

KİMYASAL DENGE (GİBBS SERBEST ENERJİSİ MİNİMİZASYONU) MODELLEMESİ

M. Turhan ÇOBAN

Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Bornova, İZMİR

Turhan.coban@ege.edu.tr

Özet: Kimyasal dengenin hesaplanması yakıt pili yakıt dönüşüm sistemleri de dahil olmak üzere bir çok enerji sisteminin irdelenmesinde önemli bir analiz aracıdır. Gibbs serbest enerji minimizasyonu kimyasal denge hesaplarında kullanabileceğimiz en genel matematiksel metotlardan biridir. Metod minimizasyonu için NASA yöntemi kullanılmıştır. Bunlar için bilgisayar modelleri geliştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Termodinamik, Kimyasal denge, Gibbs serbest enerji minimizasyonu

1. GİRİŞ

Bir çok enerji sisteminin irdelenmesinde kimyasal reaksiyon analizleri önemli bir yer tutmaktadır. Kimyasal analiz hesapları içinde de kimyasal denge hesaplanması özel bir önem taşır. Kimyasal denge probleminin çözülmesinde Gibbs serbest enerji minimizasyon metodları kullanılır. Yakıt pili sistemleri yakıt dönüştürme proseslerinin incelenmesinde kimyasal denge kullanılan önemli araçlardır. Ayrıca bio-kütle gazlaştırma gibi bir çok değişik reaksiyonda kimyasal denge hesapları kullanılır. Bir bio-kütle gazlaştırma ünitesi veya Yakıt pili yakıt dönüştürücüsü modellenmesi karmaşık reaksiyon kinetiği tam olarak biliniyorsa bu bilgiler yardımıyla da yapılabilir ancak bu durumda her bir basamak reaksiyonun kinetik davranışını belirleyen deneysel verilere ihtiyacımız olacaktır. Bu verilere ulaşmak kolay olmayabilir. Bu tür Kimyasal reaksiyonların modellenmesinde kullanabileceğimiz bir başka yaklaşım reaksiyon mekanizmasını bakmaksızın sürekli rejimde kimyasal dengeyi kullanarak reaksiyon sonucu oluşacak ürünleri belirlemektir. Ancak burada da reaksiyonun kullanılan katalizörün yardımı ile sürekli rejim halinde reaksiyonda dengenin gerçekleşmesi gerekir. Fakat denge modeli hızlı gerçekleşen reaksiyonlar için uygundur. Yakıt pilinin dizi kısmında ve Yakıt Dönüştürücü da gerçekleşen reaksiyonlar kimyasal ve bir bio-kütle gazlaştırıcısının gazlaştırıcı odasındaki reaksiyonlar denge açısından incelemeye uygundur.

2. KİMYASAL DENGE

Reaksiyonun kimyasal dengeye ulaşması sonucu oluşacak ürünlerin belirlenmesi için iki farklı yöntem uygulanabilir. Bu yöntemlerden ilki deneysel yollarla elde edilmiş olan reaksiyon denge sabiti K' ları kullanmaktır. Ancak bu yöntem yine genel bir hesaplama yöntemi olmadığından her durumda kullanılacak bir hale getirilmesi zordur.

İkinci yöntem ise kimyasal dengenin fiziksel şartının sağlandığı kompozisyonun bulunması şeklinde uygulanır. Kimyasal dengeye ulaşılabilmesi için gereken şart reaksiyona ait tüm gazların gibbs

serbest enerji toplamalarının minimum olmasıdır veya toplam gibbs enerjisindeki değişimin 0 olduğu noktanın bulunmasıdır. Bu şu şekilde formüle edilebilir.

$$g = \sum_{j=1}^{NS} \mu_j n_j \quad (1)$$

Burada NS karışımdaki madde sayısını, g birim kg başına gibbs enerjisini, μ kilogram mol başına kimyasal potansiyeli ve n mol sayısını ifade etmektedir.

$$\mu_j = \left(\frac{\partial g}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_{i \neq j}} \quad (2)$$

Burada denge bileşimini elde etmek için denklem (1) ile ifade edilen toplam gibbs enerjisinin minimum olduğu noktayı bulmamız gerekir. Ancak bileşim aynı zamanda kütle korunumunu da sağlamalıdır.

$$\sum_{j=1}^{NS} a_{ij} n_j - b_i^0 = 0 \quad (i=1, \dots, l) \quad (3)$$

buradaki l reaksiyona giren maddelerin içerdiği elementlerin sayısını vermektedir. (3) denklemini daha iyi anlamak için bir örnek verelim. Reaksiyonda yer alan kimyasal maddeler ve giriş mol miktarları

CH₄ 1 kmol
H₂O 10 kmol
H₂ 0 kmol
CO₂ 0 kmol
CO 0 kmol
O₂ 0 kmol
ise
a_{ij} değerleri

atom	CH ₄	H ₂ O	H ₂	CO ₂	CO	O ₂
H	4	2	2	0	0	0
C	1	0	0	1	1	0
O	0	1	0	2	1	2

Formunu alacaktır.

b_i^0 vektörü ise giriş mol sayılarının atom sayılarıyla çarpımıyla elde edilir.

$$b_H = 4*1+10*2+0*2+0*0+0*0+0*0=24$$

$$b_C = 1*1+10*0+0*0+0*1+0*1+0*0=1$$

$$b_O = 0*1+10*1+0*0+2*0+1*0+2*0=10$$

olacaktır. Bu durumda giriş şartındaki (3) denkleminiz

$$\begin{bmatrix} 4 & 2 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 2 & 1 & 2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} n_{CH_4} \\ n_{H_2O} \\ n_{H_2} \\ n_{CO_2} \\ n_{CO} \\ n_{O_2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 24 \\ 1 \\ 10 \end{bmatrix}$$

Şekli alacaktır. Çözmemiz gereken problem (1) denklemini ile ifade edilen gibbs enerjisinin (3) kısıtına bağlı olarak n_j mol sayıları bağımsız değişkeni üzerinden minimize edilmesidir. Her ne kadar (1) ifadesi lineer bir toplam gibi gözükse de μ_j den dolayı problem lineer olmayan bir minimizasyon problemidir.

$$\mu_j = \mu_j^0 + RT \ln \frac{n_j}{n} + RT \ln P \quad (4)$$

(1) denklemini ile (3) kısıtı Lagrange çarpanları yöntemi ile birleştirilirse şu tek denkleme ulaşırız.

$$G = \sum_{j=1}^{NS} \mu_j n_j + \sum_{i=1}^l \lambda_i \sum_{j=1}^{NS} (a_{ij} n_j - b_i^0) \quad (5)$$

Bu denklem sisteminin çözümü bize denge bileşimini verecektir. Ancak bu denklemin çözümü denklem lineer olmayan terimler içerdiği için kolay değildir. Bunu aşmanın bir yolu denklem sisteminin bilinmeyen n_j ve λ_i üzerinden Taylor serine açarak $NS + l$ kadar sayıda lineer denklem elde etmektir. Ancak bu şekilde denklem sisteminin çözümünden n_j ve λ_i nin kendisini değil Δn_j ve $\Delta \lambda_i$ değerlerini elde edebiliriz. Bu basamaklarda bizi her iterasyonda minimum noktaya yaklaştırır.

3.NASA YÖNTEMİ

Gibbs minimizasyonu yöntemlerinin bir çoğu bu noktaya kadar aynıdır. Ancak bu noktadan sonra lineer denklem sistemlerinin elde edilişi bakımından farklılıklar ortaya çıkmaktadır bunlardan en genel ve kolay uygulanabilir NASA yöntemi olarak bilinmektedir. Bu yöntemde elde edilen denklemler şu şekildedir.

$$\sum_{i=1}^{\ell} \sum_{j=1}^{NG} a_{ij} a_{ij} n_j \pi_i + \sum_{j=NG+1}^{NS} a_{kj} \Delta n_j + \left(\sum_{j=1}^{NG} a_{kj} n_j \right) \Delta \ln n + \left(\sum_{j=1}^{NG} \frac{a_{kj} n_j H_j^0}{RT} \right) \Delta \ln T = b_k^0 - b_k + \sum_{j=1}^{NG} \frac{a_{kj} n_j \mu_j}{RT} \quad (6)$$

$$(k = 1, \dots, \ell)$$

$$\sum_{i=1}^{\ell} a_{ij} \pi_i + \frac{H_j^0}{RT} \Delta \ln T = \frac{\mu_j}{RT} \quad (j = NG + 1, \dots, NS) \quad (7)$$

$$\sum_{i=1}^{\ell} \sum_{j=1}^{NG} a_{ij} n_j \pi_i + \left(\sum_{j=1}^{NG} n_j - n \right) \Delta \ln n + \left(\sum_{j=1}^{NG} \frac{n_j H_j^0}{RT} \right) \Delta \ln T = n - \sum_{j=1}^{NG} n_j + \sum_{j=1}^{NG} \frac{n_j \mu_j}{RT} \quad (8)$$

$$\sum_{i=1}^{\ell} \left(\sum_{j=1}^{NG} \frac{a_{ij} n_j H_j^0}{RT} \right) \pi_i + \sum_{j=NG+1}^{NS} \frac{H_j^0}{RT} \Delta n_j + \left(\sum_{j=1}^{NG} \frac{n_j H_j^0}{RT} \right) \Delta \ln n + \left[\sum_{j=1}^{NG} \frac{n_j C_{p,j}^0}{R} + \sum_{j=1}^{NG} \frac{n_j (H_j^0)^2}{R^2 T^2} \right] \Delta \ln T = \frac{h_0 - h}{RT} + \sum_{j=1}^{NG} \frac{n_j H_j^0 \mu_j}{R^2 T^2} \quad (9)$$

$$\sum_{i=1}^{\ell} \left(\sum_{j=1}^{NG} \frac{a_{ij} n_j S_j}{R} \right) \pi_i + \sum_{j=NG+1}^{NS} \frac{S_j}{R} \Delta n_j + \left(\sum_{j=1}^{NG} \frac{n_j S_j}{R} \right) \Delta \ln n + \left(\sum_{j=1}^{NS} \frac{n_j C_{p,j}^0}{R} + \sum_{j=1}^{NG} \frac{n_j H_j^0 S_j}{R^2 T} \right) \Delta \ln T = \frac{s_0 - s}{R} + n - \sum_{j=1}^{NG} n_j + \sum_{j=1}^{NG} \frac{n_j S_j \mu_j}{R^2 T} \quad (10)$$

Burada kullanılan denklem setlerinde ilk üçü (6,7,8) sıcaklık ve basınç değerlerinin bilinmesi durumunda denge kompozisyonunun elde edilebilmesi için yeterlidir. Burada π_i ($1, \dots, l$) Δn_j ($1, \dots, NS$) ve $\Delta \ln n$ olmak üzere $l + NS + l$ adet bilinmeyen bulunmaktadır. Ve bunlara dan Δn_j ve $\Delta \ln n$ bizim düzeltme faktörlerimizdir.

$$n_j^{(k+1)} = n_j^{(k)} + \Delta n_j \quad (11)$$

$$\ln n^{(k+1)} = \ln n^{(k)} + \Delta \ln n \quad (12)$$

Diğer denklem setleri ise ; (6,7,8,9) entalpi ve basıncın bilindiği durumlarda , denklem seti (6,7,8,10) ise entropi ve basıncın bilindiği durumlarda kullanılır.

4. BİLGİSAYAR SİMULASYON PROGRAMLARI

Burada verilen temel modelleme bileşenleri kullanılarak çeşitli bilgisayar programları java programlama dilinde oluşturulmuştur. NASA Yöntemi kullanarak gibbs serbest enerji minimizasyonu yapan temel kodumuz : gibbs.java programıdır. Bu programı çağırma ve kullanmayı daha iyi açıklayabilmek için termodinamik kitabından basit bir denge problemini çözen bir örnek problem oluşturulmuştur: Kenneth Wark, Termodinamik kitabı Mc Graw Hill 5 inci baskı sayfa 608 de örnek problem olarak : “Karbonmonoksit(CO) ve oksijen(O₂) eşit mol miktarlarında 1 atmosfer basınç ve 3000 K de dengeye getirilmektedir. Denge molar miktarlarını bulunuz” şeklinde bir problem verilmiştir. Problem çözümlü bir problem olduğundan çözüm setinde CO 0.34 O₂ 0.67 CO₂ 0.66 değerleri elde edilmiştir. Bu problem için küçük bir örnek problem test programı verirse

Tablo 1 : Örnek problemi çözen test programı

```
public class gibbstest2 {
    public static void main(String[] arg){
        String iLK[]={ "co","o2","co2" };
        double[] n0={1,1,0};
        double Te[]={3000,3000,3000};
        double T1=3000;
        double P1=1.01325;
        int nmax1=500;//iterasyon sayısı
        gibbs g1=new gibbs(iLK,n0,Te,T1,P1,nmax1);
        System.out.println("-----");
        g1.getEq();
        for(inti=0;i<g1.n.length;i++)
            System.out.println(g1.gs[i].Formula+"
            "+g1.n[i][0]);
        System.out.println("Q= "+g1.delQ());
        System.out.println("A="+Matrix.toString(g1));
        System.out.println("-----");
    }
}
```

Program çıktımız

```
----- Capture Output -----
> "D:\java\bin\javaw.exe" gibbstest2
-----
CO 0.3398329938870405
O2 0.6699164969435255
CO2 0.6601670061129572
Q= -179993.55491098936
A= 1.0 0.0 1.0
    1.0 2.0 2.0
-----
> Terminated with exit code 0.
```

Şeklinde verilir. Program girdisi olarak önce gaz isimleri tanımlanmıştır.

String iLK[]={ "co","o2","co2" };

deyimi boyutlu değişken olarak gazları vermektedir.

double[] n0={1,1,0};

gazların girişteki mol sayılarını iLK değişkenindeki sıraya göre vermektedir.

double Te[]={3000,3000,3000};

deyimi derece K olarak gazların giriş sıcaklıklarını vermektedir.

int nmax1=500;//iterasyon sayısı

deyimiyle maksimum iterasyon sayısı tanımlanmaktadır.

Gibbs metodunu çağırarak için yukarıdaki değişkenleri kullanarak

gibbs g1=new gibbs(iLK,n0,Te,T1,P1,nmax1);

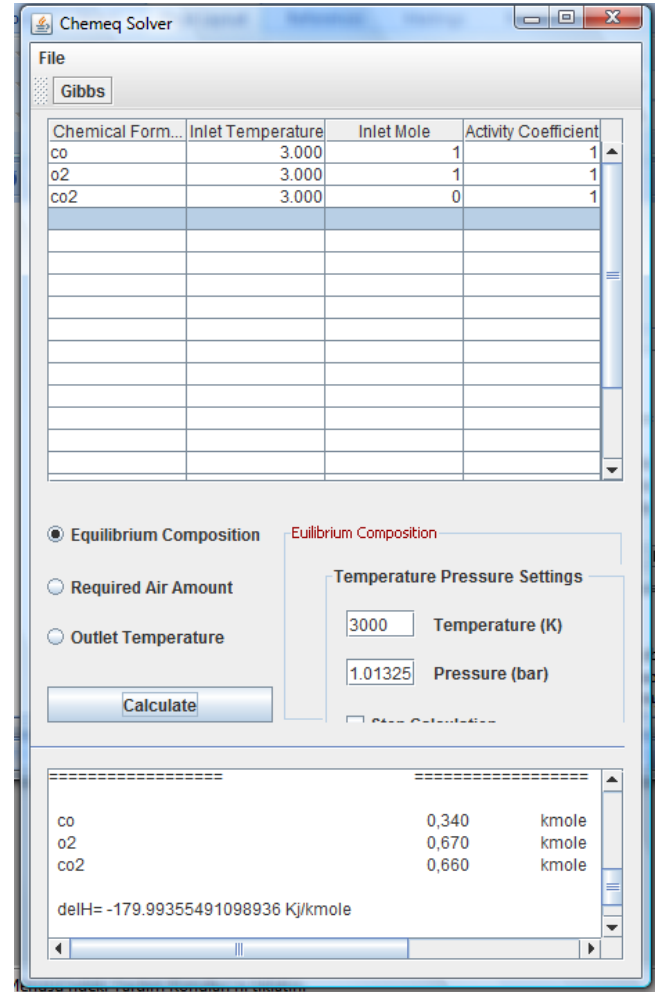
deyimi çağırılmaktadır. Denge sonundaki faz bileşimini listelemek için

System.out.println(g1.toString()); //çıkı

Deyimi kullanılır. Isı değişimini hesaplamak için :

System.out.println("Q= "+g1.delQ());

Deyimini kullandık.



Şekil 1 gibbs.java programı grafik çıktısını veren rggui.java programı

Programlama kullanmadan direk hazır bir program olarak gibbs.java programını kullanmak isteyenler için **rggui.java** isimli bir kullanıcı ara yüzü

programı geliştirilmiştir. Bu programın Tablo 1 de verilen örnek problemimizin girilmiş şekliyle grafik çıktı programı Şekil 1 de verilmiştir.

5. SONUÇLAR

Kimyasal denge hesaplamaları Gibbs serbest enerjisi minimizasyonu kullanarak yapılabilir. Bu tür hesaplamalar yakıt pili sistemleri, yakıt dönüştürücüler çeşitli yanma ve yakma sistemleri hesaplamaları için temel oluşturmaktadır. Oluşturduğumuz NASA optimizasyon modeli ile bu hesapları doğru olarak yapabiliyoruz. Model Gaz termodinamik özelliklerinin hesaplanmasında kısmi devamlı ideal gaz denklemi ve Lee-Kesler gerçek gaz hal denklemi kullanmıştır. Bu modeli kullanarak buhar, ototermal ve kısmi oksidasyonlu yakıt dönüştürme gibi yakıt pili sistemi alt proseslerinin modellenmesinde temel program olarak kullanılabilir. Kimyasal denge (Gibbs Serbest enerji minimizasyonu) Bir çok yanma reaksiyonu analizi için de temel bir araç olarak kullanılabilir. Program paketleri serbest kod olarak (GNU lisansı ile) isteyen tüm araştırmacıların kullanımına açıktır.

6. KAYNAKLAR

M. Turhan Çoban, Nemli havanın termodinamik özelliklerinin modellenmesi, 24-26 Mayıs 2006, III. Ege Enerji Sempozyumu, Bildiriler Kitabı, Muğla Üniversitesi, Muğla, sayfa 397-405

M. Turhan Çoban, Katı Oksitli Yakıt Pillerinin Modellenmesi, Mayıs 2008, Ege Üniversitesi, Mühendislik fakültesi IV. Ege Enerji sempozyumu, 21-23

Robert C. Reid , John M. Prausnitz ; The Properties of Gases & Liquids , Mc-Graw Hill, ISBN

Ihsan Barin, Thermochemical Data of Pure Substances, VCH publishing, 1989, ISBN 3-527-27812

N.B. Vargaftick, Table of Thermophysical Properties of Liquids and Gases, 1975, Hemisphere Publishing

Thomas H. Kuehn, Jams W. Ramsey, James L. Threlkeld, Thermal Environmental Engineering, Prentice Hall, 3üncü baskı, 1998, ISBN 0-13-917220-3

M. Turhan Çoban, Java 2 Programlama Kılavuzu, ALFA yayınevi, ticarethane sok no 41/1 34410 cagaloglu İstanbul, ISBN 975-316-631-1

Kenneth Wark, Jr. Thermodynamics, Mc-Graw Hill International Editions, 5inci baskı, 1989, ISBN 0-07-068286-0

