	0,771	0,550	0,854
392,0	0,320	0,651	0,457	0,563	0,458	0,640	0,459	0,708
392,8	0,183	0,797	0,324	0,397	0,325	0,451	0,326	0,499
393,9	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000



Şekil 5.10 T_L - x_{IH} arasındaki ilişki ($T_H = 448$ K, $P = 4$ atm)



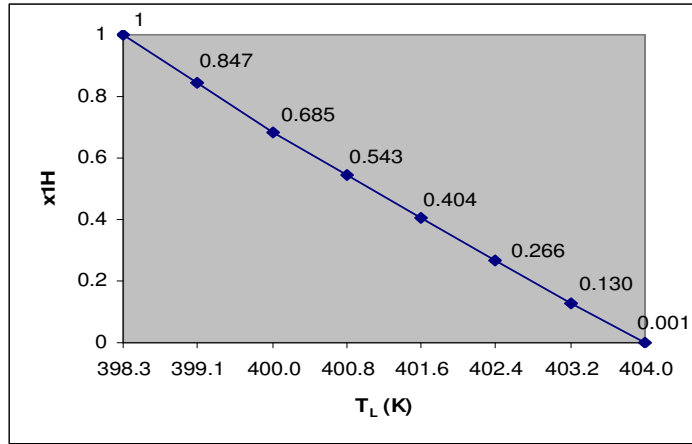
Şekil 5.11 T_L - verim arasındaki ilişki ($T_H = 448$ K, $P = 4$ atm)



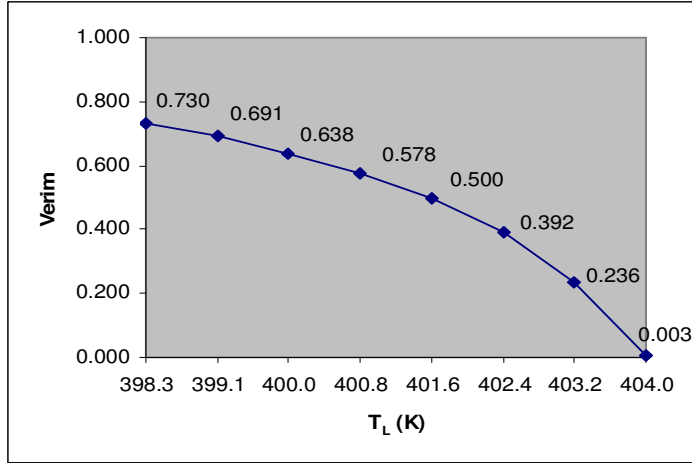
Şekil 5.12 T_L - etkinlik arasındaki ilişki ($T_H = 448$ K, $P = 4$ atm)

Çizelge 5.17 Kimyasal ısı pompasının farklı T_L ve T_H sıcaklıklarındaki verim ve etkinlik değerleri ($P = 5$ atm)

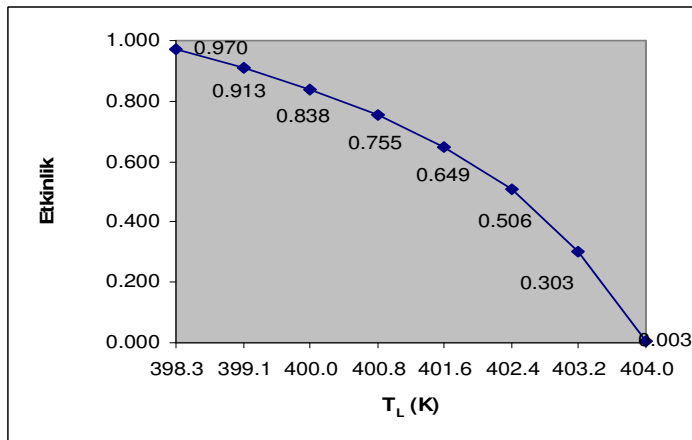
T_L (K)	T_H (K)		423		448		473	
	Q_H (J / mol)		-1,346E+05		-1,349E+05		-1,352E+05	
	x_{1H}	y_{nH}	η	ξ	η	ξ	η	ξ
$P_L = 5$ atm, $P_H = 1$ atm								
398,3	1,000	0,000	0,728	0,854	0,730	0,970	0,731	> 1
399,1	0,847	0,137	0,689	0,804	0,691	0,913	0,692	> 1
400,0	0,685	0,289	0,637	0,738	0,638	0,838	0,640	0,928
400,8	0,543	0,426	0,577	0,665	0,578	0,755	0,580	0,836
401,6	0,404	0,566	0,499	0,571	0,500	0,649	0,501	0,718
402,4	0,266	0,710	0,391	0,446	0,392	0,506	0,393	0,560
403,2	0,130	0,856	0,236	0,267	0,236	0,303	0,237	0,336
404,0	0,001	0,999	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,004



Şekil 5.13 T_L - x_{IH} arasındaki ilişki ($T_H = 448$ K, $P = 5$ atm)



Şekil 5.14 T_L - verim arasındaki ilişki ($T_H = 448$ K, $P = 5$ atm)



Şekil 5.15 T_L - etkinlik arasındaki ilişki ($T_H = 448$ K, $P = 5$ atm)

6 SONUÇLAR

Önceki bölümlerde sunulan veriler temelinde, n-hekzan / 1-hekzen / hidrojen sistemi için yapılan hesaplamalar neticesinde elde edilen değerler tüm basınçlar için detaylı olarak Bölüm 5' te verilmiş ve ardından bu değerler grafik olarak ifade edilmiştir. Hesaplamalar sonucunda $P = 1-3$ atm aralığında sağlıklı sonuçlar elde edilememiştir. $P = 4$ atm' den itibaren anlamlı sonuçlara ulaşılmış, en yüksek etkinlik değeri 0,993 ile $P = 4$ atm için $T_L = 389$ K ve $T_H = 448$ K'de elde edilmiştir. Bu değere karşılık gelen verim 0,694' tür.

Hesaplamaların yapıldığı tüm basınçlar için elde edilen değerler incelendiğinde, sıcaklığın artmasıyla birlikte, beklendiği gibi, COP değerinin azaldığı ve 1-hekzenin sıvı fazdaki mol fraksiyonunun arttığı görülmektedir.

n-hekzan / 1-hekzen / hidrojen tersinir reaksiyon sistemi, ağırlıklı olarak alkollerin dehidrojenasyonu ile ilgilenen kimyasal ısı pompaları için iyi bir alternatif reaksiyon oluşturabilir. Yapılan teorik hesapların deneysel olarak desteklenmesiyle, prosesin etkinliği hakkında daha net bir bilgi elde etmek mümkün olacaktır.

KAYNAKLAR

- Ataman, H. (1991), “Toprak Kaynaklı Bir Isı Pompası Tesisinin Tasarımı ve Optimizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Azpiazu, M. N., Morquillas, J. M. ve Vazquez, A. (2003), “Heat Recovery From a Thermal Energy Storage Based On The $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$ Cycle”, *Applied Thermal Engineering*, 23: 733-741.
- Chopey, N. P. (1994), *Handbook of Chemical Engineering Calculations*, Mc Graw-Hill, NewYork.
- Chung, Y., Kim, B. J., Yeo, Y. K. ve Song, H. K. (1997a), “Optimal Design of a Chemical Heat Pump Using the 2- Propanol/ Acetone/ Hydrogen System”, *Energy*, 22(5): 525-536.
- Chung, Y., Jeong, H. K., Song, H.K. ve Park, W. H. (1997b), “Modelling and Simulation of The Chemical Reaction Heat Pump System Adopting the Reactive Distillation Process”, *Computers Chem Engng*, 21: 1007-1012.
- Clark, E. C. (1982), “Industrial Chemical Heat Pumps: Chemically Driven”, Rocket Research Company Publications, Washington, 1-10.
- Cunningham, J., Hickey, J. N. ve Wang, Z. (1996), “Activities and Selectivities of Copper/ Metal- Oxide Catalysts at Temperatures Relevant to Chemical Heat- Pumps Based on Isopropanol/ Acetone Interconversions”, *International Journal of Energy Research*, 20: 763-766.
- Doğan, V. (2003), “Su-Toprak Kaynaklı Isı Pompaları”, VI. Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi ve Sergisi, 8-11 Ekim 2003, İzmir
- Doheim, M. M. ve El- Shobaky, H. G. (2001), “Catalytic Conversion of Ethanol and Isopropanol over ZnO - Treated $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ Solids”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*.
- Felder, R. M. ve Rousseau, R. M. (1986), *Elementary Principles of Chemical Processes*, John Willey & Sons.
- Gandia, L. M. ve Montes, M. (1992), “Effect of the Design Variables on the Energy Performance and Size Parameters of a Heat Transformer Based on the System Acetone/ H_2 / 2- Propanol”, *International Journal of Energy Research*, 16: 851-864.
- Gastauer, P. ve Kameyama, H. (1995), “The Thermal Efficiency of the Isopropanol/ Acetone/ Hydrogen Chemical Heat Pump: Analysis and Improvement”, *International Hydrogen and Clean Energy Symposium*, 6-8 February 1995, Tokyo.
- Gürel, Z. (2001), *Katalizörlerin Hazırlanması ve Endüstrideki Kullanılışları*, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.

Karaca, F., Kıncay, O. ve Bolat, E. (2001), “ A Methanol-Formaldehyde-Hydrogen Chemical Heat Pump System”, The Fourth International Thermal Energy Congress, 8-12 July 2001, Çeşme.

Karaca, F., Kıncay, O. ve Bolat, E. (2002), “Economic Analysis and Comparison of Chemical Heat Pump Systems”, Applied Thermal Engineering, 22: 1789-1977.

Kent, E. F. (1988), Isıtma- Soğutma Amaçlı Isı Pompası Sisteminin Kurulması, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.

Kıncay, O., Karaca, F. ve Bolat, E. (2001), “An Ethanol- Acetaldehyde- Hydrogen Chemical Heat Pump System”, Efficiency, Cost, Optimization, Simulations and Environmental Impact of Energy Systems and First International Conference on Applied Thermodynamics, 4- 6 July 2001, İstanbul.

Kıncay, O. ve Bolat, E. (2000), “An Isopropanol- Acetone- Hydrogen Chemical Heat Pump System”, 14 th International Congress of Chemical and Process Engineering, 27- 31 August 2000, Praha.

Kim, T. G., Yeo, Y. K. ve Song, H. K. (1992), “Chemical Heat Pump Based on Dehydrogenation and Hydrogenation of i- Propanol and Acetone”, International Journal of Energy Research, 16: 897- 916.

Küçükçalı, R. (2003), “Isıtma Sektöründe Yeni Teknolojiler ve Gelecek”, VI. Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi ve Sergisi, 8-11 Ekim 2003, İzmir

Mears, D. E. ve Benson, J. E. (1966a), “Liquid Phase Dehydrogenation of Isopropanol”, Journal of Chemical Education, 43(6): 325- 326.

Mears, D. E. ve Boudart, M. (1966b), “The Dehydrogenation of Isopropanol on Catalysts Prepared by Sodium Borohydride Reduction”, A. I. Ch. E. Journal, 12(2): 313- 321.

Meng, N., Shinoda, S. ve Saito, Y. (1997), “Improvements on Thermal Efficiency of Chemical Heat Pump Involving the Reaction Couple of 2- Propanol Dehydrogenation and Acetone Hydrogenation”, International Journal of Hydrogen Energy, 22(4): 361- 367.

Mooksuwan, W. ve Kumar, S. (2000), “Study on 2- Propanol/ Acetone/ Hydrogen Chemical Heat Pump: Endothermic Dehydrogenation of 2- Propanol”, International Journal of Energy Reseach, 24: 1109- 1122.

Öztürk, A. ve Kılıç, A. (1993), Termodinamik, Çağlayan Kitabevi, İstanbul.

Perry, R. H. ve Green, D. W. (1997), Perry’s Chemical Engineers’ Handbook, Mc Graw-Hill Company, New York.

Reid, R. C. , Prausnitz, J. M. ve Poling, B. E. (1988), The Properties of Gases and Liquids, Mc Graw- Hill, New York.

Saito, Y. (1995), “ Chemical Heat Pump and Hydrogen Transportation”, International Hydrogen and Clean Energy Symposium, 6- 8 February 1995, Tokyo.

Saito, Y. , Kameyama, H. ve Yoshida, K. (1987), “Catalyst- Assisted Chemical Heat Pump with Reaction Couple of Acetone Hydrogenation/ 2- Propanol Dehydrogenation for Upgrading Low- Level Thermal Energy: Proposal and Evaluation”, International Journal of Energy Reseach, 11: 549- 558.

Salt, İ. (2000), Raney Gümüş Katalizörün Hazırlanmasında Ekstraksiyon Kinetiğinin İncelenmesi, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.

Shinoda, S., Kojima, T. ve Saito, Y. (1983), “ $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4\text{-PPh}_3$ As a Catalyst for the Liquid- Phase Dehydrogenation of 2- Propanol”, Journal of Molecular Catalysis, 18: 99- 104.

Smith, J. M. ve Van Ness, H. C. (1987), Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, Mc Graw- Hill International Editions, New York.

Stanish, M. A. ve Perlmutter, D. D. (1981), “Salt Hydrates As Absorbents in Heat Pump Cycles” , Solar Energy, 26: 333- 339.

Stoecker, W. F. ve Jones, J. W. (1982), Refrigeration and Air Conditioning, Mc Graw- Hill, NewYork.

Stull, D. R., Westrum Jr., E. F. ve Sinke, G. C. (1987), The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds, Robert E. Krieger Publishing Company, Florida.

Taneda, D., Yasutomi, I. ve Shibata S. (1995), “Studies of 2-Propanol/ Acetone/ Hydrogen Chemical Heat Pump”, International Hydrogen and Clean Energy Symposium, 6- 8 February 1995, Tokyo.

Tatlıer, M. (1996), Zeolit- Su İkiliğini Kullanan Adsorpsiyon Isı Pompalarında Isı ve Kütle İletimini Geliştirmek için Yeni Bir Yaklaşım, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.

Tezel, S. (2003), Eysel Isıtmada Isı Pompası Uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.

Wentworth, W. E., Johnston, D. W. ve Raldow, W. M. (1981), “Chemical Heat Pumps Using a Dispersion of a Metal Salt Ammoniate In an Inert Solvent” , Solar Energy, 26: 141- 146.

Wongsuwan, W., Kumar, S., Neveu, P. ve Meunier F. (2001), “A Review of Chemical Heat Pump Technology and Applications”, Applied Thermal Engineering, 21: 1489- 1519.

Yamankaradeniz, R. (1983), Güneş Enerjisi Kaynaklı Isı Pompasının Teorik ve Deneysel Olarak İncelenmesi, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi 19.07.1978

Doğum Yeri İstanbul

Lise 1989-1996 Bahçelievler Anadolu Lisesi

Lisans 1997-2001 Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji
Fakültesi Kimya Müh. Bölümü

Yüksek Lisans 2002-2005 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri
Enstitüsü Kimya Müh. Anabilim Dalı,
Kimya Müh.

Çalıştığı Kurumlar

2005- Devam ediyor Türk YTONG Sanayi A.Ş.