

T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ ORTAK PROGRAMI

**CLAUS PROSESİ REAKSİYON FIRINI VE ATIK ISI KAZANININ
MODELLENMESİ VE OPTİMİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

ECEM MÜGE ANDOĞLU

TEZ DANIŞMANI
PROF. DR. SÜLEYMAN KAYTAKOĞLU

BİLECİK, 2022

10464954

T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ ORTAK PROGRAMI

**CLAUS PROSESİ REAKSİYON FIRINI VE ATIK ISI KAZANININ
MODELLENMESİ VE OPTİMİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

ECEM MÜGE ANDOĞLU

TEZ DANIŞMANI
PROF. DR. SÜLEYMAN KAYTAKOĞLU

BİLECİK, 2022

10464954

BEYAN

Claus Prosesi Reaksiyon Fırını ve Atık Isı Kazanının Modellenmesi, Optimizasyonu ve Reaksiyon Parametrelerinin Kontrolü adlı doktora tezimin hazırlık ve yazımı sırasında bilimsel araştırma ve etik kurallarına uyduğumu, başkalarının eserlerinden yararlandığım bölümlerde bilimsel kurallara uygun olarak atıfta bulunduğumu, kullandığım verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı, tezin herhangi bir kısmının Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunulmadığımı, aksinin tespit edileceği muhtemel durumlarda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Bu çalışmanın, Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP), TÜBİTAK veya benzeri kuruluşlarca desteklenmesi durumunda; projenin ve destekleyen kurumun adı proje numarası ile birlikte, ETİK KURUL onayı alınması durumunda ise ETİK KURUL tarih karar ve sayı bilgilerinin beyan edilmesi gerekmektedir.			
DESTEK ALINMIŞTIR	✓	DESTEK ALINMAMIŞTIR	
Destek alındı ise;			
Destekleyen kurum;			
Desteğin Türü		Proje Numarası	
1- BAP (Bilimsel Araştırma Projesi)		2214-A Yurt Dışı Doktora Sırası Araştırma Burs Programı	
2- TÜBİTAK			
Diğer;.....			
ETİK KURUL onayı var ise;			
ETİK KURUL karar tarih/sayı:	/.....	

Ecem Müge Andoğlu

Mayıs, 2022

ÖN SÖZ

Doktora çalışmam boyunca birlikte çalışmaktan onur duyduğum, bilgi ve tecrübesiyle her zaman yanımda olan tez danışmanım Sayın Prof. Süleyman KAYTAKOĞLU'na en içten teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Bu yolculukta değerli yorum ve önerileriyle beni yönlendirerek ilerlememi sağlayan, tez izleme komitemde yer alan kıymetli hocalarım Doç. Dr. Selçuk ÖZCAN ve Doç. Dr. Hakan KAYI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman desteklerini üzerimde hissettiğim, Bilecik'te bana aile sıcaklığını yaşatan değerli hocalarım Doç. Dr. Alev AKPINAR BORAZAN ve Prof. Dr. Çağlayan AÇIKGÖZ'e; Bilecik'teki anılarımın çoğuna ortak olan sevgili arkadaşlarım Dr. Öğr. Üyesi Sibel ÜNALDI ve Doç. Dr. Şenay BALBAY'a; ofisimi ve anılarımı paylaştığım arkadaşlarım Arş. Gör. Gamze ÖZÇAKIR ve Dr. Öğr. Üyesi Duygu KURU'ya yanımda oldukları için teşekkür ederim.

I would like to thank Prof. Flavio MANENTI for his precious support and collaboration and my friends in the most SuPER Team ever; Alessandro DI PRETORO, Filippo BISOTTI, Daniele PREVITALI, Anna DELL'ANGELO, my lifelong friend and supporter Andre FURTADO AMARAL, and my dear friend Valentina VALENTINA. Milano'da beni evimde hissettiren canım arkadaşlarım Aslı PEKMAN ve Yağmur BALKIZ'a uzaktayken bile hep yanımda oldukları için teşekkür ederim.

I would also like to extend my thanks to Prof. Pedro Fernando MARTINS BERNARDO for his valuable time and recommendations. Also, I would like to thank my dear friend Ana Paula MARTINS BERNARDO for the invaluable experience that we spent together.

Üniversite yıllarımdan araştırma görevliliğimin son gününe kadar üzerimde emeği olan Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümü öğretim üyelerine ve bu yolculukta beni yalnız bırakmayan çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Çalışmalarına 2214-A Yurt Dışı Doktora Sırası Araştırma Burs Programı ile destek veren Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) 'na teşekkür ederim.

Sabrı ve desteğiyle her zaman yanımda olan, zorlukları aşmamda beni motive eden kıymetli yol arkadaşım Burhan ÇOŞKUN'a teşekkür ederim.

Son olarak, bugünlere gelmemde en büyük emeği olan, attığım her adımda beni yüreklendiren, desteklerini her daim üzerimde hissettiğim değerli babam Kemal ANDOĞLU, sevgili annem Nevriye ANDOĞLU ve canım kardeşim Nil Pınar ANDOĞLU'na en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ecem Müge Andoğlu

Mayıs, 2022

ÖZET

CLAUS PROSESİ REAKSİYON FIRINI VE ATIK ISI KAZANININ MODELLENMESİ VE OPTİMİZASYONU

Bu tez çalışmasının amacı, Claus proses termal basamağının iki ardışık reaktör olarak kinetik tabanlı modellenmesi ve bir bütün olarak optimize edilmesidir. Tez çalışmasında reaksiyon fırını ve atık ısı kazanı için ayrı ayrı basitleştirilmiş kinetik model çıkarılarak DSMOKE ortamında detaylı kinetik model verileriyle doğrulanmıştır. Doğrulan kinetik modeller kullanılarak her iki ünite için matematiksel model çıkarılmış, atık ısı kazanı bir ısı değiştirici yerine ısı geçişli tıpa akış reaktörü olarak modellenmiş ve modeller MATLAB ortamında simüle edilmiştir. Simülasyon sonuçları literatürle karşılaştırılıp modeller doğrulandıktan sonra optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Reaksiyon fırını giriş sıcaklığı, havanın fırına besleme hızı, yakıtın fırına besleme hızı ve asidik gazın fırına giriş hızı karar değişkenleri olarak seçilmiştir. Termal basamak çıkışındaki elementel kükürt miktarının maksimize edilmesi temel amaç olarak belirlenmiş, ayrıca kazan içerisinde üretilen yüksek basınçlı buhar miktarının maksimize edilmesi ikinci bir amaç olarak eklenerek çok-amaçlı optimizasyon problemi de çözülmüştür. Optimizasyon çalışmaları MATLAB ortamında gerçekleştirilmiş olup, program içinde yer alan fmincon, ga, particleswarm ve gamultiobj çözücülerini kullanarak karar değişkenleri için optimum değerler ve amaç fonksiyonu sonuçları elde edilmiştir. Ayrıca alternatif olarak bir deneysel tasarım yöntemi olan Taguchi metodu da optimizasyon çalışmaları için kullanılmış, Minitab programı yardımıyla varyasyon analizleri yapılmış ve optimum değerler belirlenmiştir. Yapılan optimizasyon çalışmaları neticesinde hem kazan çıkışındaki elementel kükürt miktarının, hem de kazanda üretilen yüksek basınçlı buhar miktarının arttığı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Claus Proses, Atık Isı Kazanı, Hidrojen Sülfür, Basitleştirilmiş Kinetik Model, Proses Optimizasyonu

ABSTRACT

MODELING AND OPTIMIZATION OF REACTION FURNACE AND WASTE HEAT BOILER OF CLAUS PROCESS

The aim of this thesis is to model the thermal section of the Claus Process as a configuration of two reactors, which are reaction furnace and waste heat boiler (WHB), and then optimize the whole section. In the thesis study, two different reduced kinetic schemes were provided for reaction furnace and WHB and validated with the detailed kinetic model on DSMOKE program. Using the validated kinetics, the mathematical models were developed for both units. The waste heat boiler was modeled as a plug flow reactor with heat transfer, instead of a heat exchanger, and the models were simulated in the MATLAB environment. The simulation results were compared with the literature and the models were verified, and then optimization studies were carried out. The temperature of the feed gas mixture, the air molar flow rate, the fuel molar flow rate, and the acidic gas molar flow rate at the inlet of the reaction furnace were chosen as decision variables. Maximizing the amount of elemental sulfur at the end of the thermal section was the main objective, in addition, maximizing the amount of the steam generated in the WHB was considered as a secondary objective, and the multi-objective optimization problem was solved. Optimization studies were performed in MATLAB environment and optimum values for decision variables and objective function results were obtained by using *fmincon*, *ga*, *particleswarm* and *gamultiobj* solvers nested in the software. In addition, as an alternative, the Taguchi method, which is a method of design of experiment, was also used for optimization studies, analyzes of variance were carried out using Minitab program and optimum values were determined. As a result of the optimization studies, it was determined that the amount of both elemental sulfur at the WHB outlet and the steam produced at the WHB were increased.

Keywords: Claus Process, Waste Heat Boiler, Hydrogen Sulfide, Reduced Kinetic Model, Process Optimization

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖN SÖZ.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
TABLolar LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	ix
GRAFİKLER LİSTESİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	xii
GİRİŞ.....	1

BİRİNCİ BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1.1. Hidrojen Sülfür ve Kükürt Geri Kazanım Tesisleri	3
1.2. Claus Prosesi.....	5
1.2.1. Claus Prosesin Tarihçesi	5
1.3. Claus Prosesin Bölümleri	6
1.3.1. Termal Kısım	6
1.3.2. Katalitik Kısım.....	8
1.4. Konfigürasyon Tipleri	9
1.5. Literatür Özeti	11

İKİNCİ BÖLÜM

CLAUS PROSESİ TERMAL KISMININ MODELLENMESİ VE SİMÜLASYONU

2.1. Kullanılan Araçlar	17
2.1.1. DSMOKE Paket Programı.....	17
2.1.2. MATLAB Yazılımı	19

2.1.3. Gaseq Paket Programı	19
2.2. Reaksiyon Fırının Modellenmesi ve Simülasyonu.....	21
2.2.1. Reaksiyon Fırınında Gerçekleşen Anahtar Reaksiyonlar İçin Kinetik Modelin Oluşturulması.....	21
2.2.1.1. Reaksiyonların Seçimi	21
2.2.1.2. Seçilen Reaksiyonlar İçin DSMOKE Hesaplamalarının Yapılması.....	27
2.2.1.3. Detaylı Kinetik Model	39
2.2.1.4. Basitleştirilmiş Reaksiyon Şemasının Doğrulanması	39
2.2.2. Reaksiyon Fırının Matematiksel Modellenmesi.....	42
2.2.2.1. Kabuller ve İhmaller.....	42
2.2.2.2. Madde ve Enerji Denklikleri	43
2.3. Reaksiyon Fırını Simülasyon Sonuçları	48
2.4. Atık Isı Kazanının Modellenmesi ve Simülasyonu	49
2.4.1. Atık Isı Kazanında Gerçekleşen Anahtar Reaksiyonlar İçin Kinetik Modelin Oluşturulması.....	49
2.4.1.1. Reaksiyonların Seçimi.....	49
2.4.1.2. Seçilen Reaksiyonlar İçin DSMOKE Hesaplamalarının Yapılması ..	50
2.4.1.3. Basitleştirilmiş Reaksiyon Şemasının Doğrulanması.....	52
2.4.2. Atık Isı Kazanının Matematiksel Modellenmesi	53
2.4.2.1. Kabuller ve İhmaller.....	53
2.4.2.2. Madde ve Enerji Denklikleri	54
2.4.2.3. Atık Isı Kazanı Simülasyon Sonuçları	58
2.5. Reaksiyon Fırını ve Atık Isı Kazanının Birlikte Simülasyonu.....	59

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

CLAUS PROSES TERMAL KISMI İÇİN OPTİMİZASYON ÇALIŞMALARI

3.1. Optimizasyon Problemi	63
3.2. Araçlar ve Yöntemler	64
3.2.1. MATLAB Çözücüleri	64

3.2.1.1. fmincon Algoritması	64
3.2.1.2. Parçacık Sürü Algoritması	65
3.2.1.3. Genetik Algoritma.....	66
3.2.1.4. gamultiobj Algoritması	68
3.2.1.5. MATLAB Çözücülerinin Karşılaştırılması	68
3.2.2. Taguchi Metodu ve Minitab.....	69
3.2.2.1. Taguchi Metodu	69
3.2.2.2. Minitab	69
3.3. Tek Amaçlı Doğrusal Olmayan Optimizasyon Problemi.....	70
3.3.1. Kısıtsız Tek Amaçlı Doğrusal Olmayan Optimizasyon Problemi.....	70
3.3.2. Problemin fmincon ile Çözümü ve Sonuçları.....	70
3.3.2.1. Problemin ga ile Çözümü ve Sonuçları.....	73
3.3.2.2. Problemin particleswarm ile Çözümü ve Sonuçları.....	76
3.3.2.3. Problemin Taguchi Yöntemi ile Çözümü ve Sonuçları	78
3.3.3. Kısıtlı Tek Amaçlı Doğrusal Olmayan Optimizasyon Problemi ve Sonuçları ...	82
3.3.3.1. Problemin ga ile Çözümü ve Sonuçları.....	82
3.3.4. Tek Amaçlı Doğrusal Olmayan Optimizasyon Sonuçlarının Karşılaştırılması ..	85
3.4. Çok Amaçlı Doğrusal Olmayan Optimizasyon Problemi	86
3.4.1. İki Amaçlı Optimizasyon Problemi ve Sonuçları	86
3.4.2. Üç Amaçlı Optimizasyon Problemi ve Sonuçları.....	88
SONUÇ.....	90
KAYNAKÇA	92
EKLER.....	99

TABLULAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 1.1. Farklı derişimlerdeki hidrojen sülfürün insan sağlığına etkisi.....	3
Tablo 1.2. Beslemedeki H ₂ S derişimine bağlı olarak kullanılması önerilen proses varyasyonları	9
Tablo 2.1. Literatürdeki fırın modelleme çalışmalarında ele alınan reaksiyonlar.....	22
Tablo 2.2. Reaksiyon fırını için seçilen reaksiyonlar	24
Tablo 2.3. Reaksiyon Fırını Basitleştirilmiş Kinetik Model Reaksiyonları Hız İfadeleri ve Parametreleri.....	25
Tablo 2.4. Besleme akımlarının giriş koşulları ve fırın geometrisi	38
Tablo 2.5. 1000°C sıcaklık için reaksiyon fırını simülasyon sonucu mol fraksiyonları, denge derişimleri ve endüstriyel verinin karşılaştırılması	42
Tablo 2.6. Atık ısı kazanı için seçilen reaksiyonlar.....	50
Tablo 2.7. Atık ısı kazanı için seçilen reaksiyonların kinetiği	50
Tablo 2.8. Kazan için besleme akımı ve geometri özellikleri	52
Tablo 2.9. Bileşenlerin kazan çıkışı mol fraksiyonları	53
Tablo 2.10. Kazan geometrisi ve giriş koşulları	56
Tablo 2.11. Simülasyon sonuçları	62
Tablo 3.1. MATLAB optimizasyon çözücülerinin karşılaştırılması	68
Tablo 3.2. fmincon çözücüsü ile elde edilen optimum koşullar ve amaç fonksiyonu değeri..	71
Tablo 3.3. ga çözücüsü ile elde edilen optimum koşullar ve amaç fonksiyonu değeri	74
Tablo 3.4. particleswarm çözücüsü ile elde edilen optimum koşullar ve amaç fonksiyonu değeri	77
Tablo 3.5. Taguchi denemelerinde kullanılan parametre ve seviyeler	78
Tablo 3.6. 4 parametre ve 4 seviye için L16 ortogonal dizini	79
Tablo 3.7. Varyans analizi	80

Tablo 3.8. Kısıtlı optimizasyon problemi için ga çözücüsü ile elde edilen optimum koşullar ve amaç fonksiyonu değeri.....	84
Tablo 3.9. Tek Amaçlı Doğrusal Olmayan Optimizasyon Sonuçlarının Karşılaştırılması	85
Tablo 3.10. Üç amaçlı optimizasyon problemi çözümünden seçili noktalar için iyileşme yüzdesi	89

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1. İki katalitik reaktörlü Claus proses için basitleştirilmiş proses akış diyagramı.....	6
Şekil 1.2. Claus proses reaksiyon fırını ve atık ısı kazanı şematik gösterimi	7
Şekil 1.3. Direkt akışlı Claus proses şematik gösterimi.....	10
Şekil 1.4. Bölünmüş akışlı Claus proses şematik gösterimi	10
Şekil 2.1. DSMOKE programının şematik diyagramı	17
Şekil 2.2 Gaseq programı örnek ekran görüntüsü.....	20
Şekil 2.3. Kinetik dosyası ekran görüntüsü.....	36
Şekil 2.4. DAT dosyası ekran görüntüsü	38
Şekil 2.5. Kazan için kinetik dosyası ekran görüntüsü	51
Şekil 2.6. Kazan için DAT dosyası ekran görüntüsü	51
Şekil 2.7. Isı geçişli bir tubular reaktör ve kontrol hacmi.....	54
Şekil 3.1. Parçacık Sürü Optimizasyonu akış diyagramı	66
Şekil 3.2. Genetik Algoritma akış diyagramı.....	67
Şekil 3.3. Minitab ekran görüntüsü örneği.....	70
Şekil 3.4. fmincon çözücüsü MATLAB ana dosya (Main) kodları.....	71
Şekil 3.5. ga çözücüsü MATLAB ana dosya (Main) kodları.....	74
Şekil 3.6. PSO çözücüsü MATLAB ana dosya (Main) kodları.....	76
Şekil 3.7. Kısıt kodlarının MATLAB dosyasına eklenmesi	83
Şekil 3.8. gamultiobj çözücüsü için MATLAB ana dosya (Main) kodları	86

GRAFİKLER LİSTESİ

Sayfa

Grafik 2.1. (a) Basitleştirilmiş (RDC) ve (b) Detaylı (DTL) kinetik modeller için fırında farklı sıcaklıklarda O ₂ profilleri.....	39
Grafik 2.2. (a) Basitleştirilmiş (RDC) ve (b) Detaylı (DTL) kinetik modeller için fırında farklı sıcaklıklarda H ₂ S profilleri.....	40
Grafik 2.3. (a) Basitleştirilmiş (RDC) ve (b) Detaylı (DTL)kinetik modeller için fırında farklı sıcaklıklarda S ₂ profilleri.....	41
Grafik 2.4 Anahtar bileşenler için kinetik modellerin sonuçlarının karşılaştırılması	41
Grafik 2.5. Fırın boyunca sıcaklık değişimi.....	48
Grafik 2.6. Fırın boyunca bileşenlerin molar akış hızlarındaki değişimler.....	49
Grafik 2.7. Sıcaklık (a) ve bileşenlerin mol fraksiyonlarının (b) reaktör boyuyla değişimi-referans (Detaylı Kinetik Model).....	52
Grafik 2.8. Sıcaklık (a) ve bileşenlerin mol fraksiyonlarının (b) reaktör boyuyla değişimi-çalışma sonucu (Basitleştirilmiş Kinetik Model)	53
Grafik 2.9. Kazan boyunca sıcaklık değişimi	58
Grafik 2.10. Kazan boyunca molar akış hızları değişimi.....	59
Grafik 2.11. Fırın boyunca sıcaklık değişimi.....	60
Grafik 2.12. Kazan boyunca sıcaklık değişimi	60
Grafik 2.13. Fırın boyunca molar akış hızı değişimleri	61
Grafik 2.14. Fırın boyunca molar akış hızı değişimleri	61
Grafik 3.1. fmincon ile elde edilen optimum koşullarda fırın ve kazan içindeki sıcaklık değişimleri	72
Grafik 3.2. fmincon ile bulunan optimum koşullarda fırın ve kazan boyunca derişimlerdeki değişimler	72
Grafik 3.3. Genetik algoritma ile elde edilen optimum koşullarda fırın ve kazan içindeki sıcaklık değişimleri.....	75

Grafik 3.4. Genetik algoritma ile elde edilen optimum koşullarda fırın ve kazan içindeki derişimlerdeki değişimler	75
Grafik 3.5. PSO ile elde edilen optimum koşullarda fırın ve kazan içindeki sıcaklık değişimleri	77
Grafik 3.6. PSO ile elde edilen optimum koşullarda fırın ve kazan içindeki derişimlerdeki değişimler.....	78
Grafik 3.7. Taguchi için ortalamalar grafiği	79
Grafik 3.8 Taguchi için S/N oranları grafiği.....	80
Grafik 3.9. Taguchi yöntemi ile elde edilen optimum koşullarda fırın ve kazan içindeki sıcaklık değişimleri.....	81
Grafik 3.10. Taguchi yöntemi ile elde edilen optimum koşullarda fırın ve kazan içindeki derişim değişimleri.....	82
Grafik 3.11. Kısıtlı problemin ga ile çözümü ile bulunan optimum koşullarda fırın ve kazan için sıcaklık değişimleri	83
Grafik 3.12. Kısıtlı problemin ga ile çözümü ile bulunan optimum koşullarda fırın ve kazan için derişim değişimleri.....	84
Grafik 3.13. Kısıtsız çok amaçlı optimizasyon problemi için Pareto çözümü.....	87
Grafik 3.14. Kısıtlı çok amaçlı optimizasyon problemi için Pareto çözümü	88
Grafik 3.15. Üç amaçlı optimizasyon için Pareto çözümü.....	89

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

H₂S	: Hidrojen sülfür
H₂	: Hidrojen gazı
S₂	: Elementel kükürt
CO	: Karbon monoksit
COS	: Karbonil sülfür
CO₂	: Karbon dioksit
H₂O	: Su
SO₂	: Kükürt dioksit
CH₄	: Metan
O₂	: Oksijen gazı
NH₃	: Amonyak
N₂	: Azot gazı
C₂H₄	: Etilen
C₂H₆	: Etan
C₃H₈	: Propan
C₄H₁₀	: Bütan
C	: Karbon
CS₂	: Karbon disülfür
C_p	: Isı kapasitesi
H⁰	: Referans entalpi
S⁰	: Referans entropi
k_{f,i}	: i bileşeni için ileri yönde Arrhenius hız sabiti
k_{r,i}	: i bileşeni için geri yönde Arrhenius hız sabiti
K_i	: Denge sabiti

KBS	: Kazan besleme suyu
WHB	: Waste heat boiler
r_i	: i bileşeni için reaksiyon hız ifadesi
C_t	: Toplam derişim
P_t	: Toplam basınç
R	: İdeal gaz katsayısı
T	: Sıcaklık
A_f	: İleri yönde frekans faktörü
A_r	: Geri yönde frekans faktörü
E_f	: İleri yönde aktivasyon enerjisi
E_r	: Geri yönde aktivasyon enerjisi
P_i	: i bileşeninin basıncı
C_i	: i bileşeninin derişimi
W_s	: Şaft işi
F_i	: i bileşeni için molar akış hızı
H_i	: i bileşeni için entalpi
ΔQ	: Isı transferi
U	: Toplam ısı transfer katsayısı
V	: Reaktör hacmi
A	: Kesit alan
T_a	: Duvar sıcaklığı
T₀	: Reaktöre giriş sıcaklığı
D	: Reaktör çapı
L	: Reaktör boyu
a	: Reaktör birim hacmi için ısı transfer alanı

- ff_i** : Atık ısı kazanı tüpleri içindeki kirlenme faktörü
- ff_o** : Atık ısı kazanı tüpleri dışındaki kirlenme faktörü
- h_i** : Atık ısı kazanı tüpleri içindeki ısı transfer katsayısı
- h_o** : Atık ısı kazanı tüpleri dışındaki ısı transfer katsayısı
- k_m** : Atık ısı kazanı malzemesi için termal iletkenlik
- x_w** : Atık ısı kazanı tüp-duvar kalınlığı
- D_{Lt}** : Atık ısı kazanı tüp çapı logaritmik ortalaması
- α** : Sıcaklık üssü
- PFR** : Plug flow reactor (Tıpa akışlı reaktör)
- CSTR** : Continuous stirred tank reactor (Sürekli karıştırılmalı tank reaktör)
- GA** : Genetic algorithm (Genetik algoritma)
- PSO** : Particle swarm optimization (Parçacık sürü optimizasyonu)
- DTL** : Detaylı kinetik model
- RDC** : Basitleştirilmiş kinetik model
- RF** : Fırında gerçekleşen reaksiyon
- RW** : Atık ısı kazanında gerçekleşen reaksiyon
- V_{gözlenen}** : Gözlenen değer
- V_{reel}** : Gerçek değer

GİRİŞ

Petrokimya endüstrisi tüm dünyanın ihtiyaçlarına cevap veren ve sürekliliği olan önemli bir endüstri alanıdır. Ham petrol ve doğalgazı kaynak olarak kullanan bu endüstriden çeşitli atık gazların çıkması kaçınılmazdır. Bunlardan biri de zehirli bir gaz olan ve rafineri asidik atık gazlarında yüksek konsantrasyonlarda bulunan hidrojen sülfür gazıdır. Yüksek miktarda bulunması sebebi ile rafinerilerde H₂S giderimi Claus kükürt geri kazanım ünitesinde gerçekleşmektedir. Claus ünitesi, rafinerilerin düzgün çalıştığı sürece dikkat çekmeyen ve üzerine pek çalışma yapılmayan bir bölümdür. Ancak bu ünite, sıkı çevre yönetmelikleri ile denetlendiğinden, verimli çalışmaması rafineriyi kapanmaya sürükleyebilecek kadar önemlidir. Bu sebeple, bu ünite üzerine yapılacak olan her iyileştirme hem ülkemizde hem dünyada işletilen rafinerilerin verimliliğine katkı yapacak, mali kazancı artıracak, kayıpları azaltacak, aynı zamanda yönetmeliklerle belirlenen koşulları sağlayarak rafinerinin çevreye yapabileceği olumsuz etkiyi kısıtlayacaktır.

Claus proses, hidrojen sülfürün bir kısmının oksitlenerek kükürt dioksitine dönüştüğü, ardından geri kalan H₂S'ün oluşan SO₂ ile reaksiyona girerek hidrojen gazı ve elementel kükürt oluşturduğu, proses koşullarına ve besleme gazı bileşimine bağlı olarak %94-98'lik, eğer artık gaz temizleme ünitesine sahipse %99.99'a varan bir kükürt geri kazanım verimliliğine sahip bir kükürt geri kazanım prosesidir (LaRue vd., 2013: 25; Gupta vd., 2016: 69). Proses içerisinde hidrojen sülfür dönüşümünün yaklaşık %60-70'i termal basamakta gerçekleşmektedir (Kazempour ve ark., 2017: 235). Kükürt geri kazanım verimini arttırmak için birçok araştırmacı termal fırın modellemesi üzerine çalışmalar yapmış, bu modelleme çalışmalarının öncülerinde Claus reaksiyon fırından ürün dağılımını tahmin etmek için kısıtlı denge modelleri kullanılmıştır (Bennett ve Meisen, 1973: 720; Maadah, 1978: 5; Khudenko vd., 1993: 1233; Monnery vd., 1993: 711). Günümüze yaklaştıkça yapılan araştırmalar kinetik model tabanlı çalışmalara evrilmiştir. 1999'dan itibaren reaksiyon fırını için hem basitleştirilmiş hem de detaylı kinetik modeller geliştirilmeye başlanmıştır (Dowling ve Clark, 1999: 1369; Monnery vd., 2000: 5141; Pierucci vd., 2004: 463; Manenti vd., 2013b: 811; Manenti vd., 2013c: 1285). Günümüze yaklaştıkça, Claus proses üniteleri üzerine üzerine yapılan optimizasyon çalışmalarına rastlanmaktadır (Zarei vd., 2016b: 1095; Mohammed vd., 2016: 240; Ghahraloud vd., 2017: 1; Ibrahim vd., 2018: 576; Huang vd., 2020: 1). Yapılan optimizasyon çalışmalarında termal basamakta reaktör olarak yalnızca reaksiyon fırını ele alınmış; atık ısı kazanı ya hiç hesaba katılmamış ya da basit bir ısı değiştirici olarak kabul edilmiştir. Bu kabul, yüksek sıcaklıklarda fırından çıkan gaz karışımının katalitik reaktörlere girmeden soğutulduğu atık ısı

kazanında, ani sıcaklık düşüşüyle birlikte hidrojen sülfürün yeniden oluşumunu göz ardı etmekte, böylelikle termal basamak çıkışındaki bileşen miktarlarının hesabına hata getirmektedir. Bu çalışmanın amacı Claus proses termal basamağının reaksiyon fırınının yanında atık ısı kazanının da bir reaktör olarak kinetik tabanlı modellenmesi ve termal basamağın bir bütün olarak optimize edilmesidir. Bu çalışma ile hem ülkemiz hem dünya için zehirli bir gaz olan hidrojen sülfürün bertarafı ile kükürt geri kazanım ünitesinin daha sürdürülebilir işletilmesi ve gelecek nesillere daha temiz bir çevre bırakılması amaçlanmaktadır. Ayrıca petrol endüstrisine atık bertarafını azaltmanın yanında, satılabilir elementel kükürt ile kazanda oluşan yüksek basınçlı buhar miktarını arttırarak ekonomik girdi sağlanması hedeflenmektedir.

BİRİNCİ BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1.1. Hidrojen Sülfür ve Kükürt Geri Kazanım Tesisleri

Hidrojen sülfür renksiz, zehirleyici, aşındırıcı ve alevlenebilen bir gazdır. Zararlı kirletici olarak değerlendirilir ve hem insan sağlığı hem de çevre üzerine tehlikeli etkileri vardır. Yalnızca 1-5 ppm içeren havanın solunması ve teması ile insan sağlığı üzerine etkileri görülmeye başlanmakta, konsantrasyon artışı ve uzun süre maruz kalımıyla kalıcı hasar ve ölüme sebebiyet vermektedir (Tablo 1.1). O yüzden, hidrojen sülfürün atmosfere deşarjı katı kurallarla düzenlenmiştir. Hidrojen sülfür, yoğun olarak gaz veya petrol kuyularından gelen ham doğal gazda; ayrıca, petrol rafinerisi, kömür gazlaştırma veya çoğu kükürt elementinin gaz halindeki H₂S'ye dönüştüğü, petrol stoklarından kükürt giderme gibi çeşitli fosil yakıt işleme sanayilerinin önemli bir yan ürün olarak bulunmaktadır. Bunlarla beraber, petrol rafinerilerinde yakıt içinde bulunan kükürdün hidrojen sülfüre indirgenmesiyle meydana gelmekte, dolayısıyla yakıtın tüketiminden önce ayrılması ve arıtılması gerekmektedir. Hidrojen sülfürün ayrılması yüksek verimli arıtma ile başarılmıştır, böylece petrokimya tesislerinde yönetmeliklerce izin verilen kükürtlü bileşik emisyon seviye limitlerine ulaşabilmektedir (Guidotti, 1996: 367; Eow, 2002: 143).

Tablo 1.1. Farklı derişimlerdeki hidrojen sülfürün insan sağlığına etkisi

Derişim (ppm)	İnsan sağlığına etkisi
0.01-0.3	Koku eşığı
1-5	Orta derecede rahatsız edici koku, gözlerde yaşarma veya baş ağrısı, uzun süreli maruziyette uykusuzluk problemi
5-20	8 saatten 15 dakikaya düşen maruziyet sınırı ve şiddeti artan koku
20-50	Gözler ve akciğerlerde tahriş, muhtemel sindirim problemleri ve iştah kaybı
100-200	Burun, boğaz ve akciğerlerde şiddetli tahriş; koku alma yeteneğinin kaybı
250-500	Akciğerlerde ödem
500-1000	30 dakika içinde gözlerde ciddi hasar; akciğerlerde şiddetli tahriş, baş ağrısı, baş dönmesi, sendeleme, bilinç kaybı, hafıza kaybı ve ölüm
>1000	Bir veya iki nefes sonrası solunum durması, ani çöküş ve ölüm

Kaynak: (Guidotti, 1996: 368)

Doğal gaz yüzde 30'a kadar hidrojen sülfür içerebilir, dolayısıyla petrol rafinerilerinde ve petrol ve gaz arama alanlarında hava kirletici olarak rol oynar. Yeni çevre yönetmeliklerine göre, doğal gaz ve yakıtlarda ihmal edilebilir derecede düşük sülfür bileşikleri içeriğine izin verilmektedir (Nabikandi ve Fatemi, 2015: 50). Ham petrol ve doğal gazdan kükürt bileşiklerinin uzaklaştırılması, ortaya çıkan ve içindeki çeşitli safsızlıklar bulunan asidik gaz miktarında artışa neden olur. Bu hidrojen sülfür konsantrasyonu yüksek asidik gazın arıtılması için en yaygın olarak kullanılan ve yüksek giderimlere ulaşabilen yöntemler H₂S kimyasal temizleyicileri, sıvı redoks, biyolojik prosesler ve Claus proses olarak sıralanabilir (Gupta vd., 2016: 69).

H₂S kimyasal temizleyicileri, hidrojen sülfür yüklü doğal gaz ile tersinmez olarak reaksiyona girerek daha az toksik ve çamur benzeri bir ürün oluştururlar. Kimyasallar katı veya sıvı olabilirler; yeni gelişmelerle daha çevre dostu hale getirilmektedirler. Bu yöntem genellikle küçük kapasitelerdeki (90-180 kg kükürt/gün) giderimler için uygundur (LaRue vd., 2013: 24).

Sıvı redoks prosesleri, gaz akımındaki hidrojen sülfürü, oksidasyon/redükleme ajanları ihtiva eden çözeltilere absorblarlar. Böylelikle bu ajanlar hidrojen sülfür ile reaksiyona girerek kükürt ve su açığa çıkarırlar. Çözelti sirküle edilerek katı elementel kükürt geri kazanılır. 20-40 ton/gün kükürt içeren akımların arıtılması için uygundur (LaRue vd., 2013: 24).

Biyolojik proses, hidrojen sülfürü elementel kükürde oksitleyen doğal bakterilerin kullanıldığı seçici bir gaz arıtım yöntemidir. Katı elementel kükürt sirküle edilen çözeltiden toplanır. 20-40 ton/gün kükürt içeren akımların arıtılması için uygundur ve elde edilen kükürt düşük kalitelidir (LaRue vd., 2013: 24).

Claus proses, hidrojen sülfürün bir kısmının oksitlenerek kükürt dioksite dönüştüğü, ardından geri kalan H₂S'ün oluşan SO₂ ile reaksiyona girerek hidrojen gazı ve elementel kükürt oluşturduğu bir kükürt geri kazanım prosesidir. Yüksek kapasitelerde (15 ton kükürt/gün) arıtım için uygundur (LaRue vd., 2013: 25).

Kükürt geri kazanım prosesinin seçimi, işlem görececek asidik gazın tipi; gaz hacmi, sıcaklığı, basıncı; seçicilik; kükürt geri kazanımına duyulan ihtiyaç; safsızlıkların türleri ve derişimleri; hava kirliliği kanunları; karşılanması gereken gereklilikler ile yatırım ve işletme giderlerini kapsayan birçok faktöre bağlıdır. Temel çıktılardan biri olan asidik gaz içerisindeki yüksek hidrojen sülfür içeriği ve üretim kapasitelerinin büyüklüğü sebebiyle petrol rafinerilerinde kükürt geri kazanım tesisi olarak Claus prosesin kullanılması zorunludur (Gupta vd., 2016: 69).

1.2. Claus Proses

1.2.1. Claus Prosesin Tarihçesi

Carl Fredrich Claus tarafından icat edilmiş, 1883'te geçerliliği kabul edilmiş ve 1886'da patentlenmiş olan Claus proses, 100 yılı aşkın süredir geliştirilen, petrol rafinerisi ve asidik gaz proseslerinden elementel kükürt geri kazanımı amacıyla çalışan bir prosestir. Patenti alınan geleneksel Claus proses, demir oksit katalizörlüğünde gerçekleşen ana reaksiyonun yer aldığı bir katalitik reaktörden oluşmaktadır (Claus, 1886). Reaktöre hidrojen sülfürle birlikte hava beslenmekte, bu sayede katalizör üzerinde hidrojen sülfür oksijen ile kısmen reaksiyona girerek kükürt meydana getirmektedir (Hawbolt, 1998: 2):



$$(x=1,2,3,4,5,6)$$

Proses 1937 yılında, Alman kimya sanayi holdingi I.G. Farben tarafından modifiye edilerek katalitik reaktör önüne alev bölgesi ihtiva eden bir başka reaktör eklenmiş, böylece hidrojen sülfürün bir kısmı okside olup kükürt dioksit oluştururken, bir kısmı da oluşan SO_2 ile reaksiyona girerek kükürde dönüşmüştür (Hawbolt, 1998: 2):



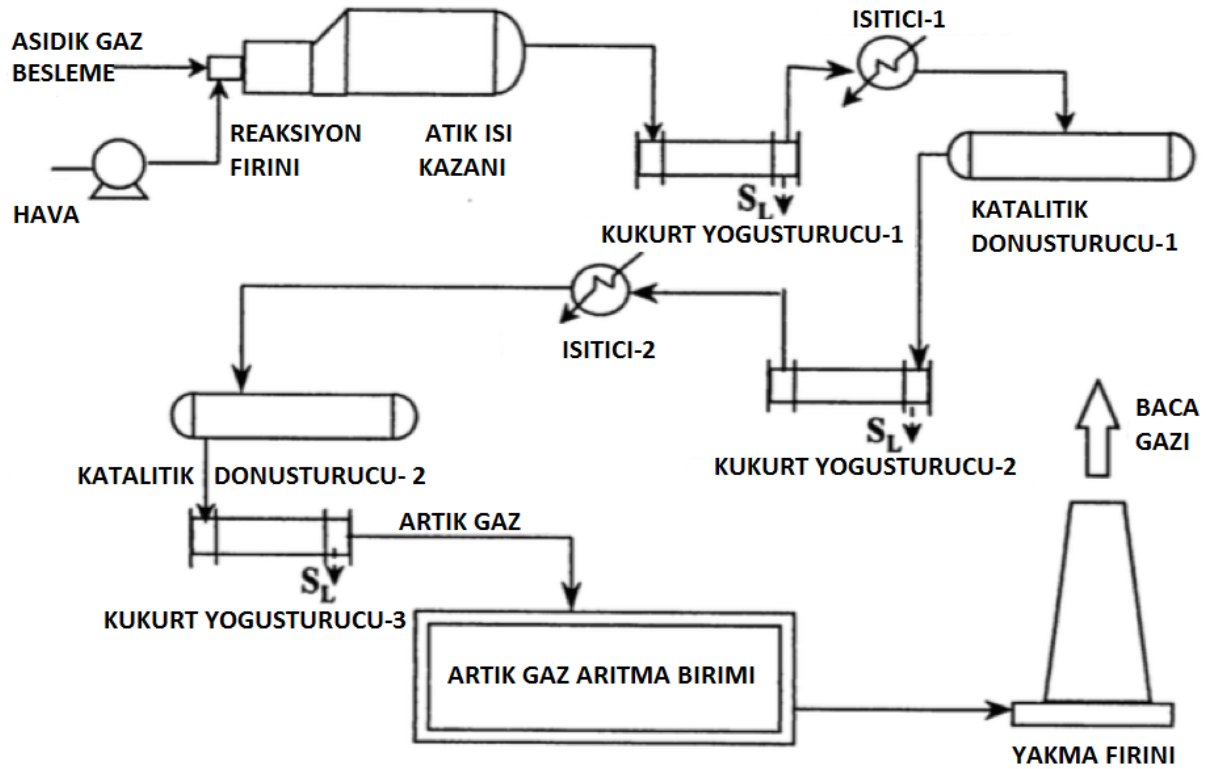
$$(x=1,2,3,4,5,6)$$

Prosesin yeni hali önceleri “modifiye Claus proses” olarak adlandırılrsa da, orijinal halinin kullanımı terk edilmiş olduğundan, günümüzde termal kısmı eklenmiş haline “Claus proses” denmektedir. Bu çalışmada da Claus proses olarak termal kısım içeren şekli anılmaktadır.

Claus proses, proses koşullarına ve besleme gazı bileşimine bağlı olarak %94-98'lik bir kükürt geri kazanım verimliliğine sahiptir. Kükürt emisyonlarıyla ilgili katı düzenlemeleri karşılamak için, kükürt geri kazanım verimliliğini yaklaşık %99,99'a kadar artırmak için artık gaz temizleme teknolojileri kullanılmaktadır (Gupta vd., 2016: 69).

Şekil 1.1'de şematik gösterimi verilen tipik bir Claus proses, termal kısım ve katalitik kısım olmak üzere iki ana bölümden oluşur. Termal kısmı bir brülör, bir termal reaktör ve bir

atık ısı kazanından oluşur. Burası sisteme zarar verebilecek veya ekipmanda kireçlenmeye sebep olacak kirleticilerin imhasının, termal bozunma ile kükürt üretiminin ve atık ısı kazanında buhar üretiminin de gerçekleştiği yerdir. Katalitik kısım, termal kısımda üretilen SO₂ ile reaksiyona girmeden kalmış olan H₂S'in arasında olan reaksiyonu kapsayan Claus reaksiyonunun gerçekleşmesi ile elementel kükürdün üretildiği bölümdür. Girişinin termal kısmın çıkışı olduğu genellikle iki veya üç katalitik reaktörden oluşur. Claus proses çıkışında hidrojen sülfür giderimi %98'lere ulaşır. Giderimin %99 ve üzeri değerlere ulaşabilmesi için, proses sonuna yakma fırını eklenmiştir. Katalitik reaktörlerden çıkan ve düşük derişimde olmakla birlikte halen kirlilikler ihtiva eden artık gaz, yakma fırınına gönderilerek son işlem tamamlanmış olur (Kazempour vd., 2017: 235; Monnery vd., 1993: 712).



Şekil 1.1. İki katalitik reaktörlü Claus proses için basitleştirilmiş proses akış diyagramı

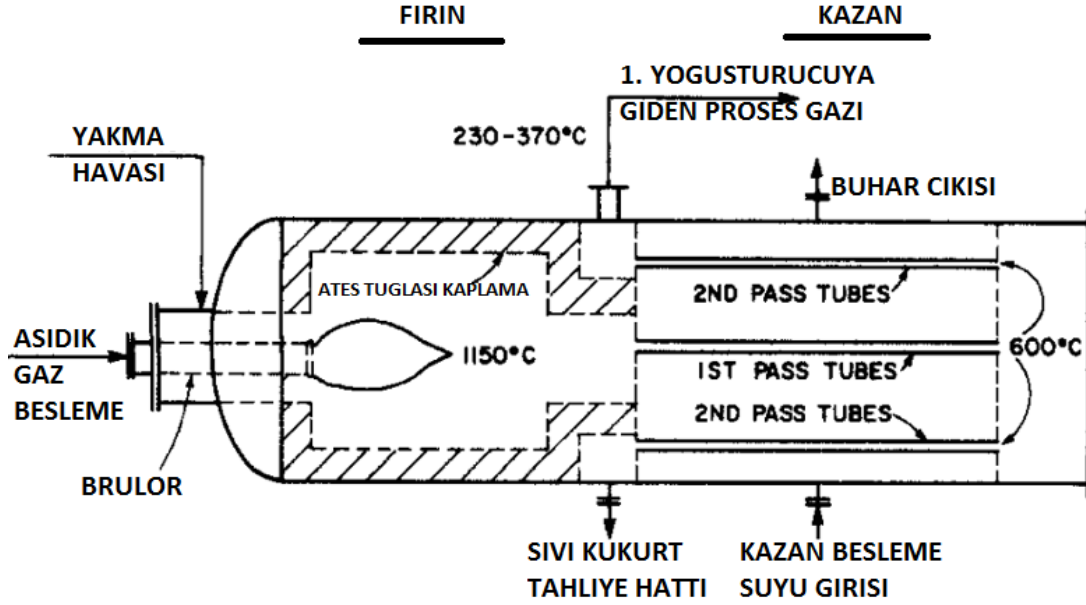
Kaynak: (Monnery vd., 1993: 712)

1.3. Claus Prosesin Bölümleri

1.3.1. Termal Kısım

Hidrojen sülfür dönüşümünün yaklaşık %60-70'inin gerçekleştiği, dolayısıyla prosesin en önemli kısmını oluşturan termal kısmın şematik gösterimi Şekil 1.2'de görülmektedir. Bu bölümün reaksiyonların gerçekleşmesine imkan vererek kükürt eldesinin yanında ekipmanlarda

birikme ve hasara yol açabilecek kontaminantların bertarafı ve atık ısı kazanında buhar oluşumu gibi diğer fonksiyonları da vardır (Kazempour ve ark., 2017: 235).



Şekil 1.2. Claus proses reaksiyon fırını ve atık ısı kazanı şematik gösterimi

Kaynak: (Monnery vd., 1993: 712)

Reaksiyon fırını (RF), refrakterle astarlanmış silindirik bir kazandır. Refrakter astarın kalınlığı, oda dış hava sıcaklığının, istenmeyen korozyonlara neden olabilecek asidik gaz çiğlenme noktası sıcaklığının üstünde (> 530 K) olacağı şekildedir. Termal reaksiyon fırını kritik bir ekipmandır, anahtar bileşenlerin kaynağı olduğundan ünitenin verimi ve işletilmesini etkiler. Reaksiyon fırını, alev bölgesi (ya da oksijence zengin bölge) ve alev sonrası (oksijensiz) bölge olmak üzere iki bölgeden oluşur. Fırının ön ucunda yer alan serbest alev bölgesi (brülör, oksijence zengin bölge) yüksek sıcaklıklarla karakterize edilir ve çok hızlı reaksiyonlar gerçekleşir. Alev bölgesi oksijen içeren kısımdır ve sıcaklık burada 2000°C 'ye kadar çıkabilir. Asidik gaz fırının merkezinde yer alan brülöre genellikle 130-180 kPa basınç aralığında, fırın çıkışında $\text{H}_2\text{S}:\text{SO}_2$ oranını 2:1'de tutacak miktarda hava ile birlikte beslenir. Basınç düşüşü 3 kPa'dır. Hava, brülör tuğlalarına halka yuvasından girer ve alevi brülör ağzının 0.2 ila 0.3 m arkasında tutar. Burada oksijen içeriği, en yüksek reaktiviteye sahip olan türler tarafından hızla tüketilir. H_2S , çoğunlukla bu tepkime yolunda yer alır; oksitlenmesi brülör alevinde başlar ve adyabatik olarak bir termodinamik denge sıcaklığına ulaşmaya kadar fırın boyunca devam eder. Alevi takip eden oksijensiz bölgede (fırında) daha düşük sıcaklıklarda ve hızlarda reaksiyonlar gerçekleşir. Asidik gazların yanması fırında $975\text{-}1300^{\circ}\text{C}$ aralığındadır. Alev

bölgesinde alıkonma süresi milisaniyeler kadar kısa iken, oksijensiz bölgede akış hızı ve sıcaklığa bağlı olarak 0.5-2.0 s arasında değişmektedir. H₂S'in üçte birinin okside olduğu termal fırın başlangıç bölümünde sıcaklık hızlı bir şekilde yükselir; sonra burada gerçekleşen reaksiyon mekanizmalarının endotermik doğası ve tüm termal kayıplardan dolayı fırının geri kalan kısmında sıcaklık yavaşça (100°C kadar) düşer. H₂S'in pirolizi 850°C üzerine başlar ve 1050°C'de %50 dönüşüme ulaşır. Termal reaksiyon fırınında gerçekleşen yanma prosesi önemli ölçüde kükürt geri kazanımı sağladığından reaksiyon fırınındaki herhangi bir gelişme atmosfere salınan kükürdün azaltılmasına direkt olarak etki eder (Pierucci vd., 2004: 464; Manenti vd., 2013a: 377; Manenti vd., 2013: 222; Zarei vd., 2016a: 748).

Termal reaksiyon fırınında yakılan ürünler fırının ardından atık ısı kazanında (WHB) 926-1300°C'den 230-370°C'ye soğutulur. Fırın aşırı ekzotermik olduğundan, ardından gelen atık ısı kazanında kayda değer miktarda yüksek basınçlı buhar meydana gelir. Tipik bir atık ısı kazanı bir veya iki tüp geçişli gövde-boru tip ısı değiştiricidir, fırına direkt bağlıdır; gaz yatay tüplerde eşit dağılmıştır, gövde tarafında da su kaynama koşullarındadır. İlgili söndürme sıcaklıklarına ulaşıncaya ve gaz bileşimi donuncaya kadar yeniden oluşum reaksiyonları uygulanabilir; genellikle, 900-1000°C'nin altında yeniden oluşum reaksiyonları görülür. Atık ısı kazanı modeli de kaynar besleme suyu ile verilen sabit dış tüp sıcaklığında PFR ile tanımlanabilir (Pierucci vd., 2004: 464; Manenti vd., 2013a: 377; Zarei vd., 2016a: 748; Pahlavan ve Fanaei, 2016: 43).

1.3.2. Katalitik Kısım

Katalitik kısımda Claus reaksiyonu ile elementel kükürt meydana gelir. Katalitik bölüm, termal kısmın ardına eklenmiş iki veya üç adet katalitik reaktörden oluşur. Bu kısmın performansı termal kısım çıkışındaki H₂S/SO₂ oranına bağlıdır. Bu oran (1-3) reaksiyon denklemine göre stokiyometrik değere eşit olmalıdır; H₂S/SO₂ oranı 2'ye ne kadar yakınsa katalitik bölümdeki performans ve kükürt geri kazanım verimi de o kadar yüksek olacaktır. COS ve CS₂'nin hidrolizi katalitik kısımda gerçekleşir.

Fırında ve her bir katalitik reaktörde üretilen kükürt yoğunlaştırılır, ayrıştırılır ve depolanır. Kükürt yoğunlaştırucularından ayrılan gaz daha fazla kükürt eldesi için tekrar ısıtılarak katalitik reaktörlere gönderilir. Son olarak, çıkan atık gaz yakma fırınına veya artık gaz temizleme ünitesine gönderilir (Pahlavan ve Fanaei, 2016: 44; Kazempour vd., 2017:235).

1.4. Konfigürasyon Tipleri

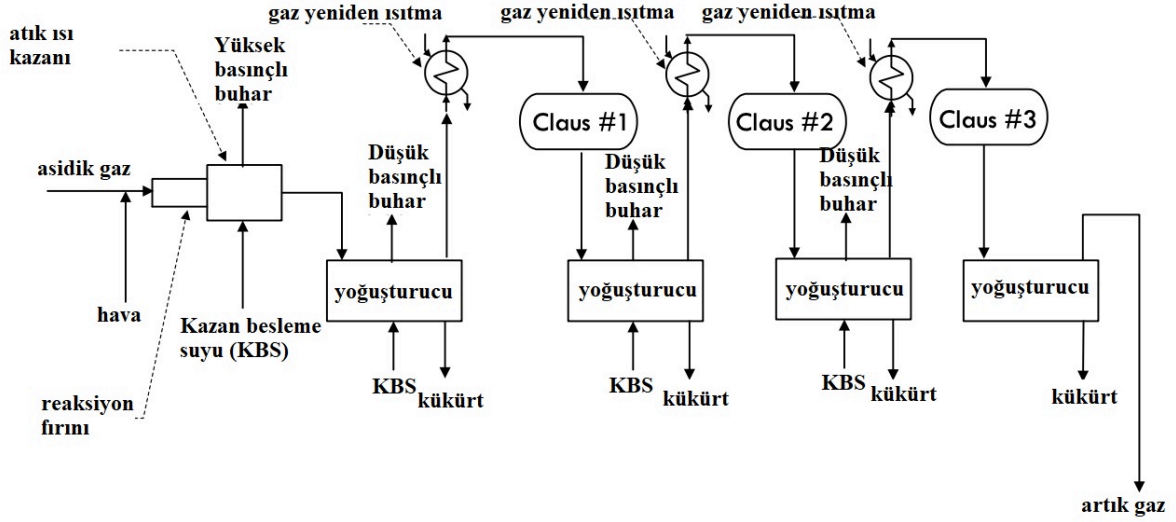
Besleme içerisindeki hidrojen sülfür derişimine bağlı olarak iki tip konfigürasyon bulunmaktadır. Yüksek derişimlerde hidrojen sülfür içeren asidik gazın artırıldığı sistemlerde direkt akış; düşük derişimler için bölünmüş akış konfigürasyon kullanılır. Tablo 1.2’de görüldüğü gibi, derişime bağlı olarak, bu konfigürasyonlara ek asidik gaz ve/veya hava besleme akımlarına ön ısıtma uygulanabilir, yakıt beslenebilir veya hava oksijenle zenginleştirilebilir (Jechura, 2019).

Tablo 1.2. Beslemedeki H₂S derişimine bağlı olarak kullanılması önerilen proses varyasyonları

Beslemedeki H ₂ S derişimi (mol%)	Proses varyasyonu
55-100	Direkt akışlı
30-55	Direkt akışlı + asidik gaz ve/veya hava ön ısıtma
15-30	Bölünmüş akış veya asidik gaz ve/veya hava ön ısıtma
10-15	Bölünmüş akış + asidik gaz ve/veya hava ön ısıtma
5-10	Yakıt beslemeli bölünmüş akış + havanın oksijenle zenginleştirilmesi veya asidik gaz ve hava ön ısıtma

Kaynak: (Jechura, 2019)

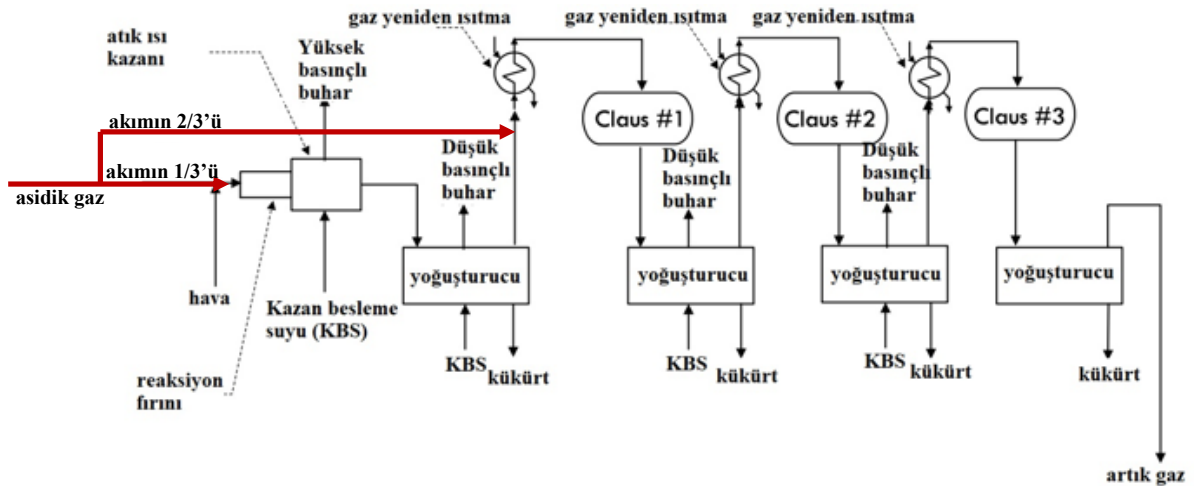
Şekil 1.3 ve 1.4, sırasıyla direkt ve bölünmüş akış olmak üzere iki yaygın konfigürasyon için basitleştirilmiş akış diyagramlarını göstermektedir. Direkt geçiş konfigürasyonunda, hava akış hızı, hidrokarbonlar ve merkaptanlar gibi diğer yanıcı maddelerle birlikte H₂S'nin üçte biri ile reaksiyona girecek şekilde ayarlanır. Direkt akışlı konfigürasyon hidrojen sülfür derişiminin %55’ten düşük olduğu durumlarda kullanılmaz, çünkü besleme gazının ısıtma değeri reaksiyonların başlaması için yeterli gelmez. %35-40 gibi daha düşük derişimler için hava ya da asidik gaza ön ısıtma uygulanırsa konfigürasyon kullanılabilir (Vatachi ve Popa, 2009: 1026).



Şekil 1.3. Direkt akışlı Claus proses şematik gösterimi

Kaynak: (Jechura, 2019)

%25-40 aralığındaki hidrojen sülfür derişimleri için, bölünmüş akış konfigürasyonu kullanılabilir. Bu şemada besleme akımı bölünür ve üçte biri veya daha fazlası fırına gider ve geri kalanı birinci katalitik reaktöre girmeden önce fırın çıkış gazına katılır. Bölünmüş akışın iki kısıtlaması vardır; alev sıcaklığının 900°C'nin üzerinde olması için yeterli gaz baypas edilmelidir ve maksimum baypas oranı 2/3'tür çünkü hidrojen sülfürün 1/3'ünün kükürt dioksit oluşturması için fırında reaksiyona girmesi gerekmektedir. Eğer hava için ön ısıtma kullanılıyorsa, fırına beslenen asidik gaz %7 daha az olabilir (Vatachi ve Popa, 2009: 1026).



Şekil 1.4. Bölünmüş akışlı Claus proses şematik gösterimi

Kaynak: (Jechura, 2019)

1.5. Literatür Özeti

Kükürt geri kazanım verimini arttırmak için birçok araştırmacı Claus tesisinin modellenmesini veya Claus prosesin spesifik birim işlemlerini araştırmış olmasına rağmen, bu modelleme çalışmalarının çoğunda Claus reaksiyon fırından ürün dağılımını tahmin etmek için kısıtlı denge modelleri kullanılmıştır. Bennett ve Meisen (1973: 720) azot bileşenleri ve radikalleri de içeren 36 kimyasal türleri değerlendirmişler ve 2000 K sıcaklığa kadar H₂S-hava sistemi içindeki denge hesaplamalarını raporlamışlardır. Maadah (1978: 5) yaptığı yaptığı doktora çalışmasında Claus prosesin termodinamiği, dengesi ve verimliliğini çalışabileceği serbest enerji minimizasyonu hesabını temel alan bir bilgisayar programını ortaya koymuş, test etmiş ve geliştirmiştir. Khudenko vd. (1993: 1233) Gibbs enerji minimizasyonu metodunu kullanarak oksijen zengin koşullar altında Claus reaksiyon fırın denge hesaplaması yapmışlardır. Sonuç olarak oksijen temelli Claus prosesin ekipman boyutlarını düşürebileceğini tespit etmişlerdir. Monnery vd. (1993:711) reaksiyon fırını çıkışı belirlemek için Gibbs enerji minimizasyonu, Fisher monograf ve batı çalışmaları korelasyonları gibi çeşitli metotlar uygulamışlar ve bu metotların sonuçlarının atık ısı kazanından önce ve sonra alınan sonuçlarla uygun olmadığını belirlemişlerdir. Selim vd. (2008: 5797) maksimum kükürt geri kazanımı için gerekli optimum işletme sıcaklığının belirlenmesinde H₂S yanındaki diğer gazların kritik rolünü araştırmışlardır. ZareNezhad ve Hosseinpour (2008: 738) Claus reaksiyon fırın sıcaklığı, denge kompozisyonları ve optimum hava oranının Gibbs serbest enerji minimizasyonu yöntemi ile belirlenmesine yönelik genel bir formülasyon sunmuşlar; asit gazı zenginleştirmesinin, çok az yağlı bir asit gazı akışının bir Claus biriminde işleneceği durumda gerekli reaksiyon fırın sıcaklığını sağlamak için güvenilir bir teknik olduğunu bulmuşlardır. Tahmin edilen reaksiyon fırın sıcaklıklarının, ölçülen deneysel değerlerle iyi bir uyum içinde olduğu belirlenmiştir.

Bazı araştırmacılar Claus proses üzerine asidik gaz kompozisyonunun etkisini deneysel olarak incelemişlerdir (İbrahim vd., 2013: 60; Selim vd., 2011: 2593). Nasato vd. (1994: 7) H₂S ayrışma ve COS oluşum reaksiyonlarından oluşan bir reaksiyon seti ile atık ısı kazanı için tek boyutlu bir model geliştirmişlerdir. Kazanın ani soğutma kabiliyetlerini incelemek için kinetik verileri içeren bir kinetik model geliştirmişlerdir ve bu model ile ani soğutma süresinin çok azaltılabileceğini belirlemişlerdir. İlgili bir sonraki çalışma Karan vd. (1994: 2651) tarafından yapılmıştır. Atık ısı kazanında ani soğutma sırasında gerçekleşen reaksiyonda radyasyon ile ısı transferini değerlendirmişlerdir. Bu, iki çalışma arasındaki temel farktır ve model performansını arttırmıştır. Karan vd. (1999: 2999) COS konsantrasyonundaki ortalama sapması %5-13 olan atık ısı kazanı modellenmesinde COS ayrışması için yeni bir kinetik hız ifadesi

kullanmışlardır. Ek olarak, yalnızca atık ısı kazanı modellenmiş ve besleme kompozisyonu ile diğer özellikler literatürden (Sames vd., 1990: 100) elde edilmiştir.

Kinetik modelleme konusundaki diğer çalışmalar Claus reaksiyon fırını çıkışı tahmini için detaylı kinetik tasarımlara dayanmaktadır. Dowling ve Clark (1999: 1369) daha katı bir tersinir kinetik modeli uygulamayı ve başlangıçta mevcut olanlardan daha sağlam bir veri regresyon tekniği kullanmayı amaçlamışlar, ayrıca çalışmanın bir parçası olarak, modelin geçerliliğini ortaya koymak için modeli H₂S ayrışma reaksiyonu için mevcut rapor edilen kinetik verilerle ve serbest enerjiye dayalı denge hesaplama öngörülerıyla karşılaştırma yapmışlardır. Bu modelden türetilen kinetik parametrelerin değerleri bulunmuş; aynı zamanda bu sistemin denge davranışının başlangıç konsantrasyonlarının, sıcaklığının ve basıncın bir fonksiyonu olduğu belirlenmiştir. Monnery vd. (2000: 5141), laboratuvar ve modelleme çalışmalarını birlikte yapmışlar; elde ettikleri sonuçları önceki çalışma sonuçları ile birleştirerek ikinci Claus reaksiyonundan HS ve kükürt dönüşümünün fırın koşullarında gerçekleşen ile ayrılma karşılaştırmışlardır. Pierucci vd. (2004: 463) 130 tür ve 1500'den fazla elementer reaksiyon içeren bir yaklaşımı temel alan detaylı bir kinetik tasarı ile termal reaktör modellemişlerdir. Detaylı bir kinetik tasarıya ulaşmak için dengede olmayan yaklaşıma dayalı anlamlı bir fenomenolojik fırın modeli ortaya koymayı amaçlamışlardır. Çalışma, alev sıcaklığının esas olarak H₂S gibi en reaktif türlerin yakılmasından kaynaklandığını göstermiştir. Tüm odacığın bir PFR modeliyle modellenmesi, deneysel verilerle tatmin edici bir uyum ile kanıtlanabilen kabul edilebilir bir yaklaşımdır. Boiko (2007: 2260) Claus prosesin kontrolör dizaynı ve ayarlaması için bir model geliştirmiş ve bu modelin tanımlama algoritmasını çıkarmıştır. Önerilen metodoloji, kükürt geri kazanım tesisi uygulamasında kullanılmış ve Claus işleminin çok hassas bir şekilde ayarlanması mümkün olmuştur. Sassi ve Gupta (2008: 502) yaptıkları çalışma ile kükürt içeren kirleticilerin azaltılması için Claus prosese odaklanarak Claus fırınında Yüksek Sıcaklık Hava Yakma (HiTAC) teknolojisini geliştirmişlerdir. Yüksek sıcaklık hava yakma teknolojisi veya diğer bir adıyla alevsiz (veya renksiz) yanma, standart hava koşullarında yardımcı yakıt veya oksijen zenginleştirme kullanılmaksızın yakılamayan, özellikle yağsız asit gazı akımları kullanan Claus fırınlarında uygulanmıştır. Bununla birlikte, HiTAC kullanımı ile, yakıt bakımından Düşük Kalorifik Değerli (LCV) yakıtların, yakıt zenginleştirme veya oksijen ilavesi olmaksızın çok homojen termal alanlarda yakılabileceğini gösterilmiştir. Uniform sıcaklık dağılımı, NO_x, CO ve hidrokarbon emisyonunda belirgin bir azalmanın ek bir avantajı olarak temiz ve verimli yanmayı desteklemektedir. Jones vd. (2012: 2362) bağımsız reaksiyonları da içeren bir

reaksiyon seti tanımlamışlar ve ölçülen atık ısı kazanı çıkışının ürün dağılımını belirlemek için 4 basamaklı bir metot kullanmıştır. Geliştirilmiş reaksiyon setleri ile Claus ünitesinin modellenmesinden sonra, iki optimizasyon çalışması yapılmıştır. Bu çalışmalar hidrojen verimini, oksijen ihtiyacını ve güç üretimini dengeleyen bir optimum buhar basıncı ile H₂S/SO₂ oranının bulunduğunu göstermektedir. Jones vd. (2012: 2375) bu ekipman için ölçülen deneysel veriler ile hesaplanan fırın salınımlarını karşılaştırmamışlardır; mukayeseleri atık ısı kazanı çıkışı ile sınırlı kalmıştır. Manenti vd. (2013a: 219) 146 tür ve 2412 reaksiyon içeren kinetik bir model kullanarak reaksiyon fırını ve atık ısı kazanını kapsayan bir kükürt geri kazanım ünitesi termal basamağı modellemiştir. Geliştirdikleri model Nanjing ve Mumbai işletmelerindeki kükürt geri kazanım ünitelerinden alınan endüstriyel verilerle doğrulanmıştır. Aynı yıl başka bir araştırmalarında kendi kinetik modellerini Claus proses koşullarını ele alarak gerçekleştirmeyi amaçlamışlar, literatürden farklı olarak kinetik parametreleri hafif hidrokarbonlar, amonyak ve diğer türlerin varlığını açıklamaktadır. Çalışma sülfür bileşikleri içeren reaksiyona giren sistemlerde yer alan başlıca fenomenlerin bir incelemesini sunmaktadır. Endüstriyel işletme koşullarında termal fırın ve atık ısı kazanının karakterizasyonunu iyileştirmek için H₂S pirolizinde ve COS oluşumunda bazı değişiklikler önerilmiştir. Yenilenmiş kinetik model endüstriyel verilerle iyi uygunluk göstermiş, birçok endüstriyel duruma uygulanmıştır (Manenti vd., 2013b: 811). Başka bir çalışmada Manenti vd. (2013c: 1285), elementel kükürt geri kazanımı ve buhar üretimini optimize etmek için 140 tür ve 2400 reaksiyonlu bir kinetik model kullanmışlardır. Kinetik model, kükürt giderme ünitelerinde yer alan atık ısı kazanı ve termal fırını karakterize etmek için uygun bir reaktör ağında uygulanmıştır; detaylı kinetik ağ, tüm birim işlemlerini ve katalitik denemeyi içeren bir Claus işlem simülasyonunun çekirdeğidir. Böylece, asidik gaz dönüşümü, elementel kükürt geri kazanımı ve buhar üretiminin güvenilir bir şekilde tahmin edilmesi, toplam tesis ölçeğinde entegre bir proses-enerji optimizasyonu gerçekleştirilerek başarılmıştır. Optimizasyon sonuçları, geleneksel tekniklerle optimize edilmiş çalışma koşullarına göre geri kazanılan kükürt miktarını koruyarak güç (buhar) üretiminin %6'dan daha fazla arttırılabileceğini göstermektedir. Başka bir çalışmalarında ise bu kinetik tasarıdan yararlanarak prosesin tümü için proses-enerji optimizasyonu gerçekleştirmişlerdir (Manenti vd., 2014: 244). Yapılan başka bir çalışmada, endüstriyel sülfür geri kazanım ünitesi reaksiyon fırını, denge ve birleşik modelleme kullanılarak modellenmiştir. Denge modellemesinde Gibbs serbest enerji minimizasyonu kullanılırken, birleşik modellemede reaksiyon fırını alev bölgesi ve oksijensiz bölge olarak ikiye bölünmüştür. Alev bölgesi denge yaklaşımı ile, oksijensiz bölge ise basınç düşüşünün ihmal edildiği tıpa akış reaktör yaklaşımı ile modellenmiştir. Denge modellemesinin

sapması %20 civarında iken; birleşik modelin ise %18 sapma ile deneysel veriler ile biraz daha fazla uyum gösterdiği ancak H₂S dönüşümünün birleşik model için daha düşük olduğu belirlenmiştir (Zarei vd., 2014: 1). Nabikandi ve Fatemi (2015: 50) çalışmalarında, endüstriyel bir Claus kükürt geri kazanım prosesinin modellenmesi ve simülasyonu gerçekleştirilmişlerdir. Fırın ve Claus reaktörleri, denge ve kinetik metot olmak üzere iki farklı yaklaşım ile karşılaştırmalı olarak modellenmiştir. Simülasyonları çalıştırdıktan sonra hem kinetik hem de denge modellerinin güvenilir sonuçlar verdiğini, ancak denge modelinin kinetik modelle karşılaştırıldığında daha fazla zorluk ve hatası olduğu tespit edilmiştir. Denge modeli, özellikle COS ve CS₂ türleri için daha az doğruluk ortaya koymuştur. Kinetik model, endüstriyel sonuçları kapsayacak daha yüksek bir potansiyel göstermiştir. Kinetik model ayrıca fırın ve reaktörler boyunca tahmin edilen kompozisyonlar, sıcaklık ve basınç yeteneğine sahip ve reaksiyon sırasında izlenebilirken denge modelleri sadece çıkış koşullarıyla sınırlıdır. Zarei vd. (2016b: 1095) aynı reaksiyon hız ifadelerini içeren iki farklı reaksiyon tasarısı kullanarak reaksiyon fırını ve atık ısı kazanını hem ayrı ayrı hem birlikte modellemişlerdir. Bu amaçla farklı reaksiyon tasarılarının beklenen reaksiyon fırını salınımlarına etkilerini incelemişler; daha az hata veren reaksiyon tasarılarını seçmişlerdir. Daha yüksek doğruluğa ulaşmak için farklı reaktör bağlantılarını test etmişler ve uygun olan kinetik parametre metotlarını uygulamışlardır. Bu çalışmada parametreler ve veriler Sames vd. (1990: 100) 'nin yapmış olduğu reaksiyon fırınından alınan numunelerin ölçüm sonuçlarından elde edilmiştir. Yapılan bir diğer çalışmada reaksiyon fırını simülasyonu için dinamik bir model ortaya konmuş, bu modelde mevcut kinetik bilginin tamamı kullanılmıştır, ancak modelin karmaşıklığını önlemek için serbest radikaller ile karmaşık reaksiyonlar ihmal edilmiştir. Elde edilen sonuçlar PROMAX V2.0 sonuçları ve deneysel veriler ile karşılaştırılmış ve çok benzer olduğu belirlenmiştir (Pahlavan ve Fanaei, 2016: 42). Adewale vd. (2016: 4815) H₂S'in hidrojen ve kükürte termal bozunmasını PROMAX proses simülatörü kullanarak incelemişlerdir. Abu Dabi'de bulunan ticari bir kükürt geri kazanım ünitesi, Alberta Sulfur Research Limited Şirketi'nin H₂S ayırışma tasarısıyla modellemişler ve üniteden aldıkları veriler ve sahada yaptıkları testlerin sonuçlarını kullanarak modeli doğrulamışlardır. Kıırma bobinlerine beslenen asidik gazın net fraksiyonu (ayrık fraksiyon) kontrol parametresi kabul edilerek, hidrojen üretimi, termal reaktör enerji ihtiyacı, brülör alev stabilitesi, Claus reaktörün sıcaklığı ve kükürt geri kazanımı üzerine etkisini araştırmışlar ve %98.67 kükürt verimi elde etmişlerdir. Bunların yanında maliyet analizi çalışması da yapmışlar ve 4 yıldan az bir sürede anaparanın geri alınabileceğini öngörmüşlerdir. Asil vd. (2016: 579), Khangiran doğalgaz rafinerisinin gaz arıtım ünitesinin orijinal performansıyla üç farklı yapısal olarak modifiye edilmiş sistemi

karşılaştırmışlardır. Kükürt geri kazanım ünitesi ön tasarıları Aspen-HYSYS ile simüle edilmiştir. Optimum asit gaz zengin konfigürasyonu bulmak için toplam kükürt geri kazanımı amaç fonksiyonu olarak tanımlanmıştır. Geri kazanılan asidik gaz bölünme oranı, geri kazanılan yağsız amin bölünme oranı ve zengin kule basıncı gibi çeşitli işletme parametrelerinin toplam kükürt geri kazanımı üzerine etkisi incelenmiştir. Tüm gaz arıtım ve kükürt geri kazanım ünitesi proseslerinin simülasyonu için Aspen-HYSYS, kükürt geri kazanım verimi cevaplarının hesaplanması için PROMAX programları birlikte kullanılmıştır. Zarei vd. (2016b: 1095) yaptıkları devam çalışmalarında kükürt geri kazanım ünitesi reaksiyon fırını ve atık ısı kazanı modellemesi için birleşik bir model kullanmışlardır. Reaksiyon fırını için düzeltilmiş denge modeli ve atık ısı kazanı için düzeltilmiş kinetik modeli içeren bu kombine modeli, deney verileri ile iyi bir uyum göstermiştir. Mohammed vd. (2016: 240), Claus besleme akımına farklı oranlarda yakıt gazı ilavesinin kükürt geri kazanım verimini düşüren COS ve CS₂ oluşumu ve Claus katalizörlerine zarar veren kurumları oluşturan büyük aromatik maddelerin oluşumu üzerine etkilerini araştırmışlardır. Kazempour vd. (2017: 235) kinetik bir model ile modelleme ve Claus prosesin termal kısmının çok amaçlı optimizasyonunu tanımlamışlardır. İran'ın Asaluyeh kentindeki South Pars Rafinerisi endüstriyel verileri bu modelin geçerliliğini doğrulamak için kullanılmıştır. Yakıt ve havanın giriş debilerinin, buhar giriş sıcaklığının, fırın basıncının ve atık ısı kazanının (WHB) çıkış sıcaklığının kükürt geri kazanım verimi, buhar üretimi ve H₂S/SO₂ oranı üzerindeki etkilerini araştırmak için, bir simülasyon yazılımı ile hassasiyet analizi yapılmıştır. Kükürt giderme verimliliğinin, buhar üretiminin ve H₂S/SO₂ oranı, yüzey-cevap metodolojisine dayalı bir çoklu optimizasyon yaklaşımı ve yazılım kullanılarak optimize edilmiştir. Ghahraloud vd. (2017: 1) yaptıkları çalışmada maksimum kükürt geri kazanımına ulaşmak için endüstriyel bir modifiye Claus prosesin modelleme ve optimizasyonunu yapmayı amaçlamışlardır. Fırın ve katalitik reaktörler yatışkın durum koşullarında kütle ve enerji korunumu yasalarına dayanarak modellenmiştir. Geliştirilen matematiksel modelin doğruluğunu kanıtlamak için, geleneksel işlemin simülasyon sonuçları, mevcut tesis verileri ile karşılaştırılmıştır. Daha sonra, küresel optimizasyonda faydalı bir yöntem olarak genetik algoritma kullanılarak amaç fonksiyonu olarak kükürt geri kazanımı dikkate alınarak Claus prosesin optimum durumu hesaplanmıştır. Elde edilen karar değişkenleri, fırın ve sabit yataklı reaktörlerin giriş sıcaklığı, fırın boyunca beslemenin dağılımı ve fırın içindeki hava akış hızıdır. Simülasyon sonuçları, kükürt kazanımının klasik işleme göre optimize edilmiş işlemde yaklaşık % 4.63 oranında geliştirildiğini göstermektedir. Buna ek olarak, Claus prosesinde sülfür geri kazanımını arttırmak ve kükürt kirletici emisyonunu azaltmak için klasik adyabatik reaktörlerin yerine oto-termal reaktörün performansı

araştırılmaktadır. Son zamanlarda yapılan çalışmalar içinde hesaplamalı akışkanlar mekaniği uygulamaları da mevcuttur. Mahmoodi vd. (2017: 699) ticari bir CFD kodu olan ANSYS_FLUENT kullanarak, endüstriyel kükürt geri kazanım ünitesinin termal reaktör fırını üç boyutlu simüle etmişlerdir. Doğru sonuçlar elde etmek için CFD modeline detaylı reaksiyon mekanizmaları girilmiş; fırın geometrisi endüstride kullanılan ile aynı olacak şekilde simüle edilmiştir. Tahmin edilen tür kompozisyon dağılımı, sıcaklık dağılımı ve mutlak basıncın, ölçümle elde edilen veriler ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Dogru vd. (2018: 223), TÜPRAŞ rafinerisinde bulunan endüstriyel kükürt geri kazanım ünitesi modellenmiş ve doğrulanmıştır. Çalışmada üniteye beslenen hava sıcaklığının sisteme etkisi incelenmiş; ön ısıtmanın kaldırılabilceği ve yılda 13200 \$'a varan tasarruf sağlanabileceği sonucuna ulaşılmıştır. Ibrahim vd. (2018: 576) işletme maliyetlerini azaltmak amacıyla kükürt gezi kazanım verimini arttırabilecek yeni bir tasarım ortaya koymuşlardır. Detaylı kinetik model ile yapılan bu tasarımda pahalı katalitik reaktörlerin sayısını azaltarak reaksiyon fırınlarının sayısını ikiye arttırmışlar ve termal kısımdaki kükürt geri kazanım %63'ten %75'e yükselmiştir. Rahman vd. (2019: 21) detaylı kinetik model kullanarak termal kısmı Chemkin Pro ve katalitik kısmı Aspen HYSYS'de simüle etmiş; MATLAB ortamında genetik algoritma ve yapay sinir ağları kullanarak optimizasyon çalışmaları yapmıştır. Çalışma sonucunda fırına beslenen hava ve asidik gazın daha düşük sıcaklıklarda beslenebileceği ve kullanılan yakıtın %98 azaltılabileceği gözlenmiştir. Son yıllarda Claus proses üzerine yapılmış ekzerji ve yaşam döngüsü analizleri de mevcuttur. Hashemi vd. (2019: 1071) tarafından bölünmüş akışlı Claus proses için enerji, ekzerji, ekzergoekonomik ve hassasiyet analizleri; Zarei (2020: 1) tarafından direkt akışlı Claus proses için ekzerji, enerji ve yaşam döngüsü analizleri yapılmıştır. Huang vd. (2020: 1), Claus proses termal kısmında iyileştirme yapmak amacıyla 94 tür ve 615 elementel reaksiyon içeren yeni bir detaylı kinetik modeli geliştirmişler ve bu modeli endüstriyel ölçekte doğrulamışlardır.

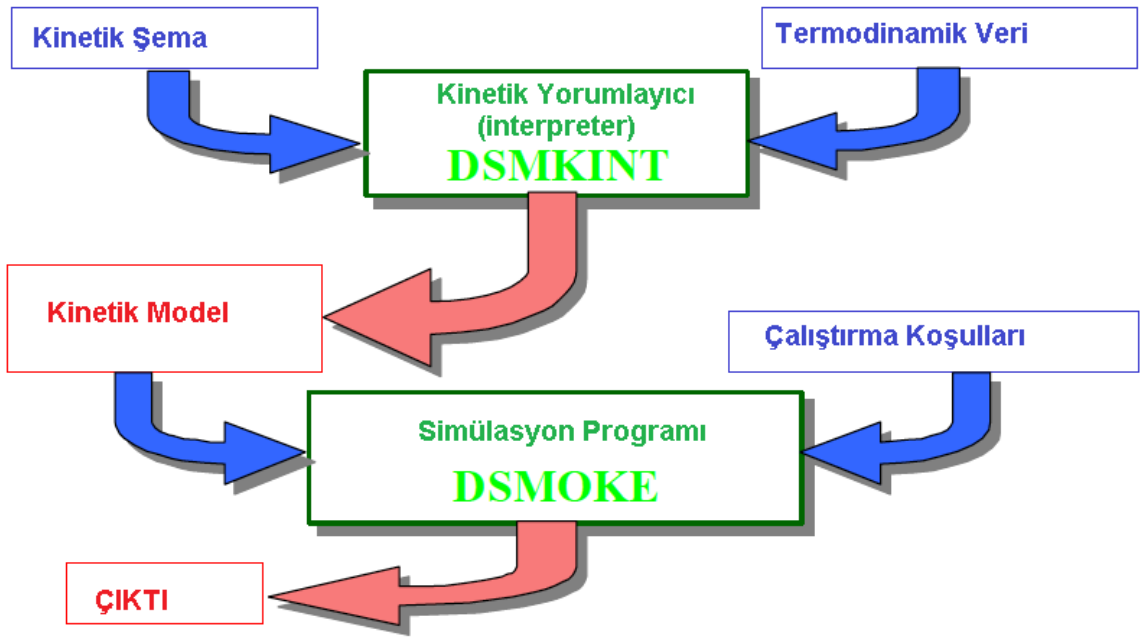
İKİNCİ BÖLÜM

CLAUS PROSESİ TERMAL KISMININ MODELLENMESİ VE SİMÜLASYONU

2.1. Kullanılan Araçlar

2.1.1. DSMOKE Paket Programı

DSMOKE programı, Politecnico di Milano, Endüstriyel Kimya ve Kimya Mühendisliği Bölümü araştırmacıları tarafından geliştirilmiş olan, arayüzü olmayan, C++ tabanlı bir paket programdır. Program, bitimine karıştırıcı ve/veya ayrıştırıcı eklenmiş, seri veya paralel dizilmiş reaktörlerin simülasyonu için bir yazılım aracıdır. Program, kinetik mekanizma ve bileşenlerin termodinamik özelliklerinin okunmasını sağlayan bir kimyasal yorumlayıcı (interpreter) ile reaktör modelinden oluşmaktadır. Şekil 3.1’de DSMOKE programının şematik bir diyagramı verilmiştir (POLIMI CIIC, 1998).



Şekil 2.1. DSMOKE programının şematik diyagramı

Kaynak: (POLIMI CIIC, 1998: 2)

Bu pakette yer alan verilerin birçoğu piroliz ve yanma modellerinin deneylerinden elde edilmiştir. Program, NASA kimyasal denge kodları formundaki termodinamik verilerle çalışmak üzere geliştirilmiştir. NASA katsayıları yedisi 1500 K'den düşük ve yedisi yüksek

sıcaklıklar için kullanılmak üzere on dört katsayıdan oluşmaktadır. Isı kapasitesi, entalpi ve entropi için kullanılan ifadeler aşağıda verilmiştir:

$$\frac{c_p}{R} = a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3 + a_5T^4 \quad (2.1)$$

$$\frac{H^0}{RT} = a_1 + \frac{a_2}{2}T + \frac{a_3}{3}T^2 + \frac{a_4}{4}T^3 + \frac{a_5}{5}T^4 + \frac{a_6}{T} \quad (2.2)$$

$$\frac{S^0}{R} = a_1 \ln T + a_2T + \frac{a_3}{2}T^2 + \frac{a_4}{3}T^3 + \frac{a_5}{4}T^4 + a_7 \quad (2.3)$$

Bu verilerin kaynağı Chemkin termodinamik veri tabanı ile Benson ve grubunun çalışmalarıdır. İleri yönlü kimyasal reaksiyon hız ifadesi için de Arrhenius sıcaklığa bağlı denkleği kullanılmaktadır:

$$k_{f,i} = A_i T^{n_i} \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) \quad (2.4)$$

Burada A_i Arrhenius frekans faktörünü, E_i aktivasyon enerjisini ve n_i sıcaklık üssünü ifade etmektedir ve çalışılan modelde kullanılan her reaksiyon için bu bilgiler kinetik girdi dosyasına kullanıcı tarafından eklenmelidir. Geri yönlü tepkime için ise reaksiyon hız ifadesi şöyle verilmektedir:

$$k_{r,i} = \frac{k_{f,i}}{K_i} \quad (2.5)$$

Burada K_i denge sabiti ifade etmekle beraber, program bu değeri hesaplayabildiğinden kullanıcının kinetik girdi dosyasına geri yönlü tepkime için herhangi bir bilgi vermesi gerekmez.

Programda PFR, CSTR, kesikli (batch) ve dinamik CSTR olmak üzere dört farklı reaktör çeşidi ile çalışılabilmektedir. Bu çalışmada yüksek sıcaklık fırını modellendiğinden, izotermal olmayan PFR reaktör seçilmiştir; ancak program izotermal veya sıcaklığın lineer değiştiği reaktör yaklaşımlarıyla çalışmaya da izin vermektedir.

2.1.2. MATLAB Yazılımı

MATLAB, tam adıyla MAtrix LABoratory, MathWorks tarafından geliştirilen çok paradigmatlı bir sayısal hesaplama ortamı ve dördüncü nesil programlama dilidir. MATLAB®, matris manipülasyonlarına, fonksiyonların ve verilerin çizilmesine, algoritmaların uygulanmasına, kullanıcı ara yüzlerinin oluşturulmasına ve C, C++, Java, Fortran ve Python dahil olmak üzere diğer dillerde yazılmış programlarla ara yüz oluşturulmasına izin verir.

MATLAB uygulaması, MATLAB komut dosyası dili etrafında oluşturulmuştur. MATLAB uygulamasının kullanımı yaygın olarak “Komut Penceresi”nin etkileşimli bir matematiksel iskelet olarak kullanımını veya MATLAB® kodunu içeren metin dosyalarının yürütülmesini içerir. Bu simülasyon yazılımının ana temel özellikleri şunlardır (MathWorks, 2022a: 10):

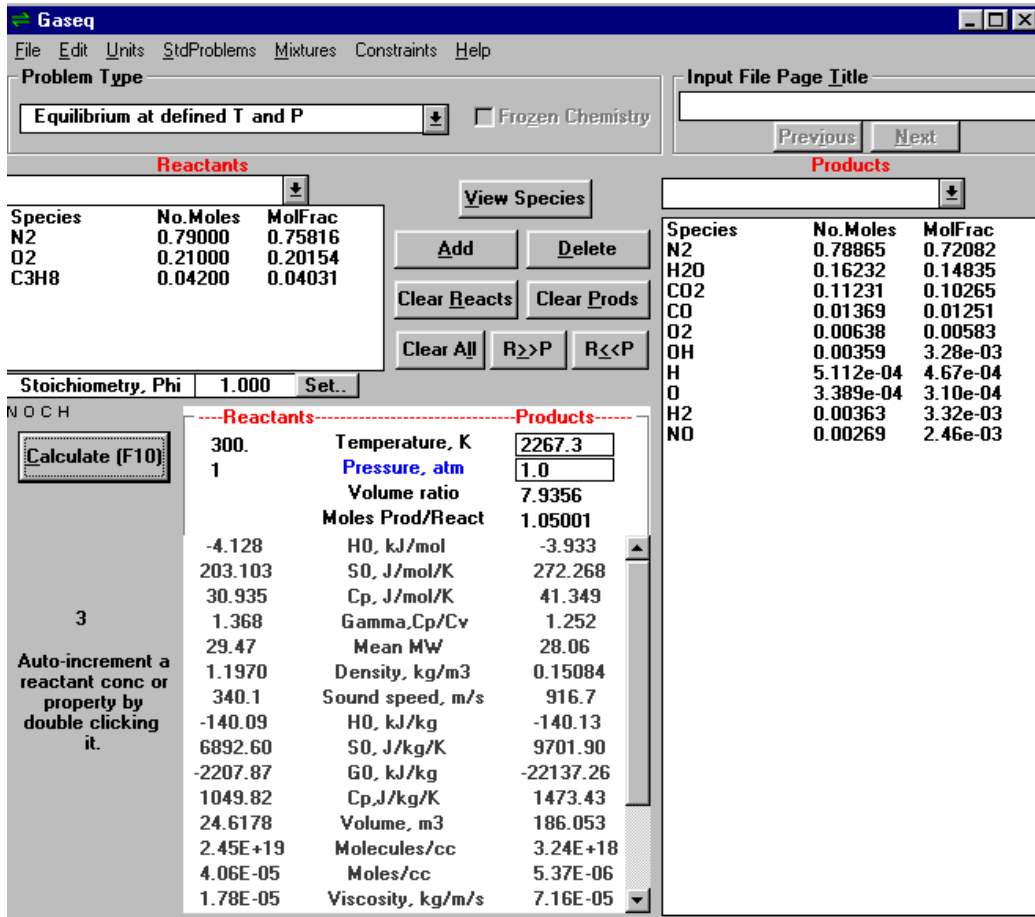
- Bilim ve mühendislik hesaplamaları için üst düzey dil;
- İteratif keşif, tasarım ve problem çözümleri için ayarlanmış masaüstü ortamı;
- Verileri görselleştirmek için grafikler ve istenen çizimleri oluşturmak için araçlar;
- Eğri uydurma, veri sınıflandırma, sinyal analizi, kontrol sistemi ayarlama ve diğer birçok görev için uygulamalar;
- Çok çeşitli mühendislik ve bilimsel uygulamalar için eklenti (add-on) araç kutuları;
- Özel kullanıcı ara yüzü uygulamalar oluşturmaya yönelik araçlar;
- C/C++, Java®, .NET, Python, SQL, Hadoop ve Microsoft® Excel® için ara yüzler;
- MATLAB programlarını son kullanıcılarla paylaşmak için telifsiz dağıtım seçenekleri.

2.1.3. Gaseq Paket Programı

Gaseq, Chris Morley tarafından yazılan, serbest enerji minimizasyonu temeline dayanan, NASA polinomlarını kullanan, gaz fazı reaksiyonlar için denge hesaplamaları yapan kolay bir arayüze sahip bir paket programdır. Alev sıcaklığı, belirlenen sıcaklıkta denge derişimleri, hız sabiti bilinen çift yönlü reaksiyonlar için ters yönlü reaksiyonun hızı gibi hesaplamaların yapılabildiği bu program, birkaç farklı tipte problemi çözebilmektedir:

- Belirli bir sıcaklık ve basınçta denge derişimleri
- Sabit basınçtaki adyabatik sistem için denge derişimleri

- Belirli bir sıcaklık ve sabit hacimde denge derişimleri
- Sabit hacimdeki adyabatik sistem için denge derişimleri
- Adyabatik sıkışma ve genleşme için denge derişimleri
- Denge sabiti hesaplamaları
- Şok hesaplamaları



Şekil 2.2 Gaseq programı örnek ekran görüntüsü

i bileşenin dengedeki mol sayısı x_i olmak üzere ($i = 1, \dots, n_{Sp}$), p basıncındaki karışımın Gibbs serbest enerjisi G aşağıdaki denklemle ifade edilir:

$$\frac{G}{RT} = \sum_{i=1}^{n_{Sp}} \left(\frac{x_i G_i^0}{RT} + x_i \ln \frac{x_i}{\sum x_i} + x_i \ln p \right) \quad (2.6)$$

Burada G_i^0 , i türünün 1 atm'deki molar serbest enerjisi ve $\sum x_i$ karışımındaki toplam mol sayısını ifade etmektedir. G/RT minimumda iken denge sağlanır ve kompozisyon sabitlenir (Morley, 2010).

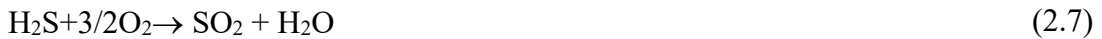
2.2. Reaksiyon Fırının Modellenmesi ve Simülasyonu

2.2.1. Reaksiyon Fırınında Gerçekleşen Anahtar Reaksiyonlar İçin Kinetik Modelin Oluşturulması

2.2.1.1. Reaksiyonların Seçimi

Claus proses reaksiyon fırını, içerisinde temel olarak oksidasyon, kreking ve Claus reaksiyonlarının gerçekleştiği bir yüksek sıcaklık reaktörüdür. Prosesi karakterize eden toplam reaksiyon, elementel kükürt elde edilen hidrojen sülfürün yanma reaksiyonu ($2\text{H}_2\text{S}+3\text{O}_2\rightarrow 2\text{SO}_2+2\text{H}_2\text{O}$) olmakla beraber ardında karmaşık kinetik mekanizmaları yer almaktadır. Kükürt geri kazanım tesisi termal reaksiyon fırını kinetiği karmaşıktır ve henüz tam olarak anlaşılabilmiştir. Literatür tüm veriler toplandığında, basitleştirilmiş şemalarda 40 moleküler ve radikal tür ve 150 global reaksiyona; detaylı şemalarda 150'den fazla tür ve 2000'den fazla elementel reaksiyona ait kinetik verileri elde edilmektedir. Ayrıca, termal kısımda gerçekleşen yanma genellikle alev oluşturmak ve fırını istenen sıcaklıkta tutmak için yakıt eklenmesiyle olduğundan, kükürt bileşenlerinin kinetik modeli, yakıt içerisinde var olan hafif hidrokarbonların oksitlenmesi ve pirolizinin karakterizasyonunun kinetik modeli ile birleştirilmiştir (Manenti vd., 2013a: 377).

Besleme içinde gönderilen hidrojen sülfürün üçte biri termal reaksiyon fırınında beslenen havadaki oksijen ile (2.6) denklemine göre reaksiyona girerek kükürt dioksit oluşturur. Bu reaksiyon 1100-1400°C sıcaklıkta gerçekleşir; ekzotermiktir ve herhangi bir termodinamik kısıtı yoktur.



Reaksiyona girmeden kalan hidrojen sülfürün üçte ikilik kısmı ise "Claus reaksiyonu" olarak adlandırılan (2.7) denklemine göre kükürt dioksit ile tepkimeye girerek elementel kükürt meydana getirir.



Bu reaksiyon termal reaksiyon fırınında yüksek sıcaklıklarda endotermik olarak veya düşük sıcaklıklarda katalitik dönüştürücülerde ekzotermik olarak gerçekleşir. Prosesin temel reaksiyonları (2.6) ve (2.7) olmakla beraber, termal reaksiyon fırınının yüksek sıcaklıklara erişmesinden dolayı burada birçok istenmeyen reaksiyon gerçekleşerek istenmeyen yan ürünler

meydana getirir (Manenti vd., 2014: 246). Literatürdeki fırın modelleme çalışmalarında yer alan, fırında gerçekleştiği kabul edilen global reaksiyonların bir özeti Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1. Literatürdeki fırın modelleme çalışmalarında ele alınan reaksiyonlar

No	Reaksiyon	Kaynak
1	$H_2S \leftrightarrow H_2 + S_2$	Zarei vd., 2016a: 749 Kazempour vd., 2017: 236 Pahlavan ve Fanaei, 2016: 45 Ghahraloud vd., 2017: 3 Nabikandi ve Fatemi, 2015: 54
2	$CO + 0.5S_2 \leftrightarrow COS$	Zarei vd., 2016a: 749 Kazempour vd., 2017: 236 Pahlavan ve Fanaei, 2016: 45 Nabikandi ve Fatemi, 2015: 54 Ghahraloud vd., 2017: 3
3	$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$	Zarei vd., 2016a: 749 Kazempour vd., 2017: 236 Pahlavan ve Fanaei, 2016: 45 Ghahraloud vd., 2017: 3
4	$CO + H_2S \leftrightarrow COS + H_2$	Zarei vd., 2016a: 749 Pahlavan ve Fanaei, 2016: 45 Ghahraloud vd., 2017: 3
5	$2H_2S + SO_2 \leftrightarrow 0.5S_2 + 2H_2O$	Zarei vd., 2016a: 749 Kazempour vd., 2017: 236 Pahlavan ve Fanaei, 2016: 45 Nabikandi ve Fatemi, 2015: 54 Ghahraloud vd., 2017: 3
6	$CH_4 + 1.5O_2 \rightarrow CO + 2H_2O$	Zarei vd., 2016a: 749 Ghahraloud vd., 2017: 3
7	$H_2S + 1.5O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O$	Zarei vd., 2016a: 749 Kazempour vd., 2017: 236 Pahlavan ve Fanaei, 2016: 45 Nabikandi ve Fatemi, 2015: 54 Ghahraloud vd., 2017: 3
8	$NH_3 \rightarrow 0.5N_2 + 1.5H_2$	Zarei vd., 2016a: 749 Ghahraloud vd., 2017: 3
9	$C_2H_4 + 2O_2 \rightarrow 2CO + 2H_2O$	Zarei vd., 2016a: 749
10	$C_2H_6 + 2.5O_2 \rightarrow 2CO + 3H_2O$	Zarei vd., 2016a: 749 Ghahraloud vd., 2017: 3
11	$C_3H_8 + 3.5O_2 \rightarrow 3CO + 4H_2O$	Zarei vd., 2016a: 749 Ghahraloud vd., 2017: 3
12	$C_4H_{10} + 4.5O_2 \rightarrow 4CO + 5H_2O$	Zarei vd., 2016a: 749 Ghahraloud vd., 2017: 3
13	$NH_3 + 0.75O_2 \rightarrow 1.5H_2O + 0.5N_2$	Kazempour vd., 2017: 236 Pahlavan ve Fanaei, 2016: 45

Tablo 2.1. Literatürdeki fırın modelleme çalışmalarında ele alınan reaksiyonlar (Devam)

No	Reaksiyon	Kaynak
14	$2\text{CH}_4+2\text{O}_2\rightarrow\text{CO}_2+2\text{H}_2\text{O}$	Kazempour vd., 2017: 236 Pahlavan ve Fanaei, 2016: 45 Nabikandi ve Fatemi, 2015: 54
15	$\text{H}_2+0.5\text{O}_2\rightarrow\text{H}_2\text{O}$	Kazempour vd., 2017: 236 Pahlavan ve Fanaei, 2016: 45
16	$\text{CO}+0.5\text{O}_2\rightarrow\text{CO}_2$	Kazempour vd., 2017: 236 Nabikandi ve Fatemi, 2015
17	$\text{CO}+\text{H}_2\rightarrow\text{C}+\text{H}_2\text{O}$	Kazempour vd., 2017: 236 Nabikandi ve Fatemi, 2015
18	$\text{C}+\text{O}_2\leftrightarrow\text{CO}_2$	Kazempour vd., 2017: 236 Nabikandi ve Fatemi, 2015
19	$\text{CH}_4+2\text{S}_2\rightarrow\text{CS}_2+2\text{H}_2\text{S}$	Kazempour vd., 2017: 236 Pahlavan ve Fanaei, 2016: 45 Nabikandi ve Fatemi, 2015: 54 Ghahraloud vd., 2017: 3
20	$\text{CH}_4+\text{S}_2+\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{COS}+\text{H}_2\text{S}+2\text{H}_2$	Pahlavan ve Fanaei, 2016: 45
21	$\text{CH}_4+\text{CO}_2\rightarrow 2\text{CO}+2\text{H}_2$	Pahlavan ve Fanaei, 2016: 45
22	$\text{H}_2\text{S}+\text{SO}_2+\text{H}_2\rightarrow\text{S}_2+ 2\text{H}_2\text{O}$	Pahlavan ve Fanaei, 2016: 45
23	$\text{NH}_3+0.75\text{SO}_2\rightarrow 0.375\text{S}_2+1.5\text{H}_2\text{O}+0.5\text{N}_2$	Pahlavan ve Fanaei, 2016: 45
24	$\text{C}_2\text{H}_6+3.5\text{O}_2\rightarrow 2\text{CO}_2+ 3\text{H}_2\text{O}$	Nabikandi ve Fatemi, 2015: 54
25	$\text{C}_3\text{H}_8+5\text{O}_2\rightarrow 3\text{CO}_2+ 4\text{H}_2\text{O}$	Nabikandi ve Fatemi, 2015: 54

Reaksiyonların tamamını ele almak bir yandan hesaplama yükü, diğer yandan bazı bileşenlerin ihmal edilebilecek kadar az miktarda oluşması/harcanması sebebiyle anlamlı olmamaktadır. Bu nedenle, bu çalışmada ana reaksiyonlar olan hidrojen sülfürün bozunması, oksidasyonu ve kükürt dioksit ile reaksiyonunun yanında ele alınacak sistem için kritik bileşenler olan, besleme akımlarında yüksek miktarda bulunan ve reaksiyonları fırın çıkışındaki kompozisyonları doğrudan etkileyen H_2S , S_2 , CO_2 , O_2 , H_2O bileşenlerinin reaksiyonları ele alınmıştır. Bunlar metanın kükürt ile reaksiyonu, karbondioksitin hidrojenasyonu, karbonmonooksitin kükürt ile reaksiyonu ve metanın oksidasyonu olmakla birlikte, ana reaksiyonlarla beraber on bir reaksiyon üzerine çalışılmıştır. Çalışmada kullanılacak olan şema basitleştirilmiş kinetik şema olarak belirlenmiştir. Bunun temel nedeni, basitleştirilmiş şema ile yapılan çalışmalarda hesaplama süresinin detaylı kinetik şemaya göre daha düşük olması ve aynı zamanda modifikasyonunun kolay olmasıdır. Tablo 2.1’de yer alan reaksiyonlarda yer alan amonyak ve hidrokarbonların fırın giriş akımlarındaki oranlarının %1’den az olduğu veya hiç bulunmadığı görülmektedir. Bu sebepten bu bileşenlerin reaksiyonları bu şemaya dahil edilmemiştir.

Tablo 2.2. Reaksiyon firını için seçilen reaksiyonlar

Reaksiyon No.	Reaksiyon denklemi
RF-1	$H_2S \leftrightarrow 1/2 S_2 + H_2$
RF-2	$2H_2S + SO_2 \leftrightarrow 3/2 S_2 + 2H_2O$
RF-3	$H_2S + 3/2 O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O$
RF-4	$CH_4 + 2S_2 \rightarrow CS_2 + 2H_2S$
RF-5	$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$
RF-6	$CO + 1/2 S_2 \leftrightarrow COS$
RF-7	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO + 2H_2O$
RF-8	$CO + 1/2 O_2 \leftrightarrow CO_2$
RF-9	$H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$
RF-10	$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$
RF-11	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$

Reaksiyon kinetiği bilgileri bu bölümde ele alınmıştır. Bu seçimlerde önemli bir diğer kriter reaksiyon kinetiklerinin iyi biliniyor olması ve literatürde kolayca bulunabilmesidir. Bunun yanında homojen gaz fazı reaksiyonları olması ve 900-1200°C arasında gerçekleşmesidir. Ayrıca tepkimenin reaktörde alıkonma süresinde önemli bir dereceye kadar ilerlemesi de arzu edilmektedir, böylece ürünler ölçülebilir konsantrasyonlarda elde edilebilir.

Tablo 2.3. Reaksiyon Fırını Basitleştirilmiş Kinetik Model Reaksiyonları Hız İfadeleri ve Parametreleri

No.	Reaksiyon Hız İfadesi	A_f	E_{af} [J/mol]	A_r	E_{ar} [J/mol]	Kaynak
1	$r_{H_2S} = A_f e^{\left(\frac{-E_f}{RT}\right)} P_{H_2S} P_{S_2}^{0.5} - A_r e^{\left(\frac{-E_r}{RT}\right)} P_{H_2} P_{S_2}$	$5263 \cdot 10^6$ mol/(m ³ .s.atm ^{1.5})	$1.88 \cdot 10^5$	$13.6 \cdot 10^6$ mol/(m ³ .s.atm ²)	$9.8 \cdot 10^4$	Hawboldt (1998: 156)
2	$r_{H_2S} = A_f \exp\left(\frac{-E_f}{RT}\right) P_{H_2S} P_{SO_2}^{0.5} - A_r \exp\left(\frac{-E_r}{RT}\right) P_{H_2O} P_{S_2}^{0.75}$	$15762 \cdot 10^6$ mol/(m ³ .s.atm ^{1.5})	$2.08 \cdot 10^5$	$506 \cdot 10^6$ mol/(m ³ .s.atm ^{1.75})	$1.879 \cdot 10^5$	Monnery vd. (2000: 5141)
3	$r_{H_2S} = A_f \exp\left(\frac{-E_f}{RT}\right) P_{H_2S} P_{O_2}^{1.5}$	$13.6 \cdot 10^6$ mol/(m ³ .s.atm ^{2.5})	$4.60 \cdot 10^4$	-	-	Hawboldt (1998:157)
4	$r_{CS_2} = A_f \exp\left(\frac{-E_f}{RT}\right) C_{CH_4} C_{S_2}$	$5.53 \cdot 10^7$ m ³ / (mol.s)	$1.6 \cdot 10^5$	-	-	Karan ve Behie (2004: 3308)
5	$r_{CO} = A_f \exp\left(\frac{-E_f}{RT}\right) C_{CO_2} C_{H_2}^{0.5}$	$1.249 \cdot 10^9$ (m ³ /mol) ^{0.5} /s	$2.59 \cdot 10^5$	-	-	Karan vd. (1999: 3005)
6	$r_{COS} = A_f \exp\left(\frac{-E_f}{RT}\right) C_{CO} C_{S_2} - 2A_r \exp\left(\frac{-E_r}{RT}\right) C_{COS} C_t$	$3.18 \cdot 10^2$ m ³ /(mol.s)	$5.57 \cdot 10^4$	$2.18 \cdot 10^6$ m ³ /(mol.s)	$1.8 \cdot 10^5$	Karan vd. (1998: 4614)
7	$r_{CH_4} = A_f * \exp\left(-\frac{E_f}{RT}\right) C_{CH_4}^{0.7} C_{O_2}^{0.8}$	$1.58 * 10^{10}$ (m ³ /mol) ^{0.5} /s	$2.02 * 10^5$	-	-	Dryer ve Glassman (1973: 990)

Tablo 2.3. Reaksiyon Fırını Basitleştirilmiş Kinetik Model Reaksiyonları Hız İfadeleri ve Parametreleri (Devam)

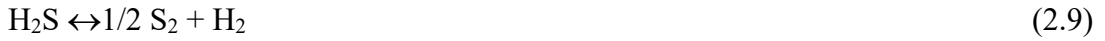
No.	Reaksiyon Hız İfadesi	A_f	E_{af} [J/mol]	A_r	E_{ar} [J/mol]	Kaynak
8	$r_{CO} = A_f * \exp\left(-\frac{E_f}{RT}\right) C_{CO} C_{H_2O}^{0.5} C_{O_2}^{0.25}$ $r_{CO_2} = A_r \exp\left(\frac{-E_r}{RT}\right) C_{CO_2}$	$1.26 * 10^{10}$ $\left[\left(\frac{m^3}{mol}\right)^{0.75} \frac{1}{s}\right]$	$1.67 * 10^5$	$5.0 * 10^8$ 1/s	$1.67 * 10^5$	Turns (2000: 211)
9	$r_{H_2} = A_f * \exp\left(-\frac{E_f}{RT}\right) C_{H_2} C_{O_2}$	$1.08 * 10^{10}$ m ³ /(mols)	$1.25 * 10^5$	-	-	Peters (1979: 692)
10	$r_{CH_4} = A_f * \exp\left(-\frac{E_f}{RT}\right) C_{CH_4} C_{CO_2}$	$8.06 * 10^8$ m ³ /(mol.s)	$2.084 * 10^4$	-	-	Zhang vd. (2008:129)
11	$r_{CH_4} = A_f * \exp\left(-\frac{E_f}{RT}\right) C_{CH_4} C_{H_2O}$	$4.56 * 10^9$ m ³ /(mol.s)	$2.137 * 10^4$	-	-	Zhang vd. (2008:129)

2.2.1.2. Seçilen Reaksiyonlar İçin DSMOKE Hesaplamalarının Yapılması

DSMOKE programı, detaylı kinetik tabanlı modeller için geliştirildiğinden, kinetik dosyasına bilgileri girilecek olan reaksiyonların elementer reaksiyon olmaları gerekmektedir. Ancak bu çalışmada ele alınan yöntem indirgenmiş kinetik model olduğundan, reaksiyonlar kompleks mekanizmalara sahiptir. Bu nedenle her bir reaksiyonun DSMOKE için reaksiyon hız ifadeleri güncellenmiş ve kinetik parametreleri yeniden hesaplanmıştır. Programa ait bir diğer özellik de geri yönlü reaksiyon parametrelerini hesaplayabilmesi olduğundan, hesaplamalar yalnızca ileri yönlü tepkimelere ait parametreler için yapılmıştır. Hız ifadelerinin yeniden yazımı ve parametrelerin hesaplanması aşağıda verilmektedir.

a) Reaksiyon (1)'in yeniden düzenlenmesi

Reaksiyon (1):



Hız ifadesi:

$$r_{\text{H}_2\text{S}} = A_f \exp\left(\frac{-E_f}{RT}\right) P_{\text{H}_2\text{S}} P_{\text{S}_2}^{0.5} - A_r \exp\left(\frac{-E_r}{RT}\right) P_{\text{H}_2} P_{\text{S}_2} \quad (2.10)$$

DSMOKE programında kullanılan hız sabiti ifadesi: $k_{f,i} = A_i T^{n_i} \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right)$ (2.11)

Eğer reaksiyon elementer olsaydı, reaksiyon denkliği hız ifadesinde yer alan konsantrasyon değerleri göz önüne alındığında şöyle olmalıydı:



Öyleyse, programa uygun hız sabiti tanımı kullanılarak hız ifadesinin yeniden yazımı aşağıdaki gibidir:

$$r'_{\text{H}_2\text{S}} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) T^\alpha C_{\text{H}_2\text{S}} C_{\text{S}_2}^{0.5} \quad (2.13)$$

Literatürden alınan ifade kısmi basınçlar cinsinden olduğu için ideal gaz kabulüyle $C=P/(RT)$ eşitliğinden yararlanılır:

$$r'_{\text{H}_2\text{S}} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) T^\alpha \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{RT}\right) \left(\frac{P_{\text{S}_2}}{RT}\right)^{0.5} \quad (2.14)$$

Yeniden düzenlersek;

$$r'_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{A}{R^{1.5}} T^{\alpha-1.5} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) T^\alpha P_{\text{H}_2\text{S}} P_{\text{S}_2}^{0.5} \quad (2.15)$$

elde edilir.

Yeni elde edilen hız ifadesi, literatürden alınan ileri yönlü reaksiyon için hız ifadesi ile eşitlenir:

$$r_{H_2S} = A_f \exp\left(\frac{-E_f}{RT}\right) P_{H_2S} P_{S_2}^{0.5} = \frac{A}{R^{1.5}} T^{\alpha-1.5} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) P_{H_2S} P_{S_2}^{0.5} = r'_{H_2S} \quad (2.16)$$

Bu durumda, kinetik dosyasına yazılacak değerler (A, E, α);

Frekans faktörü;

$$A = A_f * R^{1.5} \quad (2.17)$$

$$A = 5260 \frac{mol}{cm^3 s atm^{1.5}} * \frac{(100cm)^3}{(1m^3)} * \frac{1kmol}{1000mol} * \left(0.082 \frac{m^3 atm}{kmol K}\right)^{1.5} \quad (2.18)$$

$$A = 1.23 * 10^5 \frac{m^{1.5}}{skmol^{0.5} K^{1.5}} \quad (2.19)$$

Aktivasyon enerjisi;

$$E = E_f = 1.88 * 10^5 \frac{kJ}{kmol} * \frac{1kcal}{4.184kJ} \quad (2.20)$$

$$E = 45000 kcal/kmol \quad (2.21)$$

$$\text{Sıcaklık üssü; } \alpha - 1.5 = 0 \quad (2.22)$$

$$\alpha = 1.5 \quad (2.23)$$

b) Reaksiyon (2)'in yeniden düzenlenmesi

Reaksiyon (2):

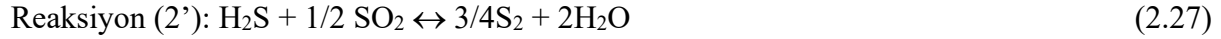


Hız ifadesi:

$$r_{H_2S} = A_f \exp\left(\frac{-E_f}{RT}\right) P_{H_2S} P_{SO_2}^{0.5} - A_r \exp\left(\frac{-E_r}{RT}\right) P_{H_2O} P_{S_2}^{0.75} \quad (2.25)$$

$$\text{DSMOKE programında kullanılan hız sabiti ifadesi: } k_{f,i} = A_i T^{n_i} \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) \quad (2.26)$$

Eğer reaksiyon elementer olsaydı, reaksiyon denkliği hız ifadesinde yer alan konsantrasyon değerleri göz önüne alındığında şöyle olmalıydı:



Öyleyse, programa uygun hız sabiti tanımı kullanılarak hız ifadesinin yeniden yazımı aşağıdaki gibidir:

$$r'_{\text{H}_2\text{S}} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) T^\alpha C_{\text{H}_2\text{S}} C_{\text{SO}_2}^{0.5} \quad (2.28)$$

Literatürden alınan ifade kısmi basınçlar cinsinden olduğu için ideal gaz kabulüyle $C=P/(RT)$ eşitliğinden yararlanır:

$$r'_{\text{H}_2\text{S}} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) T^\alpha \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{RT}\right) \left(\frac{P_{\text{SO}_2}}{RT}\right)^{0.5} \quad (2.29)$$

Yeniden düzenlersek;

$$r'_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{A}{R^{1.5}} T^{\alpha-1.5} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) T^\alpha P_{\text{H}_2\text{S}} P_{\text{SO}_2}^{0.5} \quad (2.30)$$

elde edilir.

Yeni elde edilen hız ifadesi, literatürden alınan ileri yönlü reaksiyon için hız ifadesi ile eşitlenir:

$$r_{\text{H}_2\text{S}} = A_f \exp\left(\frac{-E_f}{RT}\right) P_{\text{H}_2\text{S}} P_{\text{SO}_2}^{0.5} = \frac{A}{R^{1.5}} T^{\alpha-1.5} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) P_{\text{H}_2\text{S}} P_{\text{SO}_2}^{0.5} = r'_{\text{H}_2\text{S}} \quad (2.31)$$

Bu durumda, kinetik dosyasına yazılacak değerler (A, E, α);

Frekans faktörü;

$$A = A_f * R^{1.5} \quad (2.32)$$

$$A = 15762 \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \text{satm}^{1.5}} * \frac{(100\text{cm})^3}{(1\text{m}^3)} * \frac{1\text{kmol}}{1000\text{mol}} * \left(0.082 \frac{\text{m}^3 \text{atm}}{\text{kmolK}}\right)^{1.5} \quad (2.33)$$

$$A = 3.7 * 10^5 \frac{\text{m}^{1.5}}{\text{skmol}^{0.5} \text{K}^{1.5}} \quad (2.34)$$

Aktivasyon enerjisi;

$$E = E_f = 187682 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}} * \frac{1\text{kcal}}{4.184\text{kJ}} \quad (2.35)$$

$$E = 44857\text{kcal/kmol} \quad (2.36)$$

Sıcaklık üssü;

$$\alpha - 1.5 = 0 \quad (2.37)$$

$$\alpha = 1.5 \quad (2.38)$$

c) Reaksiyon (3)'in yeniden düzenlenmesi

Reaksiyon (3):

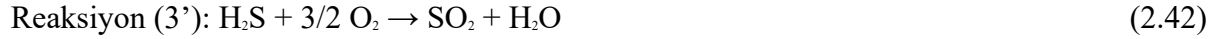


Hız ifadesi:

$$r_{\text{H}_2\text{S}} = A_f \exp\left(\frac{-E_f}{RT}\right) C_{\text{H}_2\text{S}} C_{\text{O}_2}^{1.5} \quad (2.40)$$

DSMOKE programında kullanılan hız sabiti ifadesi: $k_{f,i} = A_i T^{\alpha} \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right)$ (2.41)

Hız ifadesinden görüldüğü üzere reaksiyon zaten elementerdir, o yüzden değişmeyecektir:



Programa uygun hız ifadesinin yeniden yazımı aşağıdaki gibidir:

$$r'_{\text{H}_2\text{S}} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) T^{\alpha} C_{\text{H}_2\text{S}} C_{\text{O}_2}^{1.5} \quad (2.43)$$

Yeni elde edilen hız ifadesi, literatürden alınan ileri yönlü reaksiyon için hız ifadesi ile eşitlenir:

$$r_{\text{H}_2\text{S}} = A_f \exp\left(\frac{-E_f}{RT}\right) C_{\text{H}_2\text{S}} C_{\text{O}_2}^{1.5} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) T^{\alpha} C_{\text{H}_2\text{S}} C_{\text{O}_2}^{1.5} = r'_{\text{H}_2\text{S}} \quad (2.44)$$

Bu durumda, kinetik dosyasına yazılacak değerler (A, E, α) birbirine eşittir;

Frekans faktörü;

$$A = A_f = 4.728 * 10^8 \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}}\right)^{0.5} \frac{1}{\text{s}} * \left(\frac{1000\text{mol}}{1\text{kmol}}\right)^{0.5} \quad (2.45)$$

$$A = 149.4 * 10^8 \left(\frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}\right)^{0.5} \frac{1}{\text{s}} \quad (2.46)$$

Aktivasyon enerjisi;

$$E = E_f = 4.60 * 10^4 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}} * \frac{1\text{kcal}}{4.184\text{kJ}} \quad (2.47)$$

$$E = 11000\text{kcal/kmol} \quad (2.48)$$

Sıcaklık üssü; $\alpha = 0$ (2.49)

d) Reaksiyon (4)'in yeniden düzenlenmesi

Reaksiyon (4):



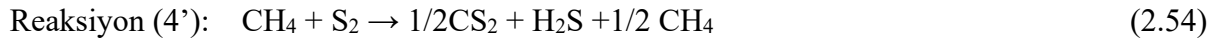
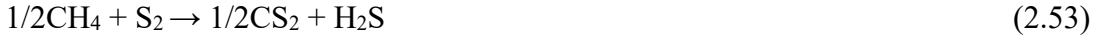
Hız ifadesi:

$$r_{CS_2} = A_f \exp\left(\frac{-E_f}{RT}\right) C_{CH_4} C_{S_2} \quad (2.51)$$

CS₂ ile CH₄'ün stokiyometrik oranı 1 olduğundan, CS₂'nin oluşum hızı, CH₄'ün harcama hızına eşittir. Öyleyse,

$$r_{CH_4} = A_f \exp\left(\frac{-E_f}{RT}\right) C_{CH_4} C_{S_2} \quad (2.52)$$

yazılabilir. Eğer reaksiyon elementer olsaydı, reaksiyon denkliği hız ifadesinde yer alan konsantrasyon değerleri göz önüne alındığında şöyle olmalıydı:



Bu durumda CS₂/CH₄ stokiyometrik oranı 1/2 olduğundan, metanın harcama hızı, karbon disülfidin oluşum hızının yarısına eşittir. Programa uygun hız ifadesinin yeniden yazımı aşağıdaki gibidir:

$$r'_{CH_4} = \frac{1}{2} r'_{CS_2} \quad (2.55)$$

$$r'_{CH_4} = \frac{1}{2} AT^\alpha \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) C_{CH_4} C_{S_2} \quad (2.56)$$

Yeni elde edilen hız ifadesi, literatürden alınan ileri yönlü reaksiyon için hız ifadesi ile eşitlenir:

$$r_{CH_4} = A_f \exp\left(\frac{-E_f}{RT}\right) C_{CH_4} C_{S_2} = \frac{1}{2} AT^\alpha \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) C_{CH_4} C_{S_2} = r'_{CH_4} \quad (2.57)$$

Öyleyse, kinetik dosyasına yazılacak değerler (A, E, α) şöyledir;

Frekans faktörü;

$$A = \frac{1}{2} A_f = \frac{1}{2} * 1.59 * 10^5 \frac{m^3}{kmols} \quad (2.58)$$

$$A = 0.795 * 10^5 \frac{m^3}{kmols} \quad (2.59)$$

Aktivasyon enerjisi;

$$E = E_f = 1.59 * 10^5 \frac{kJ}{kmol} * \frac{1kcal}{4.184kJ} \quad (2.60)$$

$$E = 2650.8kcal/kmol \quad (2.61)$$

$$\text{Sıcaklık üssü}; \quad \alpha = 0 \quad (2.62)$$

e) Reaksiyon (5)'in yeniden düzenlenmesi

Reaksiyon (5):



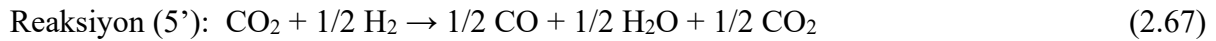
Hız ifadesi:

$$r_{CO} = A_f \exp\left(\frac{-E_f}{RT}\right) C_{CO_2} C_{H_2}^{0.5} \quad (2.64)$$

CO ile CO₂'in stokiyometrik oranı 1 olduğundan, CO'ın oluşum hızı, CO₂'in harcanma hızına eşittir. Öyleyse,

$$r_{CO_2} = A_f \exp\left(\frac{-E_f}{RT}\right) C_{CO_2} C_{H_2}^{0.5} \quad (2.65)$$

yazılabilir. Eğer reaksiyon elementer olsaydı, reaksiyon denkliği hız ifadesinde yer alan konsantrasyon değerleri göz önüne alındığında şöyle olmalıydı:



Bu durumda CO/CO₂ stokiyometrik oranı 1/2 olduğundan, karbondioksitin harcanma hızı, karbonmonooksitin oluşum hızının yarısına eşittir. Programa uygun hız ifadesinin yeniden yazımı aşağıdaki gibidir:

$$r'_{CO_2} = \frac{1}{2} r'_{CO} \quad (2.68)$$

$$r'_{CO_2} = \frac{1}{2} A T^\alpha \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) C_{CO_2} C_{H_2}^{0.5} \quad (2.69)$$

Yeni elde edilen hız ifadesi, literatürden alınan ileri yönlü reaksiyon için hız ifadesi ile eşitlenir:

$$r_{CO_2} = A_f \exp\left(\frac{-E_f}{RT}\right) C_{CO_2} C_{H_2}^{0.5} = \frac{1}{2} A T^\alpha \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) C_{CO_2} C_{H_2}^{0.5} = r'_{CO_2} \quad (2.70)$$

Öyleyse, kinetik dosyasına yazılacak değerler (A, E, α) şöyledir;

Frekans faktörü;

$$A = \frac{1}{2} A_f = \frac{1}{2} * 3.95 * 10^{9.96} \left(\frac{m^3}{kmols}\right)^{0.5} \frac{1}{s} \quad (2.71)$$

$$A = 1.975 * 10^{9.96} \left(\frac{m^3}{kmols}\right)^{0.5} \frac{1}{s} \quad (2.72)$$

Aktivasyon enerjisi;

$$E = E_f = 3.12 * 10^4.86 \frac{kJ}{kmol} * \frac{1kcal}{4.184kJ} \quad (2.73)$$

$$E = 54021kcal/kmol \quad (2.74)$$

$$\text{Sıcaklık üssü; } \alpha = 0 \quad (2.75)$$

f) Reaksiyon (6)'in yeniden düzenlenmesi

Reaksiyon (6):



Hız ifadesi:

$$r_{\text{COS}} = A_f \exp\left(\frac{-E_f}{RT}\right) C_{\text{CO}} C_{\text{S}_2} - 2k_r C_{\text{COS}} C_t \quad (2.77)$$

CO ile COS'ın stokiyometrik oranı 1 olduğundan, CO'nun oluşum hızı, COS'ın harcanma hızına eşittir. Öyleyse,

$$r_{\text{CO}} = A_f \exp\left(\frac{-E_f}{RT}\right) C_{\text{CO}} C_{\text{S}_2} - 2k_r C_{\text{COS}} C_t \quad (2.78)$$

yazılabilir. Eğer reaksiyon elementer olsaydı, reaksiyon denkliği hız ifadesinde yer alan konsantrasyon değerleri göz önüne alındığında şöyle olmalıydı:



Bu durumda CO/COS stokiyometrik oranı 1 olduğundan, karbonmonooksitin harcanma hızı, karbonil sülfidin oluşum hızının eşittir. Programa uygun hız ifadesinin yeniden yazımı aşağıdaki gibidir:

$$r'_{\text{CO}} = \frac{1}{2} r'_{\text{COS}} \quad (2.80)$$

$$\frac{1}{2} AT^\alpha \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) C_{\text{CO}} C_{\text{H}_2\text{S}}^{0.5} = r'_{\text{CO}} \quad (2.81)$$

Yeni elde edilen hız ifadesi, literatürden alınan ileri yönlü reaksiyon için hız ifadesi ile eşitlenir:

$$r_{\text{CO}} = A_f \exp\left(\frac{-E_f}{RT}\right) C_{\text{CO}} C_{\text{H}_2\text{S}}^{0.5} = AT^\alpha \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) C_{\text{CO}} C_{\text{S}_2} = r'_{\text{CO}} \quad (2.82)$$

Öyleyse, kinetik dosyasına yazılacak değerler (A, E, α) şöyledir;

Frekans faktörü;

$$A = A_f = 3.181 * 10^2 \frac{\text{m}^3}{\text{mols}} * \frac{1000 \text{mol}}{1 \text{kmol}} \quad (2.83)$$

$$A = A_f = 1.59 * 10^5 \frac{\text{m}^3}{\text{kmols}} \quad (2.84)$$

Aktivasyon enerjisi;

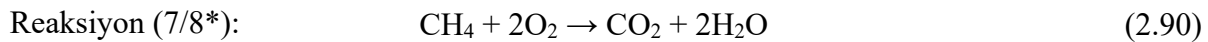
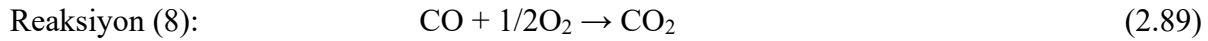
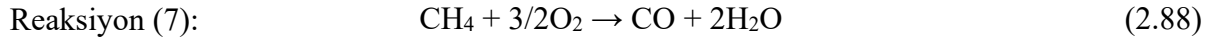
$$E = E_f = 5.58 * 10^4 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}} * \frac{1 \text{kcal}}{4.184 \text{kJ}} \quad (2.85)$$

$$E = 13340 \text{kcal/kmol} \quad (2.86)$$

$$\text{Sıcaklık üssü; } \alpha = 0 \quad (2.87)$$

g) Reaksiyon (7/8*)'in yeniden düzenlenmesi

Reaksiyon (7) ve (8) için verilen reaksiyon hız ifadelerinde derişimlerin üsleri tam sayı olmadığından, bu reaksiyonlar için yeniden düzenleme işlemi yapılmamaktadır. Bu sebepten, bu reaksiyon için Politecnico di Milano Kimya Mühendisliği bölümü araştırmacılarından alınan deneysel değerler kullanılmıştır.



Frekans faktörü;

$$A = 1.554 * 10^6 \frac{1}{s} \quad (2.91)$$

Aktivasyon enerjisi;

$$E = E_f = 9.50 * 10^4 \frac{kJ}{kmol} * \frac{1kcal}{4.184kJ} \quad (2.92)$$

$$E = 22705kcal/kmol \quad (2.93)$$

Sıcaklık üssü; $\alpha = 0.0821$ (2.94)

h) Reaksiyon (9)'un yeniden düzenlenmesi

Reaksiyon (9):



Hız ifadesi:

$$r_{H_2} = A_f \exp\left(\frac{-E_f}{RT}\right) C_{H_2} C_{O_2} \quad (2.96)$$

DSMOKE programında kullanılan hız sabiti ifadesi: $k_{f,i} = A_i T^{n_i} \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right)$ (2.97)

Hız ifadesinden görüldüğü üzere reaksiyon zaten elementerdir, o yüzden değişmeyecektir:



Programa uygun hız ifadesinin yeniden yazımı aşağıdaki gibidir:

$$r'_{H_2} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) T^\alpha C_{H_2} C_{O_2} \quad (2.99)$$

Bu durumda, kinetik dosyasına yazılacak değerler (A, E, α) birbirine eşittir;

Frekans faktörü;

$$A = A_f = 1.08 * 10^{10} \left(\frac{m^3}{smol}\right) * \left(\frac{1000mol}{1kmol}\right) \quad (2.100)$$

$$A = 1.08 * 10^{13} \frac{m^3}{skmol} \quad (2.101)$$

Aktivasyon enerjisi;

$$E = E_f = 1.25 * 10^5 \frac{kJ}{kmol} * \frac{1kcal}{4.184kJ} \quad (2.102)$$

$$E = 30000kcal/kmol \quad (2.103)$$

$$\text{Sıcaklık üssü; } \alpha = 0 \quad (2.104)$$

i) Reaksiyon (10)'un yeniden düzenlenmesi

Reaksiyon (10):



Hız ifadesi:

$$r_{CH_4} = A_f \exp\left(\frac{-E_f}{RT}\right) C_{CH_4} C_{CO_2} \quad (2.106)$$

Hız ifadesinden görüldüğü üzere reaksiyon zaten elementerdir, o yüzden değişmeyecektir:



Bu durumda, kinetik dosyasına yazılacak değerler (A, E, α) birbirine eşittir;

Frekans faktörü;

$$A = A_f = 8.06 * 10^8 \left(\frac{m^3}{smol}\right) * \left(\frac{1000mol}{1kmol}\right) \quad (2.108)$$

$$A = 8.06 * 10^{11} \frac{m^3}{skmol} \quad (2.109)$$

Aktivasyon enerjisi;

$$E = E_f = 2.084 * 10^4 \frac{kJ}{kmol} * \frac{1kcal}{4.184kJ} \quad (2.110)$$

$$E = 4980kcal/kmol \quad (2.111)$$

$$\text{Sıcaklık üssü; } \alpha = 0 \quad (2.112)$$

j) Reaksiyon (11)'in yeniden düzenlenmesi

Reaksiyon (11):



Hız ifadesi:

$$r_{CH_4} = A_f \exp\left(\frac{-E_f}{RT}\right) C_{CH_4} C_{H_2O} \quad (2.114)$$

Hız ifadesinden görüldüğü üzere reaksiyon zaten elementerdir, o yüzden değişmeyecektir. Bu durumda, kinetik dosyasına yazılacak değerler (A, E, α) birbirine eşittir;

Frekans faktörü;

$$A = A_f = 4.56 * 10^9 \left(\frac{m^3}{smol} \right) * \left(\frac{1000mol}{1kmol} \right) \quad (2.115)$$

$$A = 4.56^{12} \frac{m^3}{skmol} \quad (2.116)$$

Aktivasyon enerjisi;

$$E = E_f = 2.137 * 10^4 \frac{kJ}{kmol} * \frac{1kcal}{4.184kJ} \quad (2.117)$$

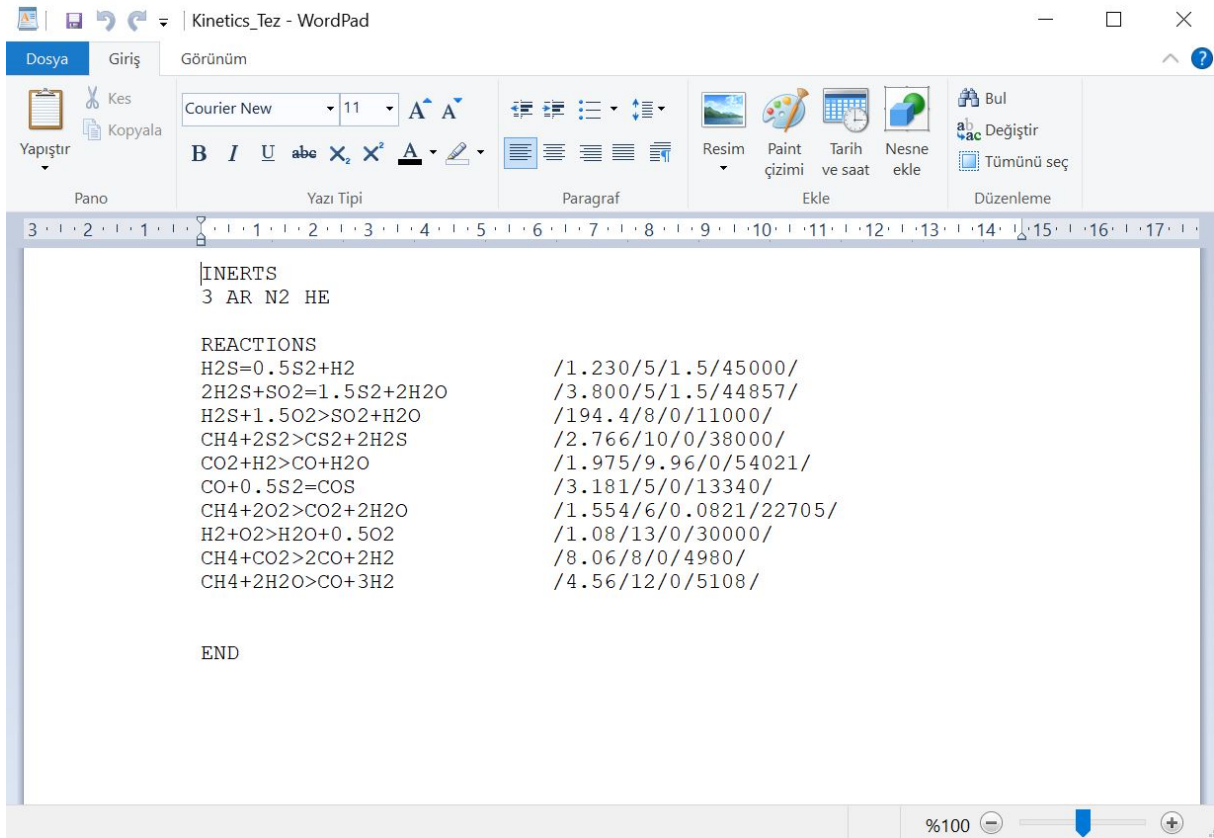
$$E = 5108kcal/kmol \quad (2.118)$$

$$\text{Sıcaklık üssü; } \alpha = 0 \quad (2.119)$$

Kinetik dosyasının (BIN) üretilmesi

Kinetik dosyası aşağıda sıralanan beş kısımdan oluşur:

- Birimler
- Inertler
- Reaksiyonlar
- Soyutlayıcılar (abstractors)
- Düzeltme faktörleri



Şekil 2.3. Kinetik dosyası ekran görüntüsü

Varsayılan birimler kcal, m³, kmol olmakla beraber seçmek mümkündür ve değiştirmek isteniyorsa bu dosya içine yazılmalıdır. Kükürt reaksiyonları için kabul edilen inertler genellikle azot, argon ve helyumdur. Reaksiyonlar ile beraber soyutlayıcı olan kinetik parametreler işlenir. Son olarak eğer varsa düzeltme faktörleri eklenerek dosya tamamlanır. Şekil 2.2’de bu çalışmada seçilen reaksiyon seti için kinetik dosyası görülmektedir.

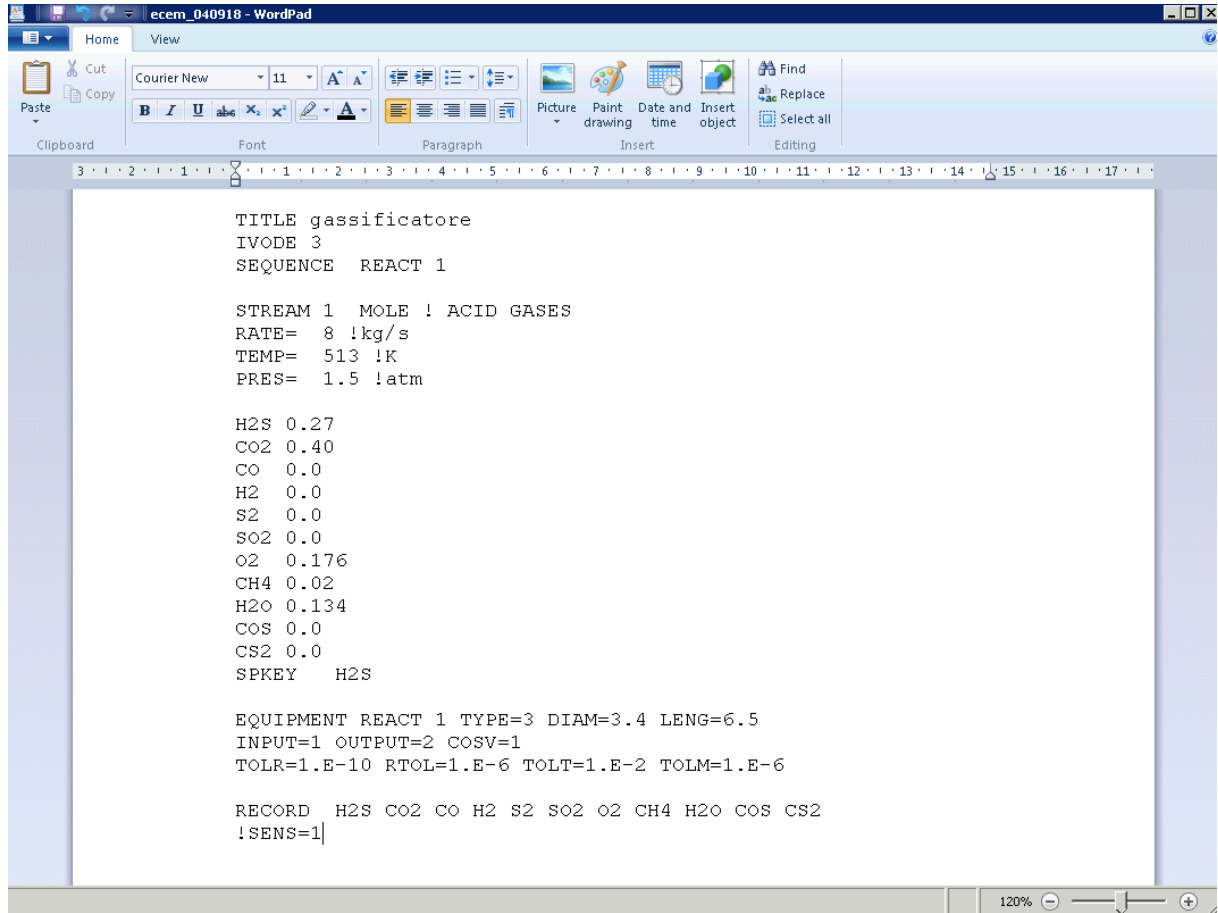
Reaksiyon denklemleri karşısındaki parametreler sırası ile frekans faktörü katsayısı/frekans faktörü 10’un kuvveti çarpanı/sıcaklık üssü/aktivasyon enerjisi olarak verilmektedir.

DSMOKE programının önemli bir özelliği, detaylı kinetik mekanizmalarda kullanılmak üzere geliştirildiğinden, karmaşık reaksiyon ifadeleri için doğrudan kullanılamıyor oluşudur. Bu çalışmada fırın için seçilen reaksiyon seti ile indirgenmiş reaksiyon modeli oluşturulduğundan, reaksiyonlara ait mekanizmaların karmaşık olması sebebiyle her reaksiyon için basitleştirme hesaplamaları bir önceki adımda yapılmış ve yeni frekans faktörü, aktivasyon enerjisi ve sıcaklık üssü değerleri elde edilerek kullanılmıştır.

DSMOKE programının çalışabilmesi için ihtiyaç duyulan BIN dosyasını üretmek için kinetik (KIN) dosyasının yanında referans değerlerin yer aldığı text dosyası, verilerin çekildiği termodinamik dosyası (TDC) ve çalıştırabilmek için gerekli uygulama (interp80) ve batch dosyaları kullanılmaktadır. Kullanılan termodinamik veri dosyası (TDC), özellikler kükürt reaksiyonlarının bilgilerini içermekte olup programı geliştiren araştırma grubu tarafında oluşturulmuştur.

Programın Çalıştırılması

DSMOKE programının çalışabilmesi için üretilen BIN dosyası ile beraber uygulama (dmoke82) ve batch dosyaları ile reaktör geometrisi ve beslemenin başlangıç değerlerini içeren DAT dosyası gerekmektedir. Şekil 2.3’te bu çalışmada kullanılan değerlerin yer aldığı DAT dosyası görülmektedir.



Şekil 2.4. DAT dosyası ekran görüntüsü

Başlangıç koşulları ve reaktör geometrisi Tablo 2.4’te verilmekte olup, Nabikandi ve Fatemi (2015: 53)’ten alınmıştır.

Tablo 2.4. Besleme akımlarının giriş koşulları ve fırın geometrisi

	Asidik Gaz	Hava	Yakıt
Basınç (Pa)	177,000	168,000	600,000
Sıcaklık (°C)	218	220	40
Bileşenler	%Mol	%Mol	%Mol
CO₂	53.16	0.00	1.03
N₂	0.00	73.00	3.68
CH₄	0.90	0.00	89.46
H₂S	36.04	0.00	0.00
O₂	0.00	19.50	0.00
H₂O	9.90	7.50	0.00
Molar akış hızı (mol/s)	171.11	181.50	3.24
Fırın Özellikleri			
Fırın uzunluğu (m)		6.5	
Fırın iç çapı (m)		3.4	
Gazın fırında alıkonma süresi (s)		2.0	

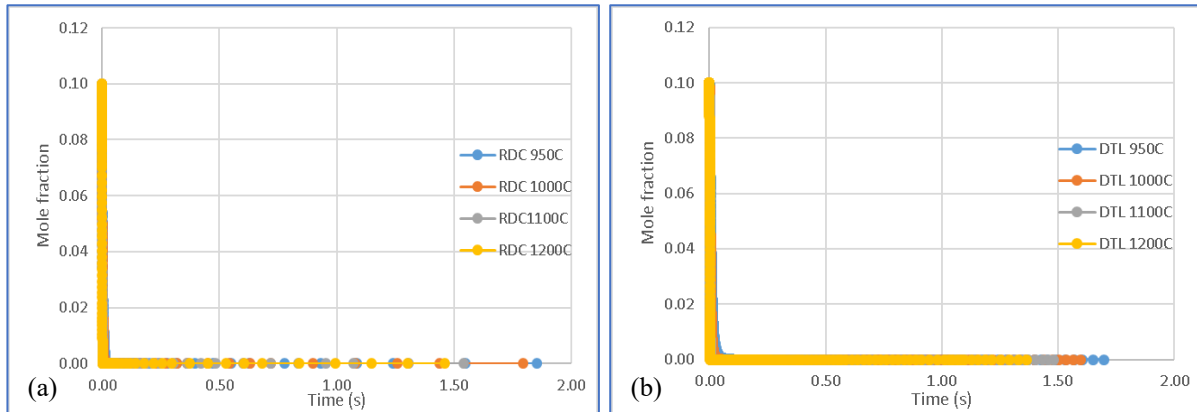
Kaynak: (Nabikandi ve Fatemi, 2015: 53)

2.2.1.3. Detaylı Kinetik Model

Belirlenen basitleştirilmiş kinetik şema, Politecnico di Milano Kimya Mühendisliği Bölümü SuPER (Sustainable Process Engineering Research) Team araştırmacıları tarafından uzun yıllar üzerine çalışılarak geliştirilen (Pierucci ve ark., 2004), son hali 2412 elementer reaksiyon ve 159 tür kimyasal bileşenden oluşan (Manenti ve ark., 2012: 382) detaylı kinetik model ile karşılaştırılarak doğrulanmıştır. H₂S pirolizi ve oksidasyonu, CS₂ oluşumu ile H₂S ve CH₄ pirolizi, COS ve CS₂ oksidasyonu ve SO₂'nin radikalleri üzerindeki etkileri esas alınmaktadır. Detaylı kinetik şema oluşturulurken literatürden yararlanılmış; DSMOKE simülasyonları yapılarak yine literatür verileriyle karşılaştırılarak detaylı kinetik model doğrulanmıştır.

2.2.1.4. Basitleştirilmiş Reaksiyon Şemasının Doğrulanması

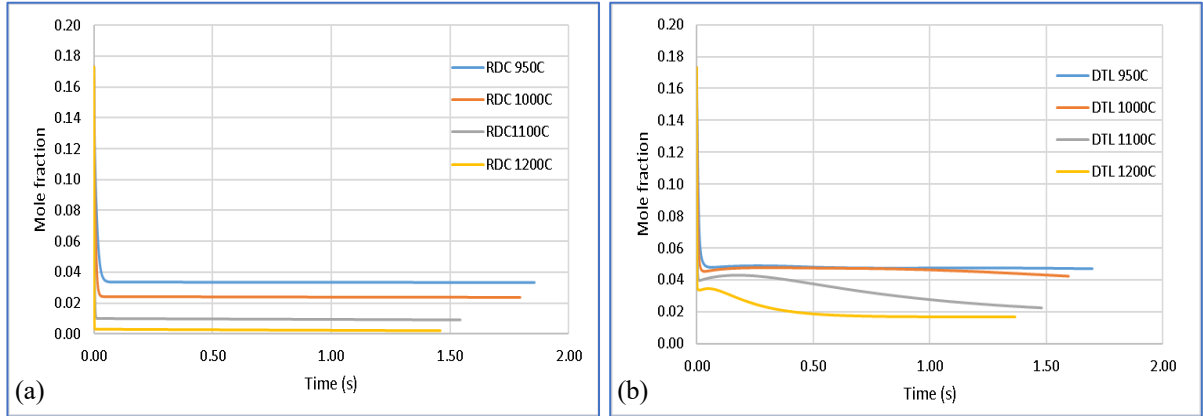
Belirlenen basitleştirilmiş kinetik model, DSMOKE ortamında izotermal şekilde dört farklı sıcaklıkta simüle edilerek detaylı model ile karşılaştırılmıştır. Brülör, reaksiyon fırınının, asidik gaz karışımı ile hava yani oksijenin karşılaştığı bölümüdür. Oksijen burada diğer bileşenler tarafından çok hızlı tüketilerek fırın içi sıcaklığın hızlıca yükselmesine neden olur. Genelde endüstriyel bir Claus reaksiyon fırını 6.5 m iken, bunun ilk 0.5 m'lik kısmı brülördür. Grafik 2.1'de detaylı ve kinetik model için oksijen profilleri verilmektedir. Görüldüğü gibi, iki modelde de oksijen ilk 0.1 saniyede tamamen tüketilmiştir.



Grafik 2.1. (a) Basitleştirilmiş (RDC) ve (b) Detaylı (DTL) kinetik modeller için fırında farklı sıcaklıklarda O₂ profilleri

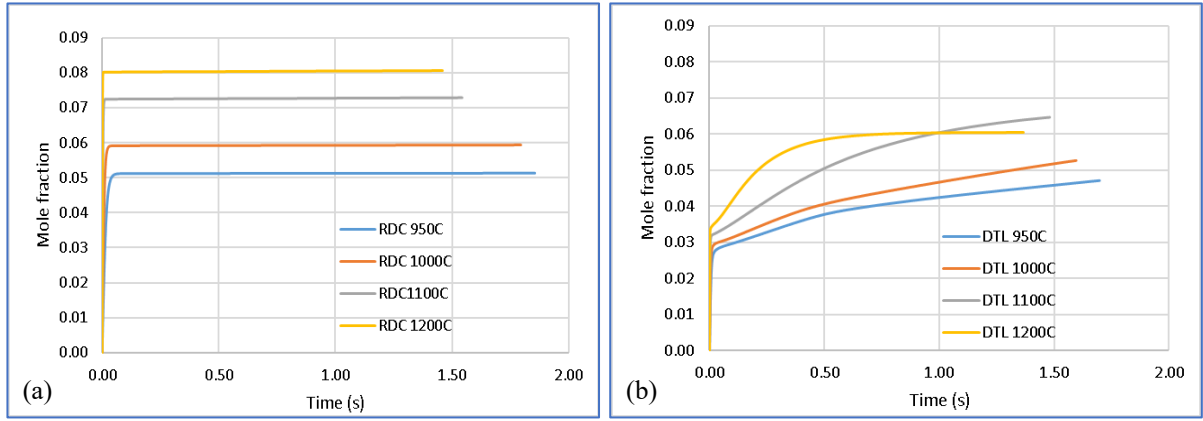
Oksijenin hızlı bir şekilde bitmesi Tablo 2.2'de verilmiş olan 3. ile 7-9. Reaksiyon denklemlerine göre hidrojen sülfür, metan, karbon monoksit ve hidrojenin yanma reaksiyonlarının gerçekleştiğini göstermektedir. Grafik 2.2'de hidrojen sülfür profilleri verilmiş olup, bileşen derişimlerinin sıcaklığa kuvvetle bağlı oldukları görülmektedir. Mol fraksiyonları

değişen sıcaklık ile birlikte basitleştirilmiş kinetik model için 0-0.04 aralığında iken, detaylı model için 0.02-0.05 aralığındadır. Detaylı modelde hidrojen sülfür profilinin sıcaklık artışıyla kavislendiği de görülmektedir. Bu iki sonuç birlikte değerlendirildiğinde, detaylı modelde gerçekleşen ve sayıca fazla olan reaksiyonların hidrojen sülfür bozunma reaksiyonuna göre seçiciliğinin yüksek olduğu söylenebilir.



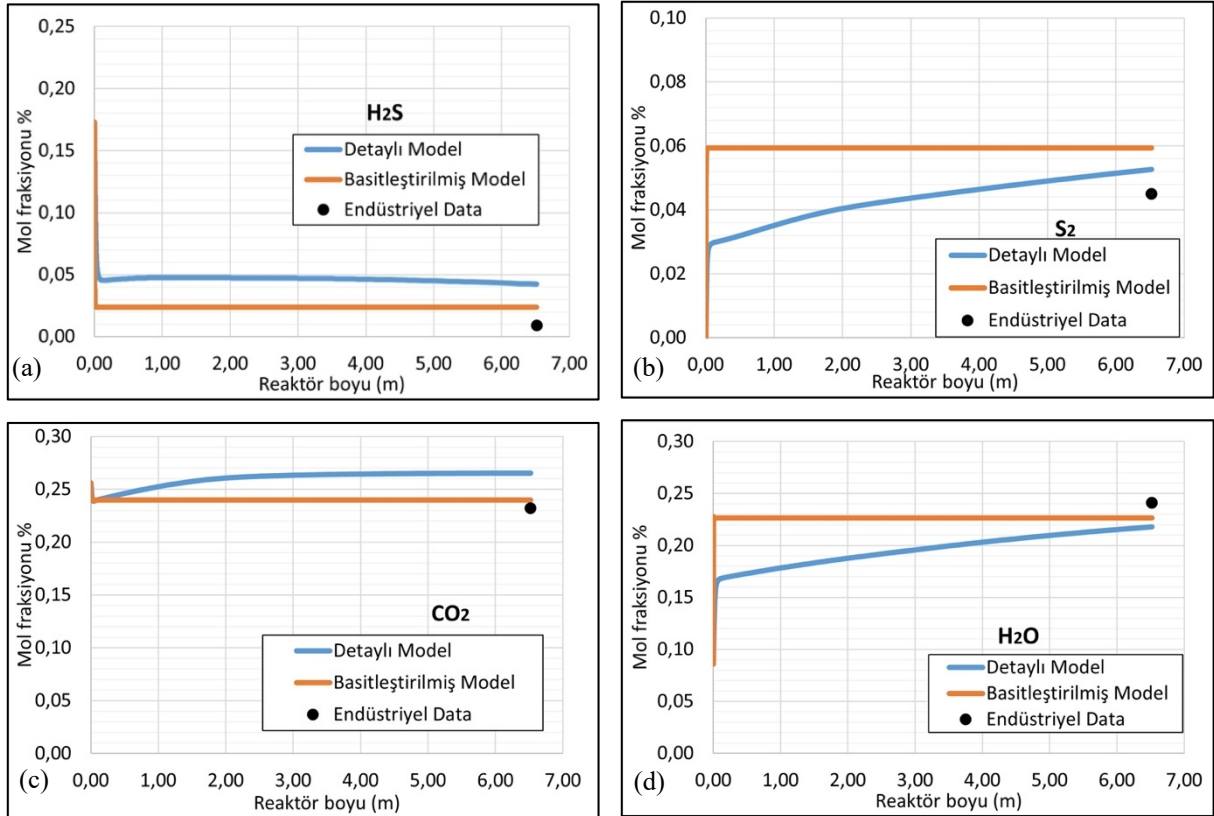
Grafik 2.2. (a) Basitleştirilmiş (RDC) ve (b) Detaylı (DTL) kinetik modeller için fırında farklı sıcaklıklarda H₂S profilleri

Reaksiyon fırını için genellenecek olursa, hidrojen sülfür, yanma ve yeniden oluşum reaksiyonları ile kükürt dioksit ile tepkimeye girerek tüketilmektedir. Her iki modelde de hidrojen sülfür düşük konsantrasyonlara gerilemiştir. Grafik 2.3'te kükürt bileşeninin profilleri verilmiştir. Kükürt miktarlarının her iki model sonuçlarında da artmış olup; basitleştirilmiş modelde hızlı bir şekilde dengeye yaklaşmakta, diğer yandan detaylı modelde birçok kükürt içerikli reaksiyonun her bir basamağı ele alındığı için kükürdün davranışı daha detaylı gözlenmektedir. Profil kavislerinde böyle bir farklılık gözleniyor olsa da, reaksiyon fırını çıkışındaki mol fraksiyonları farklı çalışma sıcaklıklarında basitleştirilmiş kinetik için 0.05-0.08 ve detaylı model için 0.045-0.065 aralığındadır.



Grafik 2.3. (a) Basitleştirilmiş (RDC) ve (b) Detaylı (DTL)kinetik modeller için fırında farklı sıcaklıklarda S₂ profilleri

Grafik 2.4'te sistem için anahtar bileşenler olan hidrojen sülfür, kükürt, karbon dioksit ve su profillerinin iki farklı kinetik model ile 1000°C'deki simülasyonunun sonuçları endüstriyel data ile karşılaştırılarak verilmiştir.



Grafik 2.4 Anahtar bileşenler için kinetik modellerin sonuçlarının karşılaştırılması

Tablo 2.5'te 1000°C'de gerçekleştirilen simülasyon sonucunda elde edilen fırın çıkışı mol fraksiyonları ile endüstriyel verilerin karşılaştırılması, Gaseq programı ile yapılan denge

derişimi hesaplama sonuçları ile birlikte verilmiştir. Denge derişimleri, 1000°C sıcaklık ve 1.6 atm basınç için “belirli bir sıcaklık ve basınçta denge” problem tipi seçilerek elde edilmiştir.

Tablo 2.5. 1000°C sıcaklık için reaksiyon fırını simülasyon sonucu mol fraksiyonları, denge derişimleri ve endüstriyel verinin karşılaştırılması

Bileşenler	Basitleştirilmiş model	Detaylı model	Denge derişimleri	Endüstriyel data (Nabikandi & Fatemi, 2015)
CO ₂	0.252	0.265	0.244	0.232
N ₂	0.373	0.373	0.373	0.373
CH ₄	0.000	0.000	0.000	0.000
H ₂ S	0.022	0.042	0.038	0.034
COS	0.000	0.000	0.002	0.018
CS ₂	0.000	0.000	0.000	0.002
SO ₂	0.031	0.023	0.024	0.027
S ₂	0.059	0.053	0.054	0.045
CO	0.015	0.002	0.021	0.017
H ₂	0.027	0.022	0.012	0.090
H ₂ O	0.221	0.218	0.232	0.241

2.2.2. Reaksiyon Fırının Matematiksel Modellenmesi

2.2.2.1. Kabuller ve İhmaller

Bu çalışmada, aşağıdaki kabuller kullanılarak yatay bir fırın simüle edilmiştir (Manenti vd., 2012: 377; Pahlavan ve Fanaei, 2016: 44; Zarei vd., 2016a: 749; Kazempour vd., 2017: 237):

- Radyal yönde konsantrasyon ve sıcaklık gradyanları ihmal edilirse, termal reaksiyon fırınında ve atık ısı kazanı modellemesinde tek yönlü tıpa akış varsayımı yapılabilir.
- Reaksiyon fırını bir tıpa akışlı reaktör (PFR)'dür.
- Fırının iyi izole edilmiştir, koşullar adyabatiktir ve basınç düşüşü ihmal edilir.
- Ünite yatışkın durum işletme koşullarındadır.
- Yüksek sıcaklık ve düşük basınçtan dolayı ideal gaz kabulü geçerlidir.
- Türbülant akışta ekstenel yönde dispersiyon ihmal edilir.
- Belirtilen tüm kinetiklerde elementel kükürt S₂ olarak verilmiştir.
- Bileşenlerin fırına besleme sıcaklığı depolama sıcaklığın üstünde olduğundan (hava ya da asidik gaza ön ısıtma uygulandığından) direkt akışlı konfigürasyon kullanılmıştır.

2.2.2.2. Madde ve Enerji Denklikleri

Mol ve enerji denklikleri ile hız ifadelerine bağlı eşitlikler Fogler (1999: 492)'den yararlanarak kurulmuştur. Bir PFR'da gerçekleşen tek reaksiyon için enerji dengesi aşağıdaki eşitlik ile verilmiştir.

$$\frac{dT}{dV} = \frac{Ua(T_a - T) + (-r_A)[-ΔH_{Rx}(T)]}{\sum_{i=1}^m F_i C_{Pi}} \quad (2.120)$$

Eğer q tane reaksiyon gerçekleşiyorsa ve m adet tür varsa, eşitlik aşağıdaki gibi genellenebilir:

$$\frac{dT}{dV} = \frac{Ua(T_a - T) + \sum_{i=1}^q (-r_A)[-ΔH_{Rx}(T)]}{\sum_{j=1}^m F_j C_{Pj}} \quad (2.121)$$

Eğer işlemin adyabatik gerçekleştiği kabul ediliyorsa, $Ua(T_a - T)$ terimi ihmal edilir ve eşitlik aşağıdaki şekle dönüşür:

$$\frac{dT}{dV} = \frac{\sum_{i=1}^q (-r_A)[-ΔH_{Rx}(T)]}{\sum_{j=1}^m F_j C_{Pj}} \quad (2.122)$$

Bu çalışma dahilinde yapılan hesaplamalarda EK-1'de yer alan reaksiyon entalpisi ve EK-2'de yer alan ısı kapasitesi değerleri kullanılmıştır. Beslenen asidik gaz ve havadaki aranan bileşenlerin yanı sıra mol fraksiyonu yüksek olan N₂ hesaplamalara inert olarak katılmıştır. Giriş koşulları ve fırın geometrisi Tablo 2.4'te verilmiştir.

Isı kapasitesi değerleri, JANAF tablolarından alınan a, b, c ve d değerleri kullanılarak

$$C_{Pi} = a_i + b_i * \frac{T}{1000} + c_i * \left(\frac{T}{1000}\right)^2 + d_i * \left(\frac{T}{1000}\right)^3 \quad (2.123)$$

denkleminde göre hesaplatılmıştır.

Secilen On Bir Reaksiyondan Oluşan Sistemin Mol ve Enerji Denklikleri

Reaksiyonlar:





a)Hız İfadeleri

$$r_1 = k_{1i} * P_{\text{H}_2\text{S}} * P_{\text{S}_2}^{0.5} - k_{1g} * P_{\text{H}_2} * P_{\text{S}_2} \quad (2.124)$$

$$r_2 = k_{2i} * P_{\text{H}_2\text{S}} * P_{\text{S}_2\text{O}}^{0.5} - k_{2g} * P_{\text{H}_2\text{O}} * P_{\text{S}_2}^{0.75} \quad (2.125)$$

$$r_3 = k_3 * P_{\text{H}_2\text{S}} * P_{\text{O}_2}^{1.5} \quad (2.126)$$

$$r_4 = k_4 * C_{\text{CH}_4} * C_{\text{CS}_2} \quad (2.127)$$

$$r_5 = k_5 * C_{\text{H}_2}^{0.5} * C_{\text{CO}_2} \quad (2.128)$$

$$r_6 = k_{6i} * C_{\text{CO}} * C_{\text{S}_2} - k_{6g} * C_{\text{CO}} * C_t \quad (2.129)$$

$$r_7 = k_7 * C_{\text{CH}_4}^{0.7} * C_{\text{O}_2}^{0.8} \quad (2.130)$$

$$r_8 = k_{8i} * C_{\text{CO}} * C_{\text{H}_2\text{O}}^{0.5} * C_{\text{O}_2}^{0.25} - k_{8g} * C_{\text{CO}_2} \quad (2.131)$$

$$r_9 = k_9 * C_{\text{H}_2} * C_{\text{O}_2} \quad (2.132)$$

$$r_{10} = k_{10} * C_{\text{CH}_4} * C_{\text{CO}_2} \quad (2.133)$$

$$r_{11} = k_{11} * C_{\text{CH}_4} * C_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2.134)$$

b)Mol Dengeleri

$$\frac{dF_{\text{H}_2\text{S}}}{dV} = r_{\text{H}_2\text{S}} \quad (2.135) \quad \frac{dF_{\text{H}_2}}{dV} = r_{\text{H}_2} \quad (2.136) \quad \frac{dF_{\text{S}_2}}{dV} = r_{\text{S}_2} \quad (2.137)$$

$$\frac{dF_{\text{SO}_2}}{dV} = r_{\text{SO}_2} \quad (2.138) \quad \frac{dF_{\text{H}_2\text{O}}}{dV} = r_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2.139) \quad \frac{dF_{\text{O}_2}}{dV} = r_{\text{O}_2} \quad (2.140)$$

$$\frac{dF_{\text{CH}_4}}{dV} = r_{\text{CH}_4} \quad (2.141) \quad \frac{dF_{\text{CO}_2}}{dV} = r_{\text{CO}_2} \quad (2.142) \quad \frac{dF_{\text{CO}}}{dV} = r_{\text{CO}} \quad (2.143)$$

$$\frac{dF_{\text{CS}_2}}{dV} = r_{\text{CS}_2} \quad (2.144) \quad \frac{dF_{\text{COS}}}{dV} = r_{\text{COS}} \quad (2.145)$$

c)Göreceli Hızlar

$$\text{Reaksiyon 1: } \frac{r_{1H_2S}}{-1} = \frac{r_{1H_2}}{1} = \frac{r_{1S_2}}{(1/2)} \Rightarrow r_{1H_2} = -r_{1H_2S} \quad (2.146)$$

$$r_{1S_2} = -0.5 * r_{1H_2S} \quad (2.147)$$

$$\text{Reaksiyon 2: } \frac{r_{2H_2S}}{-2} = \frac{r_{2SO_2}}{-1} = \frac{r_{2S_2}}{(3/2)} = \frac{r_{2H_2O}}{2} \Rightarrow r_{2SO_2} = 2 * r_{2H_2S} \quad (2.148)$$

$$r_{2S_2} = -0.75 * r_{2H_2S} \quad (2.149)$$

$$r_{2H_2O} = -r_{2H_2S} \quad (2.150)$$

$$\text{Reaksiyon 3: } \frac{r_{3H_2S}}{-1} = \frac{r_{3O_2}}{(-3/2)} = \frac{r_{3SO_2}}{1} = \frac{r_{3H_2O}}{1} \Rightarrow r_{3O_2} = 1.5 * r_{3H_2S} \quad (2.151)$$

$$r_{3SO_2} = -r_{3H_2S} \quad (2.152)$$

$$r_{3H_2O} = -r_{3H_2S} \quad (2.153)$$

$$\text{Reaksiyon 4: } \frac{r_{4CS_2}}{1} = \frac{r_{4H_2S}}{2} = \frac{r_{4CH_4}}{-1} = \frac{r_{4S_2}}{-2} \Rightarrow r_{4H_2S} = 2 * r_{4CS_2} \quad (2.154)$$

$$r_{4CH_4} = -r_{4CS_2} \quad (2.155)$$

$$r_{4S_2} = -2 * r_{4CS_2} \quad (2.156)$$

$$\text{Reaksiyon 5: } \frac{r_{5CO}}{1} = \frac{r_{5H_2O}}{1} = \frac{r_{5CO_2}}{-1} = \frac{r_{5H_2}}{-1} \Rightarrow r_{5H_2O} = r_{5CO} \quad (2.157)$$

$$r_{5CO_2} = -r_{5CO} \quad (2.158)$$

$$r_{5H_2} = -r_{5CO} \quad (2.159)$$

$$\text{Reaksiyon 6: } \frac{r_{6COS}}{1} = \frac{r_{6CO}}{-1} = \frac{r_{6S_2}}{(-1/2)} \Rightarrow r_{6CO} = -r_{6COS} \quad (2.160)$$

$$r_{6S_2} = -0.5 * r_{6COS} \quad (2.161)$$

$$\text{Reaksiyon 7: } \frac{r_{7CH_4}}{-1} = \frac{r_{7O_2}}{(-3/2)} = \frac{r_{7CO}}{1} = \frac{r_{7H_2O}}{2} \Rightarrow r_{7O_2} = 1.5 * r_{7CH_4} \quad (2.162)$$

$$r_{7CO} = -r_{7CH_4} \quad (2.163)$$

$$r_{7H_2O} = -2 * r_{7CH_4} \quad (2.164)$$

$$\text{Reaksiyon 8: } \frac{r_{8CO}}{-1} = \frac{r_{8O2}}{(-1/2)} = \frac{r_{8CO2}}{1} \Rightarrow r_{8O2} = 0.5 * r_{8CO} \quad (2.165)$$

$$r_{8CO2} = -r_{7CO} \quad (2.166)$$

$$\text{Reaksiyon 9: } \frac{r_{9H2}}{-1} = \frac{r_{9O2}}{(-1/2)} = \frac{r_{9H2O}}{1} \Rightarrow r_{9O2} = 0.5 * r_{9H2} \quad (2.167)$$

$$r_{9H2O} = -r_{9H2} \quad (2.168)$$

$$\text{Reaksiyon 10: } \frac{r_{10CH4}}{-1} = \frac{r_{10CO2}}{-1} = \frac{r_{10CO}}{2} = \frac{r_{10H2}}{2} \Rightarrow r_{10CO2} = r_{10CH4} \quad (2.169)$$

$$r_{10CO} = -2 * r_{10CH4} \quad (2.170)$$

$$r_{10H2} = -2 * r_{10CH4} \quad (2.171)$$

$$\text{Reaksiyon 11: } \frac{r_{11CH4}}{-1} = \frac{r_{11H2O}}{-1} = \frac{r_{11CO}}{1} = \frac{r_{11H2}}{3} \Rightarrow r_{11H2O} = r_{11CH4} \quad (2.172)$$

$$r_{11CO} = -r_{11CH4} \quad (2.173)$$

$$r_{11H2} = -3 * r_{11CH4} \quad (2.174)$$

c)Hız Yasaları-Net Hızlar

$$dF_{H_2S}/dV = -r1 - 2 * r2 - r3 + 2 * r4 \quad (2.175)$$

$$dF_{H_2}/dV = r1 - r5 - r9 + 2 * r10 + 3 * r11 \quad (2.176)$$

$$dF_{S_2}/dV = 0.5 * r1 + 1.5 * r2 - 2 * r4 - 0.5 * r6 \quad (2.177)$$

$$dF_{SO_2}/dV = -r2 + r3 \quad (2.178)$$

$$dF_{H_2O}/dV = 2 * r2 + r3 + r5 + 2 * r7 + r9 - r11 \quad (2.179)$$

$$dF_{O_2}/dV = -1.5 * r3 - 1.5 * r7 - 0.5 * r8 - 0.5 * r9 \quad (2.180)$$

$$dF_{CH_4}/dV = -r4 - r7 - r10 - r11 \quad (2.181)$$

$$dF_{CO_2}/dV = -r5 + r8 - r10 \quad (2.182)$$

$$dF_{CO}/dV = r5 - r6 + r7 - r8 + 2 * r10 + r11 \quad (2.183)$$

$$dF_{CS_2}/dV = r_4 \quad (2.184)$$

$$dF_{COS}/dV = r_6 \quad (2.185)$$

e)Stokiyometri

$$C_{H_2S} = C_{T0} \left(\frac{T_0}{T} \right) \left(\frac{F_{H_2S}}{F_T} \right) \quad (2.186) \quad C_{H_2} = C_{T0} \left(\frac{T_0}{T} \right) \left(\frac{F_{H_2}}{F_T} \right) \quad (2.187)$$

$$C_{O_2} = C_{T0} \left(\frac{T_0}{T} \right) \left(\frac{F_{O_2}}{F_T} \right) \quad (2.188) \quad C_{CH_4} = C_{T0} \left(\frac{T_0}{T} \right) \left(\frac{F_{CH_4}}{F_T} \right) \quad (2.189)$$

$$C_{SO_2} = C_{T0} \left(\frac{T_0}{T} \right) \left(\frac{F_{SO_2}}{F_T} \right) \quad (2.190) \quad C_{CO_2} = C_{T0} \left(\frac{T_0}{T} \right) \left(\frac{F_{CO_2}}{F_T} \right) \quad (2.191)$$

$$C_{SO_2} = C_{T0} \left(\frac{T_0}{T} \right) \left(\frac{F_{SO_2}}{F_T} \right) \quad (2.192) \quad C_{CO} = C_{T0} \left(\frac{T_0}{T} \right) \left(\frac{F_{CO}}{F_T} \right) \quad (2.193)$$

$$C_{H_2O} = C_{T0} \left(\frac{T_0}{T} \right) \left(\frac{F_{H_2O}}{F_T} \right) \quad (2.194) \quad C_{CS_2} = C_{T0} \left(\frac{T_0}{T} \right) \left(\frac{F_{CS_2}}{F_T} \right) \quad (2.195)$$

$$C_{S_2} = C_{T0} \left(\frac{T_0}{T} \right) \left(\frac{F_{S_2}}{F_T} \right) \quad (2.196) \quad C_{COS} = C_{T0} \left(\frac{T_0}{T} \right) \left(\frac{F_{COS}}{F_T} \right) \quad (2.197)$$

$$F_T = F_{H_2S} + F_{O_2} + F_{SO_2} + F_{H_2O} + F_{S_2} + F_{H_2} + F_{CH_4} + F_{CO_2} + F_{CO} + F_{CS_2} + F_{COS} + F_{N_2} \quad (2.198)$$

f)Hacim-Sıcaklık İlişkisi

Adyabatik kabulü yapıldığından, sıcaklığın hacimle değişimi eşitliği kullanılarak aşağıdaki denklem elde edilir:

$$\begin{aligned} & \frac{dT}{dV} \\ & \frac{(-r_{1H_2S})(-\Delta H_{1rx}) + (-r_{2H_2S})(-\Delta H_{2rx}) + (-r_{3H_2S})(-\Delta H_{3rx}) + (r_{4CS_2})(-\Delta H_{4rx}) + (r_{5CO})(-\Delta H_{5rx}) + (r_{6COS})(-\Delta H_{6rx}) + (-r_{7CH_4})(-\Delta H_{7rx})}{F_{H_2S}C_{P,H_2S} + F_{O_2}C_{P,O_2} + F_{SO_2}C_{P,SO_2} + F_{H_2O}C_{P,H_2O} + F_{S_2}C_{P,S_2} + F_{H_2}C_{P,H_2} + F_{CH_4}C_{P,CH_4} + F_{CO_2}C_{P,CO_2} + F_{CO}C_{P,CO} + F_{CS_2}C_{P,CS_2} + F_{COS}C_{P,COS} + F_{N_2}C_{P,N_2}} \end{aligned} \quad (2.199)$$

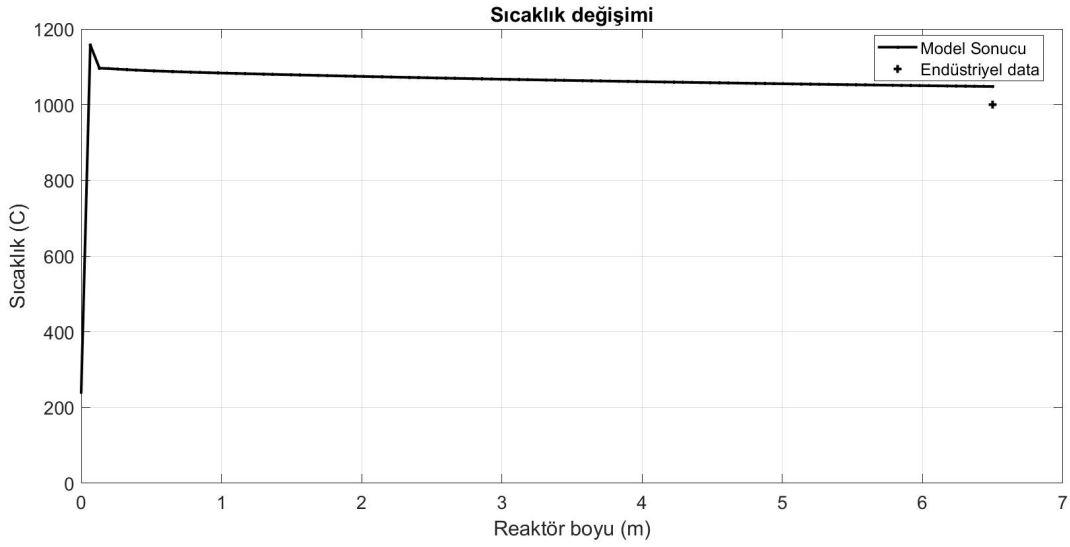
Burada entalpi değerleri

$$\Delta H_i = \Delta H_i^\circ + \Delta C p_i * (T - T_{ref}) \quad (2.200)$$

denklemini ile bulunur.

2.3. Reaksiyon Fırını Simülasyon Sonuçları

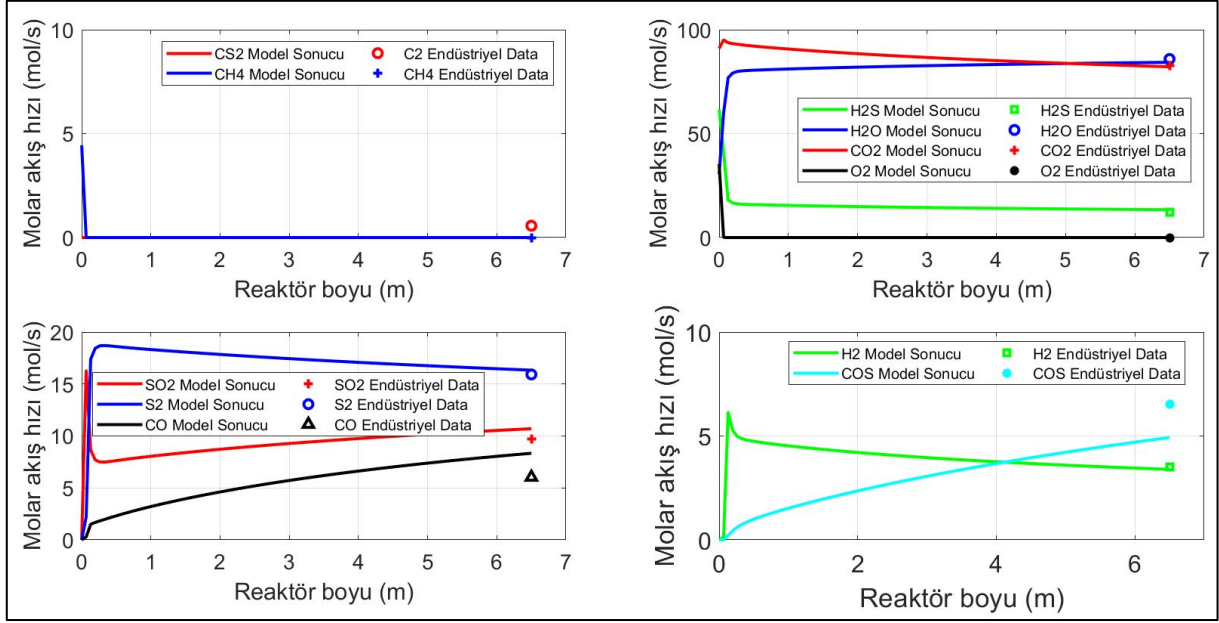
Yapılan kabul ve ihmaller neticesinde geliştirilen matematiksel model MATLAB ortamında kodlanmış, reaktör boyunca sıcaklık ve derişimlerdeki değişimler gözlenerek çıkış değerleri endüstriyel data (Nabikandi ve Fatemi, 2015: 57) ile karşılaştırılmıştır.



Grafik 2.5. Fırın boyunca sıcaklık değişimi

Grafik 2.5'te görüldüğü gibi, fırının ilk yarım metresinde denk gelen brülörde yanma reaksiyonları ile sıcaklık hızlı bir şekilde 1180°C'ye kadar çıkmış, fırın reaksiyonlarının gerçekleşeceği sıcaklığı sağlamıştır. Ardından yaklaşık 1040°C civarında kalmış, fırın için endüstriyel değeri yakalamıştır.

Molar akış hızındaki değişimlere bakıldığında ve fırın çıkışındaki endüstriyel data ile karşılaştırıldığında, anahtar bileşenler olan H₂S, S₂ ve CO₂ son değerlerinin rafineri değerleriyle örtüştüğü gözlemlenmektedir (Grafik 2.6).



Grafik 2.6. Fırın boyunca bileşenlerin molar akış hızlarındaki değişimler

Beklenildiği gibi sıcaklığın yüksek değerlere ulaşmasıyla hidrojen sülfür bozunmaya başlamış (RF-1), bununla birlikte kükürt ve hidrojen miktarları artmıştır; bu sırada oluşan karbon monoksit kükürt ile reaksiyona girerek azalma eğilimine girmiş ve karbonil sülfür oluşturmuştur (RF-6). Reaksiyon fırını çıkış değerleri endüstriyel data ile uygunluk göstermekte, aynı zamanda oluşması beklenen reaksiyonların gerçekleştiği molar akış profillerindeki değişimlerden gözlenebilmektedir. Bu durumda, sistemin modeli düzgün çalışmaktadır denebilir.

2.4. Atık Isı Kazanının Modellenmesi ve Simülasyonu

2.4.1. Atık Isı Kazanında Gerçekleşen Anahtar Reaksiyonlar İçin Kinetik Modelin Oluşturulması

2.4.1.1. Reaksiyonların Seçimi

Atık ısı kazanı, fırından 900-1300 °C sıcaklıklarında çıkan gazları 250-300 °C aralığına soğutan, bir veya 2 tüp geçişli, yüksek basınçta buhar açığa çıkaran bir gövde boru tipi ısı değiştiricidir. Atık ısı kazanı reaksiyon fırınına direkt olarak bağlı olduğundan, kazan giriş akımı fırından çıkan gaz karışımıdır. Kazana beslenen başka bir akım yoktur. Dolayısıyla kazan oksijensiz bir bölgedir ve yanma reaksiyonları bu bölgede gerçekleşmemektedir. Diğer yandan, gazların henüz soğuma fırsatı bulamadığı alan olan kazanın ilk kısımlarında az da olsa fırın reaksiyonları devam etmektedir. Ancak bu reaksiyonlar için artık düşük sayılan 1000 °C 'nin altına düşüldüğünde, yeniden oluşum reaksiyonları gözlenmekte; S₂, H₂ ve CO derişimleri

azalırken, H₂S ve COS artmaktadır. Gaz karışımının iyice soğuduğu sıcaklıklar olan 500 °C ‘nin altına inildiğinde ise hiçbir reaksiyon gerçekleşmemektedir. Kazan içinde gerçekleşen reaksiyonlar üzerine yapılmış olan araştırma sayısı çok azdır. Ancak hem toplam verimi etkilemesi hem de burada toplanan atık ısının Claus prosesin katalitik kısmında ve işletmenin diğer kısımlarında kullanılması sebebiyle miktarının önemli olması sebebiyle, kazan davranışı iyi anlaşılmalıdır (Nasato, 1994: 7; Manenti vd., 2012: 220). Bu bilgilere dayanılarak, kazan içerisinde gerçekleştiği öngörülen reaksiyonlar, bu reaksiyonlara ait reaksiyon hız ifadeleri ile kinetik parametreler Tablo 2.6 ve 2.7’de verilmiştir.

Tablo 2.6. Atık ısı kazanı için seçilen reaksiyonlar

Reaksiyon No.	Reaksiyon denklemi
RW.1	$1/2 S_2 + H_2 \leftrightarrow H_2S$
RW.2	$CO + 1/2 S_2 \leftrightarrow COS$

Tablo 2.7. Atık ısı kazanı için seçilen reaksiyonların kinetiği

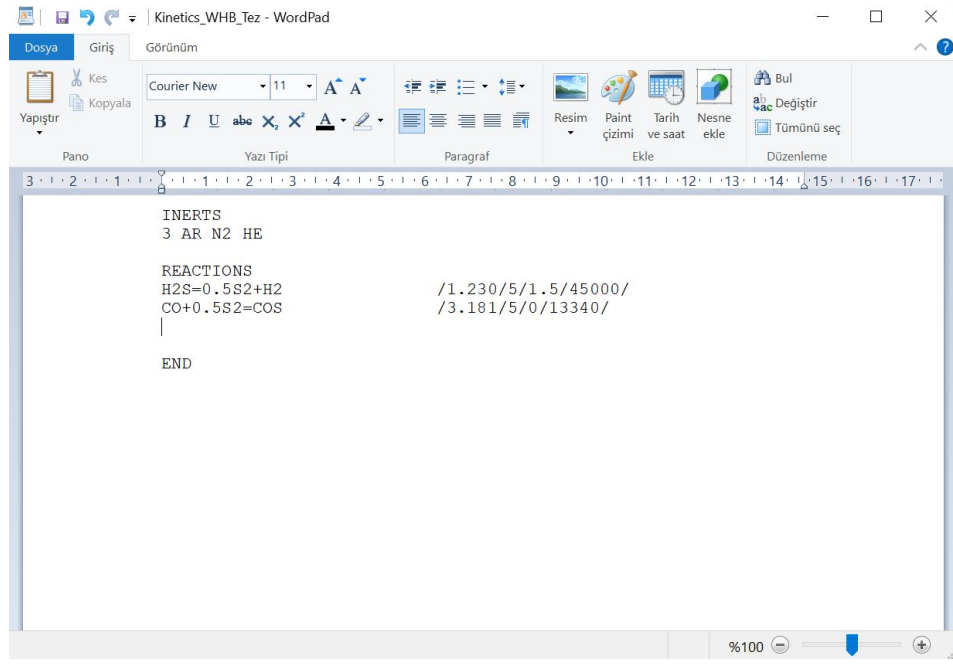
No.	Reaksiyon hız ifadesi	A _r	E _f (kcal/ kmol)	A _r	E _r (kcal/kmol)	Kaynak
1	$r_{H_2S} = A_f e^{\frac{-E_f}{RT}} P_{H_2S} P_{S_2}^{0.5} - A_r e^{\frac{-E_r}{RT}} P_{H_2} P_{S_2}$	$\frac{5260}{cm^3*s*atm^{1.5}}$	45000	$\frac{14}{cm^3*s*atm^2}$	23550	Hawboldt vd., 1998: 156
2	$r_{COS} = A_f e^{\frac{-E_f}{RT}} C_{CO} C_{S_2} - 2k_r C_{COS} C_t$	$\frac{3.181*10^2}{mol*s}$	13340	$\frac{1.22*10^4}{mol*s}$	43000	Karan vd., 1998: 4615
	$C_t = \frac{P_t}{RT}$					

2.4.1.2. Seçilen Reaksiyonlar İçin DSMOKE Hesaplamalarının Yapılması

Seçilen reaksiyonların her ikisi de fırında gerçekleşen tersinir reaksiyonlardır, Bölüm 2.2.1.2’de DSMOKE hesaplamaları yapılmıştır. Burada bulunan frekans faktörleri, aktivasyon enerjileri ve sıcaklık üssü değerleri, atık ısı kazanı için de kullanılmıştır.

Kinetik dosyasının (BIN) üretilmesi

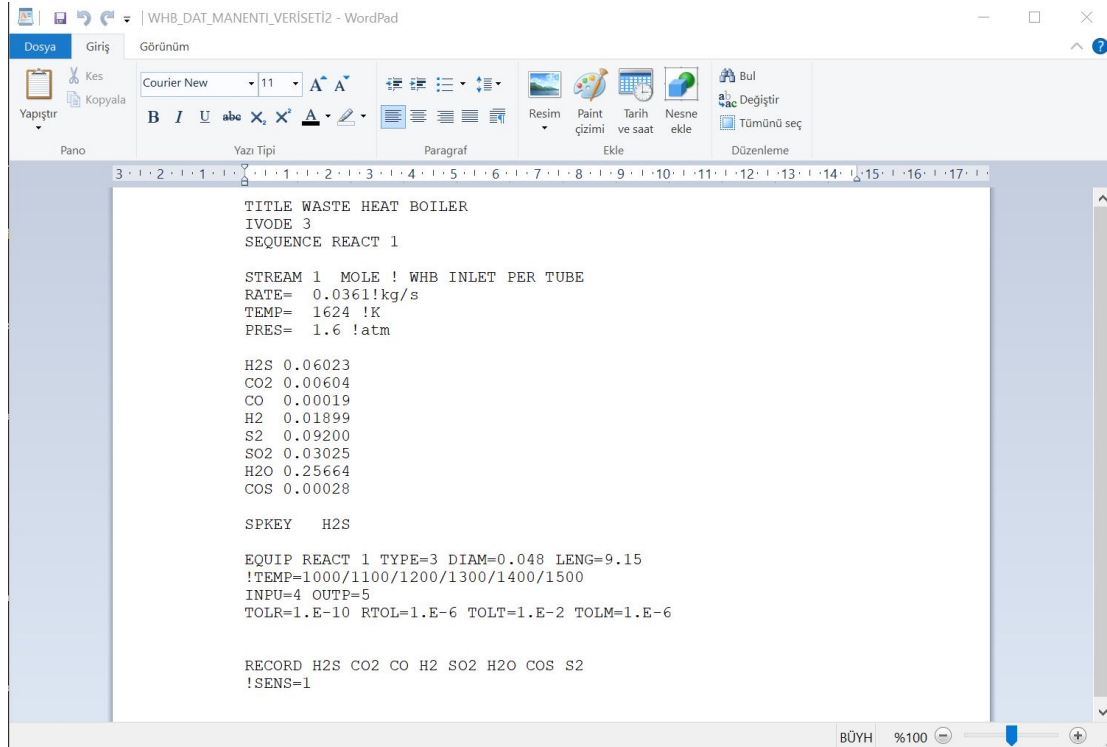
Şekil 2.4’te bu çalışmada seçilen reaksiyon seti için kinetik dosyası görülmektedir.



Şekil 2.5. Kazan için kinetik dosyası ekran görüntüsü

Programın Çalıştırılması

DSMOKE programının çalışabilmesi için üretilen BIN dosyası ile beraber gerekli olan, reaktör geometrisi ve beslemenin başlangıç değerlerini içeren kazana ait DAT dosyası Şekil 2.5’de verilmekte olup kazan özellikleri Tablo 2.8’de sunulmuştur.



Şekil 2.6. Kazan için DAT dosyası ekran görüntüsü

Kazan koşulları olarak, Manenti vd. (2012: 381) yaptığı çalışmada yer alan Veri Seti 2 kullanılmıştır (Tablo 2.8).

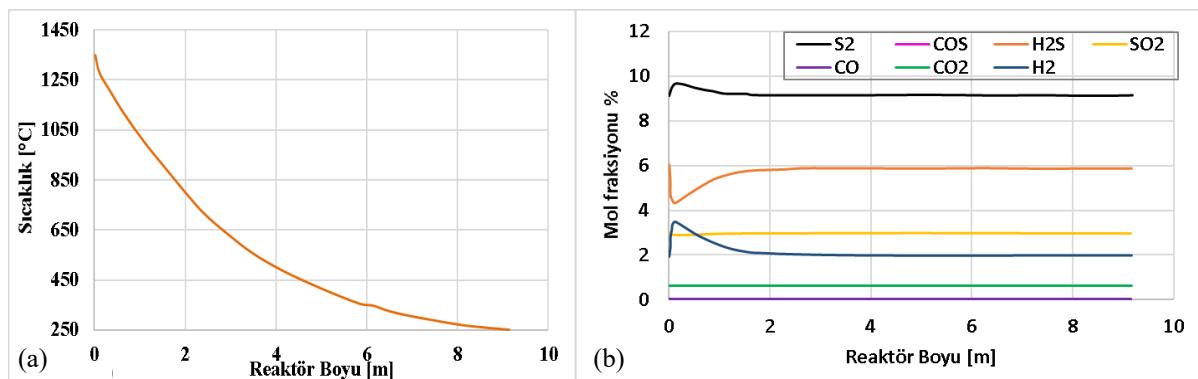
Tablo 2.8. Kazan için besleme akımı ve geometri özellikleri

Bileşen	mol%	Bileşen	mol%
S ₂	0.09200	CO	0.00019
COS	0.00028	CO ₂	0.00604
H ₂ S	0.06023	N ₂	0.53539
SO ₂	0.03025	H ₂	0.01899
H ₂ O	0.25664		
Akış hızı (kg/s)/(tüp)		0.0361	
Sıcaklık (°C)		1351	
Basınç (atm)		1.6	
WHB tüp çapı (m)		0.048	
WHB tüp uzunluğu (m)		9.15	
Tüp sayısı		470	
Soğutma suyu sıcaklığı (°C)		201.2	

2.4.1.3. Basitleştirilmiş Reaksiyon Şemasının Doğrulanması

Kazan için elde edilen sonuçlar, aynı koşullarda detaylı kinetik model (Pierucci ve ark., 2004) kullanan Manenti ve ark. (2012: 382) simülasyon sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Detaylı kinetik model 159 farklı bileşen ve 2412 elementer reaksiyon ve içermektedir.

Grafik 2.6 ve 2.7’de kritik bileşenlerin mol fraksiyonlarının reaktör boyunca değişimi sunulmuştur. Çalışma sonucunda elde edilen trendler, referans grafik ile uygunluk göstermektedir.



Grafik 2.7. Sıcaklık (a) ve bileşenlerin mol fraksiyonlarının (b) reaktör boyuyla değişimi-referans (Detaylı Kinetik Model)



Grafik 2.8. Sıcaklık (a) ve bileşenlerin mol fraksiyonlarının (b) reaktör boyuyla değişimi- çalışma sonucu (Basitleştirilmiş Kinetik Model)

Grafiklerde de görüldüğü üzere, sıcaklık profili referans eğri ile çok iyi örtüşmektedir. Mol fraksiyonları da benzerlik göstermekte olup, eğri trendlerindeki kabul edilebilir farklılıklar reaksiyon mekanizmalarına bağlıdır. Beklenildiği üzere, sıcaklık düşüşüyle beraber, hidrojen sülfür yeniden oluşmaya başlamış, bunun sonucunda kükürt ve hidrojen miktarlarında azalma meydana gelmiştir (RW.1). Kazan içerisindeki davranışlarda buna bağlı davranış farklılıkları gözlenmekle birlikte, anahtar bileşenler olan H₂S için %3.0 ve S₂ için %0.5 sapma ile kazan çıkışı değerleri yakalanmıştır (Tablo 2.9). Sonuçlar kazan için önerilen basitleştirilmiş reaksiyon şemasını doğrulamaktadır.

Tablo 2.9. Bileşenlerin kazan çıkışı mol fraksiyonları

Bileşen	Mol fraksiyonu	Mol fraksiyonu (Manenti vd., 2012: 382)	Denge bileşimi
H ₂ S	0.0600	0.0580	0.05940
CO ₂	0.0060	0.0061	0.00583
CO	0.0000	0.00019	0.00060
H ₂	0.0192	0.0199	0.01594
S ₂	0.0920	0.0915	0.09349
SO ₂	0.0302	0.0296	0.02841
COS	0.0005	0.0003	0.00007

2.4.2. Atık Isı Kazanının Matematiksel Modellenmesi

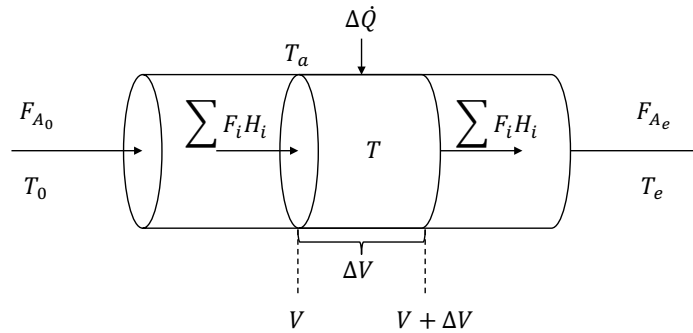
2.4.2.1. Kabuller ve İhmaller

Bu çalışmada, aşağıdaki kabuller kullanılarak atık ısı kazanı simüle edilmiştir (Manenti vd., 2012: 377; Nasato, 1994: 8):

- Atık ısı kazanı çok tüplü bir kabuk-gövde borulu ısı değiştirici olduğu ve tüpler içerisinde reaksiyonlar gerçekleşmeye devam ettiği için her bir tüp, ısı transferi olan bir tıpa akışlı reaktör olarak kabul edilmiştir.
- Modelleme tek bir tp için yapılmıştır.
- nite yatışkın durum işletme koşullarındadır.
- Basınç düşüşü ihmal edilmiştir.
- Yüksek sıcaklık ve düşük basınçtan dolayı ideal gaz kabulü geçerlidir.
- Türbülant akışta aksel yönde dispersiyon ihmal edilir.
- Belirtilen tüm kinetiklerde elementel kükürt S₂ olarak verilmiştir.
- Tam-gelişmiş akış olduğu kabul edilmiştir.
- Tüplerde kirlilik (fouling) ihmal edilmiştir.
- Toplam ısı transfer katsayısının sabit (U=35 W/m²/K) kabul edilmiştir.
- Soğutma suyu sıcaklığı duvar sıcaklığına eşit ve sabit kabul edilmiştir.

2.4.2.2. Madde ve Enerji Denklikleri

Mol ve enerji denklikleri ile hız ifadelerine bağlı eşitlikler Fogler (1999: 522)'den yararlanarak kurulmuştur. Reaktör enerji denkliğine $[Ua(T_a - T)]$ ısı transferi terimi eklenmiş olup, U toplam ısı transfer katsayısını, a birim reaktör başına ısı transfer alanı ve T_a duvar sıcaklığını ifade etmektedir.



şekil 2.7. Isı geçişli bir tubular reaktör ve kontrol hacmi

ΔV hacmi için enerji denkliği (İç yapılmadığından, $\dot{W}_s = 0$ alınmıştır):

$$\Delta \dot{Q} + \sum F_i H_i|_V - \sum F_i H_i|_{V+\Delta V} = 0 \quad (2.201)$$

$$\Delta\dot{Q} = U * \Delta A * (T_a - T) = U * a * \Delta V * (T_a - T) \quad (2.202)$$

Burada F_i bileşenin molar akış hızı, H_i entalpi, V reaktör hacmi, $\Delta\dot{Q}$ reaktörden ısı geçişi, U toplam ısı transfer katsayısı, A kesit alan, T_a duvar sıcaklığı, T_0 reaktöre giriş sıcaklığı, T_e reaktörden çıkış sıcaklığı, a reaktörün birim hacmi için ısı transfer alanını ifade eder. D reaktör çapı ve L reaktör boyu olmak üzere,

$$a = \frac{A}{V} = \frac{\pi DL}{\frac{\pi D^2 L}{4}} = \frac{4}{D} \quad (2.203)$$

elde olunur.

$$\lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\Delta\dot{Q} + \sum F_i H_i|_V - \sum F_i H_i|_{V+\Delta V}}{\Delta V} = 0 \quad (2.204)$$

$$Ua(T_a - T) - \frac{d \sum F_i H_i}{dV} = 0 \quad (2.205)$$

$$Ua(T_a - T) - \sum \frac{dF_i}{dV} H_i - \sum F_i \frac{dH_i}{dV} = 0 \quad (2.206)$$

i bileşeni için mol denkleğinden;

$$\frac{dF_i}{dV} = r_i = \vartheta_i(-r_A) \quad (2.207)$$

i bileşeni için entalpi;

$$H_i(T) = H_i^o(T_R) + \int_{T_R}^T c_{P_i} dT \quad (2.208)$$

V 'ye göre diferansiyel alınır:

$$\frac{dH_i}{dV} = c_{P_i} \frac{dT}{dV} \quad (2.209)$$

$\frac{dF_i}{dV}$ ve $\frac{dH_i}{dV}$ ana denklemde yerine konur:

$$Ua(T_a - T) - \sum \vartheta_i H_i(-r_A) - \sum F_i c_{P_i} \frac{dT}{dV} = 0 \quad (2.210)$$

$$\frac{dT}{dV} = \frac{r_A \Delta H_{Rx} - Ua(T_a - T)}{\sum F_i c_{P_i}} \quad (2.211)$$

$$F_i = F_{A_0}(\theta_i + \vartheta_i x) \quad (2.212)$$

$$\frac{dT}{dV} = \frac{r_A \Delta H_{Rx} - Ua(T_a - T)}{F_{A_0}(\sum \theta_i c_{P_i} + \Delta c_P x)} \quad (2.213)$$

Toplam ısı transfer katsayısı aşağıdaki eşitlikle tanımlanmaktadır:

$$\frac{1}{U} = ff_i + \frac{1}{h_i} + \frac{x_w D}{k_m D_{Lt}} + \frac{D}{D_o h_o} + \frac{D ff_o}{D_o} \quad (2.214)$$

ff_i ve ff_o kirlenme faktörleri olup sırasıyla $1,77 * 10^{-4}$ ve $8,81 * 10^{-5} m^2.K/W$ olarak verilmiştir. Dolayısıyla U değeri $30 - 40 W/(m^2.K)$ aralığındadır, kirlenme faktörlerindeki belirsizlikler önemsizdir. Buhar oluşumu için tüp dışındaki ısı transfer katsayısının (h_o), tüp içindeki ısı transfer katsayısına (h_i) göre çok büyük olduğu kabul edilir, böylece eşitlikteki dördüncü terim ihmal edilir (Nasato, 1990: 9). Bu sebeple, bu çalışmada U değeri $35 W/(m^2.K)$ alınmıştır.

Fırın modellemesinde olduğu gibi, kazan için de EK-1'de yer alan reaksiyon entalpisi ve EK-2'de yer alan ısı kapasitesi değerleri kullanılmıştır. Giriş koşulları ve kazan geometrisi Tablo 2.10'da verilmiştir.

Tablo 2.10. Kazan geometrisi ve giriş koşulları

Bileşen	Molar akış hızı (kmol/h)	Bileşen	Molar akış hızı (kmol/h)
S ₂	33.86	CO	2.74
COS	0.47	CO ₂	6.43
H ₂ S	10.31	N ₂	134.10
SO ₂	5.67	H ₂	10.04
H ₂ O	95.30		
Sıcaklık (°C)		1321	
Basınç (atm)		1.6	
WHB tüp çapı (m)		0.044	
WHB tüp uzunluğu (m)		8.23	
Tüp sayısı		240	
Soğutma suyu sıcaklığı (°C)		214.5	

Kaynak: (Nasato, 1994: 10)

Isı kapasitesi değerleri, JANAF tablolarından alınan a, b, c ve d değerleri kullanılarak

$$C_{Pi} = a_i + b_i * \frac{T}{1000} + c_i * \left(\frac{T}{1000}\right)^2 + d_i * \left(\frac{T}{1000}\right)^3 \quad (2.215)$$

denkleme göre hesaplatılmıştır.

Seçilen İki Reaksiyondan Oluşan Sistemin Mol ve Enerji Denklikleri



a)Hız İfadeleri

$$r_1 = k_{1i} * P_{H_2S} * P_{S_2}^{0.5} - k_{1g} * P_{H_2} * P_{S_2} \quad (2.216)$$

$$r_2 = k_{2i} * C_{CO} * C_{S_2} - k_{2g} * C_{CO} * C_t \quad (2.217)$$

b)Mol Dengeleri

$$\frac{dF_{H_2S}}{dV} = r_{H_2S} \quad (2.218) \quad \frac{dF_{CO}}{dV} = r_{CO} \quad (2.219)$$

$$\frac{dF_{H_2}}{dV} = r_{H_2} \quad (2.220) \quad \frac{dF_{COS}}{dV} = r_{COS} \quad (2.221)$$

$$\frac{dF_{S_2}}{dV} = r_{S_2} \quad (2.222) \quad C_t = \frac{P_t}{RT} \quad (2.223)$$

c)Göreceli Hızlar

Reaksiyon 1: $\frac{r_{1H_2S}}{-1} = \frac{r_{1H_2}}{1} = \frac{r_{1S_2}}{(1/2)} \Rightarrow r_{1H_2} = -r_{1H_2S}$ (2.224)

$$r_{1S_2} = -0.5 * r_{1H_2S} \quad (2.225)$$

Reaksiyon 2: $\frac{r_{2COS}}{1} = \frac{r_{2CO}}{-1} = \frac{r_{2S_2}}{(-1/2)} \Rightarrow r_{2CO} = -r_{2COS}$ (2.226)

$$r_{2S_2} = -0.5 * r_{2COS} \quad (2.227)$$

d)Hız Yasaları-Net Hızlar

$$dF_{H_2S}/dV = -r_1 \quad (2.228)$$

$$dF_{H_2}/dV = r_1 \quad (2.229)$$

$$dF_{S_2}/dV = 0.5 * r_1 + 0.5 * r_2 \quad (2.230)$$

$$dF_{CO}/dV = -r_2 \quad (2.231)$$

$$dF_{COS}/dV = r_2 \quad (2.232)$$

e) Hacim-Sıcaklık İlişkisi

Isı transferi gerçekleştiğinden, sıcaklığın hacimle değişimi eşitliği kullanılarak aşağıdaki denklem elde edilir:

$$\frac{dT}{dV} = \frac{[Ua(T_a - T)] + (-r_{1H_2S})(-\Delta H_{1rx}) + (-r_{2H_2S})(-\Delta H_{2rx}) + (-r_{3H_2S})(-\Delta H_{3rx}) + (r_{4CS_2})(-\Delta H_{4rx}) + (r_{5CO})(-\Delta H_{5rx}) + (r_{6COS})(-\Delta H_{6rx}) + (-r_{7CH_4})(-\Delta H_{7rx})}{F_{H_2S}C_{P,H_2S} + F_{O_2}C_{P,O_2} + F_{SO_2}C_{P,SO_2} + F_{H_2O}C_{P,H_2O} + F_{S_2}C_{P,S_2} + F_{H_2}C_{P,H_2} + F_{CH_4}C_{P,CH_4} + F_{CO_2}C_{P,CO_2} + F_{CO}C_{P,CO} + F_{CS_2}C_{P,CS_2} + F_{COS}C_{P,COS} + F_{N_2}C_{P,N_2}} \quad (2.233)$$

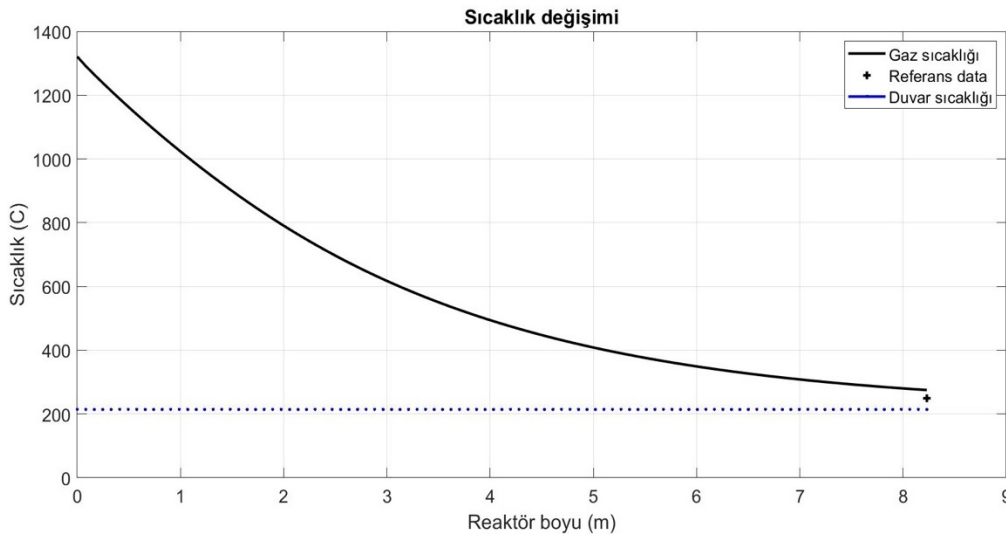
Burada entalpi değerleri

$$\Delta H_i = \Delta H_i^\circ + \Delta Cp_i * (T - T_{ref}) \quad (2.234)$$

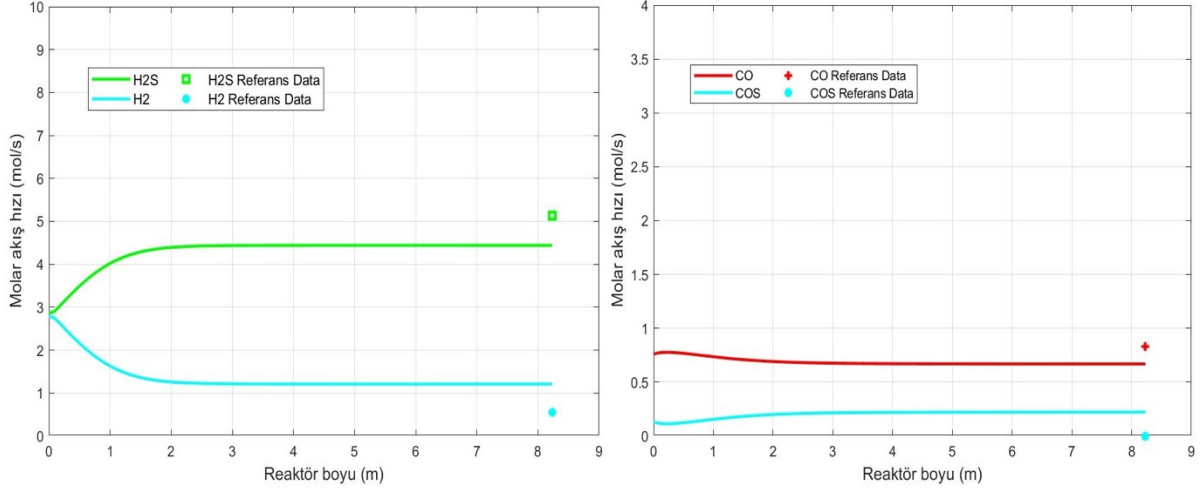
denklemini ile bulunur.

2.4.2.3. Atık Isı Kazanı Simülasyon Sonuçları

MATLAB ortamında yukarıda yer alan kabul ve ihmallere göre yapılan modelleme ve simülasyon çalışmasının sonuçları Grafik 2.8 ve 2.9'da verilmiştir.



Grafik 2.9. Kazan boyunca sıcaklık değişimi



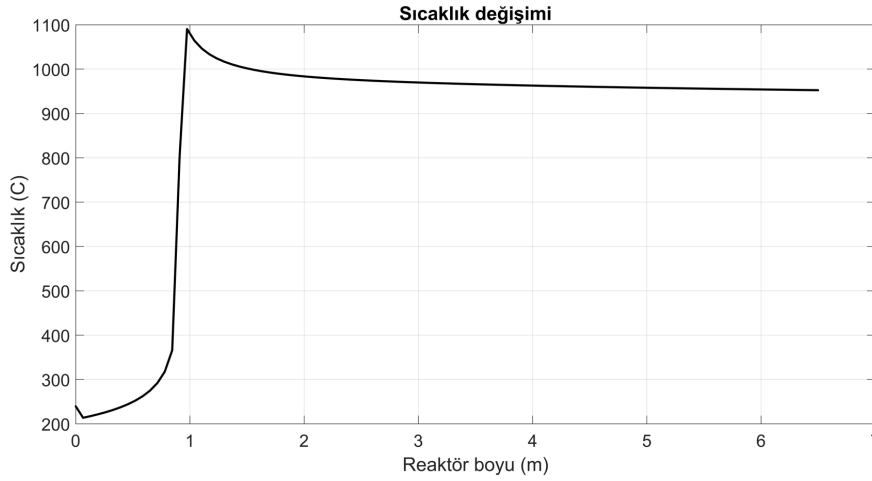
Grafik 2.10. Kazan boyunca molar akış hızları değişimi

Grafik 9 ve 10 incelendiğinde, sıcaklığın duvar sıcaklığına ve referans değerle uyumlu olduğu; aynı zamanda anahtar bileşenlerin molar akış hızlarının, gerçekleştiği öngörülen reaksiyonlara uygun değişim gösterdiği gözlemlenmektedir. Bu durumda atık ısı kazanı için önerilen model uygundur denebilir.

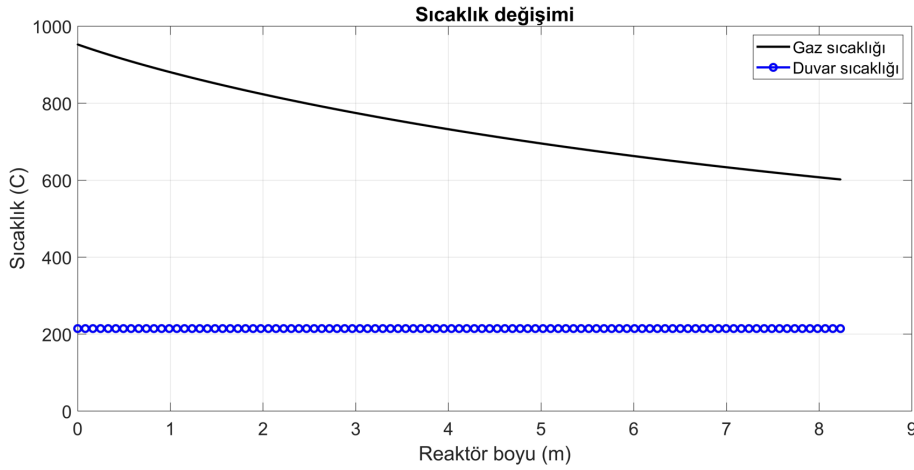
2.5. Reaksiyon Fırını ve Atık Isı Kazanının Birlikte Simülasyonu

Kinetik şemaların doğrulanmasının ve ünitelerin modellenmesinin ardından, fırın ve kazanın birlikte modeli MATLAB ortamında entegre edilerek simülasyon yapılmıştır. Bu model sonraki bölümlerde verilen optimizasyon çalışmalarında kullanılmıştır.

Grafik 2.10'da fırın ve Grafik 2.11'de kazan boyunca sıcaklık değişimi gözlemlenmektedir. Beklenene uygun şekilde, fırının ilk metresinde oksidasyon reaksiyonları sonucu sıcaklık 1100°C'ye ulaşmış, ardından 970°C'de fırından çıkan gazlar kazanda soğutulmaya başlanmış ve kazanı 600°C'de terk etmiştir.



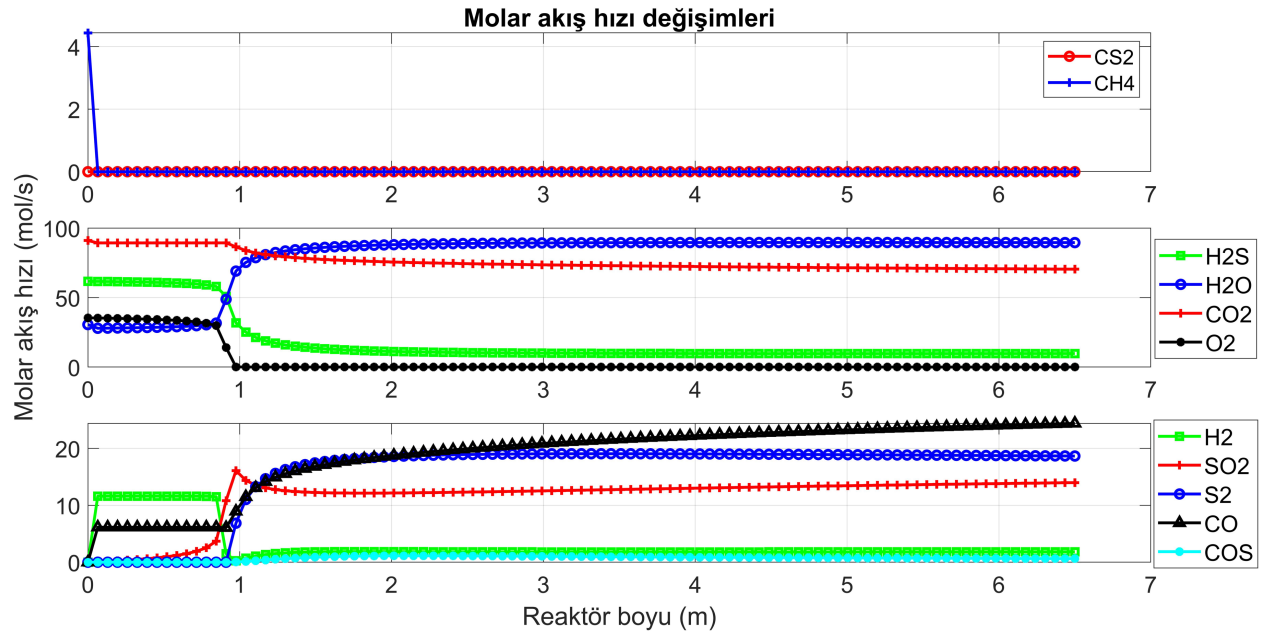
Grafik 2.11. Fırın boyunca sıcaklık değişimi



Grafik 2.12. Kazan boyunca sıcaklık değişimi

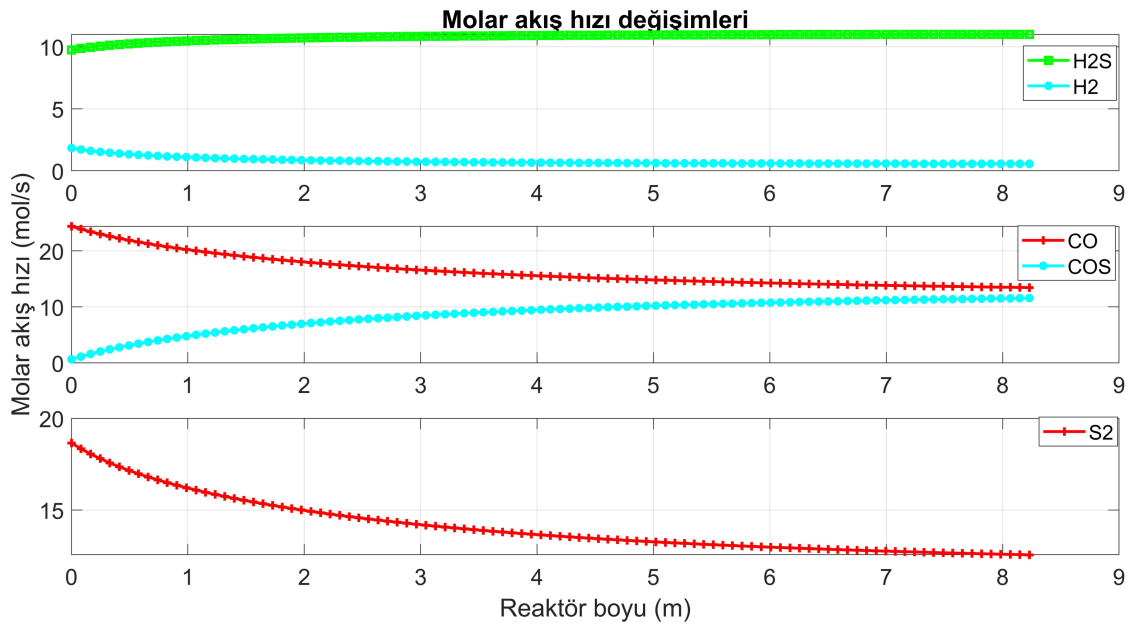
Grafik 2.12'de fırın molar akış hızlarındaki değişimler verilmiştir. Fırının girişinde hava ile karşılaşan yakıt içerisindeki metanın bir kısmı hızlı bir şekilde yanmakta, ardından hidrojen sülfür de oksijen ile yanıp kükürt dioksit oluşturmaktadır. Metan gazının bir kısmı da asidik gaz içerisinde bulunan karbon dioksit ile reaksiyona girerek hidrojen gazı ve beraberinde karbon monoksit açığa çıkarmakta; bir kısmı da içerisinde sisteme giren su ile reaksiyona girmektedir. Oluşan H_2 ve CO 'nun bir kısmı oksijenle yanarak kaybolmaktadır. Yanma reaksiyonlarının gerçekleşmesine paralel olarak, fırının ilk 1 metresinde sıcaklık artmakta ve $900^\circ C$ 'un üzerine çıkmaktadır. Bu bölümde H_2 ve CO gazlarının sabit kaldığı göze çarpmaktadır, bozunma reaksiyonları için gereken bu sıcaklığa ulaşana kadar hidrojen sülfür bozunmayacağından hidrojen ve kükürt ile reaksiyona girmesi beklenen CO miktarında değişim olmaması doğaldır. Yükselen sıcaklıkla, reaktörün kalan kısmında hidrojen sülfür bozunarak kükürde dönüşmekte; diğer yandan hidrojen gazı, CO_2 ile tepkimeye girerek tükenmekte ve yüksek miktarda CO açığa çıkarmaktadır. Meydana gelen S_2 ve CO tepkimeye girerek COS oluşturmaktadır. Hidrojen sülfürün bozunmayan kısmı kükürt dioksit ile reaksiyon

vererek istenilen ürünler olan kükürt ve suya dönüşmektedir. Metanın neredeyse tamamı fırının girişinde harcadığından, oluşan CS₂ eser miktardadır.



Grafik 2.13. Fırın boyunca molar akış hızı değişimleri

Grafik 2.13’de kazan boyunca anahtar bileşenler için molar akışlarındaki değişim izlenmektedir. Beklendiği üzere sıcaklıktaki düşüşle beraber elementel kükürt miktarı azalmakta, kükürt ile hidrojen rekombinasyon reaksiyonuyla yeniden hidrojen sülfür meydana getirmektedir. Diğer yandan S₂’nin bir kısmı CO ile reaksiyona girerek istenmeyen bir yan ürün olan COS oluşturmaktadır.



Grafik 2.14. Fırın boyunca molar akış hızı değişimleri

Endüstriyel verilerle yapılan simülasyon çalışmasının sonuçlarına göre kazan çıkışındaki elementel kükürt miktarı 12.5533 mol/s ve kazanda üretilen buhar miktarı 373.6898 mol/s'dir. Sıcaklığın fırın içinde pik yaptığı kızma noktası yaklaşık 0.975 m'dir (Tablo 2.11).

Tablo 2.11. Simülasyon sonuçları

Fırın giriş sıcaklığı (K)	513.00
Hava molar akış hızı (mol/s)	181.50
Yakıt molar akış hızı (mol/s)	3.24
Asidik gaz molar akış hızı (mol/s)	171.11
Üretilen S ₂ miktarı (mol/s)	12.5533
Kızma noktası (m)	0.975
Üretilen buhar miktarı (mol/s)	373.6898
Hesaplama süresi (s)	3.83

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

CLAUS PROSES TERMAL KISMI İÇİN OPTİMİZASYON ÇALIŞMALARI

3.1. Optimizasyon Problemi

Amaç Fonksiyonları

Claus prosesinin temel hedefi, çevre kanunları tarafından önemli kısıtlamalara tabi tutulan H₂S'in olabildiğince kaybedilmesidir, genel olarak tüm proses çıkışında %96'nın altına inmemesi istenmektedir. H₂S dönüşümünün yaklaşık %60-70 kadarı termal kısımda, özellikle fırın içerisinde gerçekleşmektedir; bu nedenle bu kısımda yapılacak değişiklikler proses için önemli etkiler oluşturmaktadır. Bu çalışmada da buna uygun olarak hedef, ünite çıkışlarındaki S₂ miktarının maksimize edilmesi olarak seçilmiştir.

Atık ısı kazanı, fırından çıkan yüksek sıcaklıktaki gaz karışımının katalitik reaktöre gönderilmeden önce soğutulduğu ekipmandır. Buradaki sıcaklık farkı 700-1000°C civarındadır. Bu yüksek sıcaklık, kazanda yüksek basınçta ve sıcaklıkta buhar üretilmesine sebep olur. Bu buhar Claus proses içerisinde yer alan ısıtıcılarda ve rafineri içerisinde yüksek sıcaklığa ısıtma yapılan diğer ekipmanlarda kullanılmaktadır. Bu sebepten, kazanda üretilen bu buharın miktarı ne kadar fazla olursa, rafinerinin ısıtmada kullandığı enerji ve giderleri o kadar düşük olacaktır. Dolayısıyla kazanda üretilen buhar miktarı ikinci bir amaç olarak seçilmiştir.

Karar Değişkenleri

Bu işlem için birçok farklı karar değişkeni seçilebilir; ancak bu çalışma kapsamında büyük yatırım maliyeti gerektirmeyen ve hemen müdahale edilebilecek parametreler dikkate alınmıştır. Bu bağlamda ekipman tasarımında değişiklik araştırılmamış, fırın ve kazan boy ve çapları sabit alınmıştır. Bunların yanında fırına beslenen hava, yakıt ve asidik gaz akış hızları karar değişkenleri olarak belirlenmiştir. Bir diğer karar değişkeni olarak ise tüm proses üzerinde önemli etkisi olduğu bilinen fırına besleme sıcaklığı seçilmiştir. Karar değişkenlerinin alt ve üst limitleri literatürde yer alan çeşitli Claus proses termal basamağı giriş değerlerinin bir kombinasyonudur.

Kısıtlar

Claus proses termal basamağı için uygulanabilecek en önemli kısıt, kazan çıkışında hidrojen sülfürün kükürt dioksite oranıdır. Reaksiyon stokiyometrisi nedeniyle, bu oran 2'ye ne

kadar yakınsa, termal basamakta bozunmadan kalan hidrojen sülfürün katalitik kısımda kükürt dioksit ile reaksiyona girerek bertaraf edilmesi o kadar fazla olacaktır.

Çalışma dahilinde hem kısıtlı hem kısıtsız optimizasyon araştırılmış, kısıtın proses üzerindeki etkisi belirlenmeye çalışılmıştır.

Optimizasyon Problemi

Karar değişkenleri ($x_i, i = 1, 2, 3, 4$) fırın giriş sıcaklığı (K), hava fırın girişi molar akış hızı (mol/s), yakıt fırın girişi molar akış hızı (mol/s) ve asidik gaz fırın girişi molar akış hızı (mol/s) olmak üzere,

$$\text{Maksimize } f_m(x) \text{ s. t. } \begin{cases} 430 \leq x_1 \leq 570 \\ 150 \leq x_2 \leq 300 \\ 2 \leq x_3 \leq 5 \\ 150 \leq x_4 \leq 255 \\ 1.9 \leq R \leq 2.1 \end{cases}, \quad m: 1,2$$

Burada amaç fonksiyonları $f_1(x)$ kazan çıkışındaki elementel kükürt miktarı (mol/s) ve $f_2(x)$ kazanda üretilen buhar miktarıdır (mol/s). $R = F_{H_2S}/F_{SO_2}$, hidrojen sülfür ile kükürt dioksit molar akış hızlarının oranıdır ve 2'ye yakın olmalıdır.

3.2. Araçlar ve Yöntemler

3.2.1. MATLAB Çözücüleri

3.2.1.1. fmincon Algoritması

fmincon, kısıtlı çok değişkenli optimizasyon problemlerinin çözümünde kullanılan, doğrusal olmayan bir MATLAB çözücüsüdür. Aşağıda verilen problem için minimumu bulur:

$$\text{Minimize } f(x) \text{ s. t. } \begin{cases} c(x) \leq 0 \\ ceq(x) = 0 \\ A \cdot x \leq b \\ Aeq \cdot x = beq \\ lb \leq x \leq ub \end{cases}$$

Burada $f(x)$ amaç fonksiyonunu, $c(x)$ doğrusal olmayan eşitsizlikleri, $ceq(x)$ doğrusal olmayan eşitlikleri, A ve b doğrusal eşitlikleri, Aeq ve beq doğrusal eşitsizlikleri, lb alt limitleri ve ub üst limitleri ifade eder. b ve beq vektör, A ve Aeq matris, $c(x)$, $ceq(x)$ ve $f(x)$ fonksiyondur. x , lb ve ub vektör veya matris olabilir. Sözdizimi aşağıda verilmiştir:

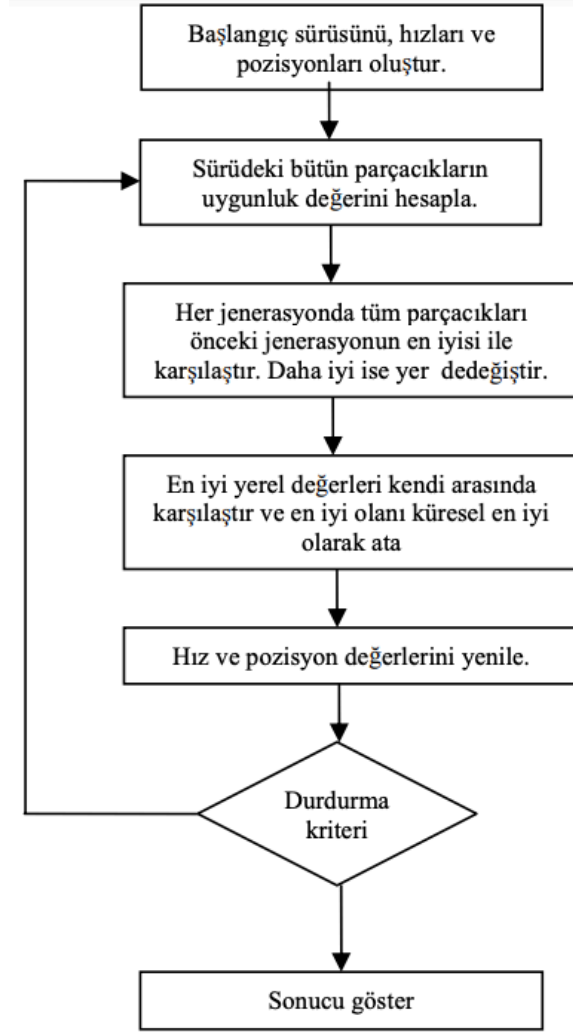
$$[x, fval] = \text{fmincon}(\text{fun}, x_0, A, b, Aeq, beq, lb, ub, \text{nonlcon}, \text{options})$$

fun amaç fonksiyonunu; `nonlcon`, $c(x)$ ve $ceq(x)$ doğrusal kısıt fonksiyonlarını; `options` ise problemin ihtiyacına göre algoritma, iterasyon sayısı vb. ayarlarının yapıldığı komutu ifade eder. `fval` amaç fonksiyonun değerini, `x` ise karar değişkenlerinin değerini verir (MathWorks, 2022b).

`Fmincon`, kullanıcı tanımlı Hessian bilgisini uygular, buna amaç fonksiyonu örnek verilebilir, ve orta ölçekli optimizasyon problemleri için yaklaşık Hessian bilgisine ulaşmak için sonlu farkları kullanır. Lagrange fonksiyonlarının Hessian tahminleri her iterasyonda güncellenir ve değer fonksiyonları kullanılarak satır aramaları yapılır. `Fmincon`, sıralı ikinci dereceden programlama kullanır; böylece, ikinci dereceden programlama alt problemi, aktif bir küme stratejisi kullanılarak her iterasyonda çözülür (Ji ve Shao, 2021: 589).

3.2.1.2. Parçacık Sürü Algoritması

Parçacık Sürü Optimizasyonu (PSO), sürüler halinde hareket eden kuş ve balık gibi hayvanların güvenli yer ve yiyecek arayışı gibi durumlarda, çoğu zaman toplu olarak hareket etmelerinden esinlenerek geliştirilmiş bir sezgisel bir optimizasyon yöntemidir. Algoritmada her biri farklı çözüm getiren elemanlardan oluşur. Bu elemanlar parçacık (particle), parçacıkların oluşturduğu topluluğa da sürü (swarm) adı verilir. Sürüdeki her bir parçacık çözüm uzayında rastgele değerler alarak aramaya başlar; her parçacık konumunu önceki tecrübesinden yararlanarak en iyi konuma doğru ayarlar. Böylelikle tüm parçacıklar, sürünün en iyi konumuna sahip olan bireye doğru yaklaşır ve sürünün konumu en iyi konumu almış olur (Kennedy ve Eberhart, 1995: 1942). Algoritmanın akış diyagramı Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Parçacık Sürü Optimizasyonu akış diyagramı

Kaynak: (Özsağlam ve Çunkaş, 2008: 300)

PSO algoritmasını kullanan particleswarm fonksiyonu, türevsiz kısıtsız minimizasyon problemlerine uygulanan bir MATLAB çözücüsüdür. Sözdizimi aşağıdaki gibidir:

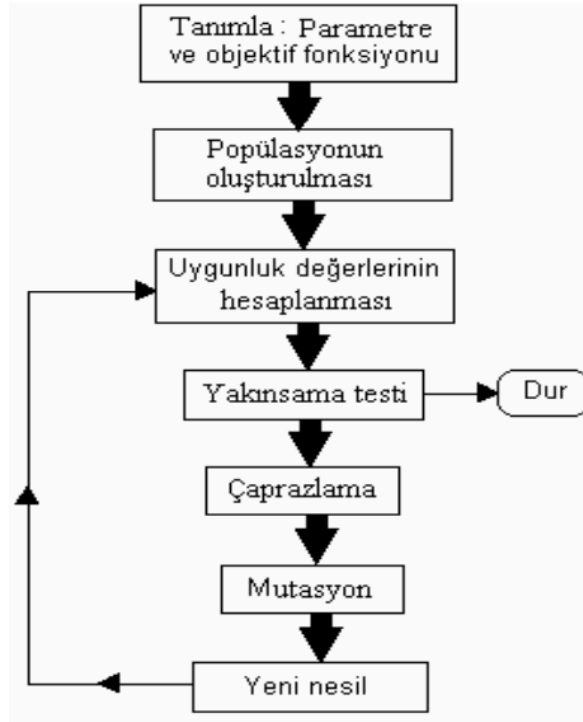
$$[x, fval] = \text{particleswarm}(\text{fun}, \text{nvars}, \text{lb}, \text{ub}, \text{options})$$

Burada x karar değişkenlerinin değerlerini, fval amaç fonksiyonu değerini, fun amaç fonksiyonunu, nvars değişken sayısını, lb alt sınırları, ub üst sınırları ve options ayar komutunu ifade eder (MathWorks, 2022c).

3.2.1.3. Genetik Algoritma

Temel ilkeleri 1960’larda John Holland tarafından ortaya atılan Genetik Algoritma, evrensel kısaltmasıyla GA, evrim teorisinin doğal seçim ilkesine dayanan bir arama yöntemidir. Genetik algoritma parametreleri genleri temsil ederken, parametreleri toplu

kümelere kromozomları temsil eder. Her bir olası çözüm kromozom şeklinde ifade edilir. Çaprazlama ve mutasyon olarak bilinen iki temel genetik işlemci bulunmaktadır. Popülasyondan iki birey çaprazlanmak üzere seçilir. Çaprazlanacak nokta belirlenir ve buradan itibaren bireylerin elemanları karşılıklı olarak yer değiştirilerek yeni iki birey elde edilir. Mutasyon ise bireylerin genlerinin değişimine sebep olur ve popülasyonda çeşitliliği sağlar. Böylelikle sonucun yerel çözümlere takılmasını önleyerek global optimuma ulaştırır.



Şekil 3.2. Genetik Algoritma akış diyagramı

Kaynak: (Özsağlam ve Çunkaş, 2008: 301)

MATLAB içerisinde yer alan `ga` fonksiyonu, genetik algoritmayı kullanarak minimumu arayan bir optimizasyon çözücüsüdür. Kısıtlı ve kısıtsız optimizasyon problemlerine uygulanabilir. Sözdizimi aşağıda verilmiştir:

$$[x, fval] = ga(fun, nvars, A, b, Aeq, beq, lb, ub, nonlcon, options)$$

Burada `fval` amaç fonksiyonunun değerini; `x` karar değişkenlerinin değerini; `fun` amaç fonksiyonunu; `nvars` karar değişkeni sayısını; `A` ve `b` doğrusal eşitsizlikleri; `Aeq` ve `beq` doğrusal eşitlikleri; `lb` alt limitleri ve `ub` üst limitleri; `nonlcon`, `c(x)` ve `ceq(x)` doğrusal kısıt fonksiyonlarını; `options` ise ayarların yapıldığı komutu ifade eder. Algoritma rastgele başlangıç noktası belirlediğinden başlangıç değerleri verilmez (MathWorks, 2022d).

3.2.1.4. gamultiobj Algoritması

Bu çözücü, genetik algoritma kullanarak birden fazla amaç fonksiyonunun bulunduğu optimizasyon problemlerinin çözümünde Pareto verimliliğini bulur. Kısıtlı ve kısıtsız optimizasyon problemlerine uygulanabilir. Sözdizimi aşağıda verilmiştir:

$$[x,fval] = \text{gamultiobj}(\text{fun},\text{nvars},\text{A},\text{b},\text{Aeq},\text{beq},\text{lb},\text{ub},\text{nonlcon},\text{options})$$

Burada fval amaç fonksiyonun değerini; x karar değişkenlerinin değerini; fun amaç fonksiyonunu; nvars karar değişkeni sayısını; A ve b doğrusal eşitsizlikleri; Aeq ve beq doğrusal eşitlikleri; lb alt limitleri ve ub üst limitleri; nonlcon, c(x) ve ceq(x) doğrusal kısıt fonksiyonlarını; options ise ayarların yapıldığı komutu ifade eder. Algoritma rastgele başlangıç noktası belirlediğinden başlangıç değerleri verilmez (MathWorks, 2022e).

3.2.1.5. MATLAB Çözücülerinin Karşılaştırılması

Çalışmaya öncelikle tek amaç fonksiyonuyla başlanmış olup, yöntem olarak hızıyla öne çıkan “fmincon” çözücüsü seçilmiştir. “fmincon”un yapılan çeşitli denemelerde yerel optimumlarda takılması ihtimaliyle, kesin olamamakla birlikte global çözüm bulmaya imkan veren “particleswarm” çözücüsü ile de çalışılmıştır. Her ikisinin de sonucunu doğrulamak ve kısıtlı probleme de çözüm aramak için “ga” denenmiştir. Son olarak bu üç çözücünün hiçbiri çok amaçlı problem çözümünde kullanılamamaktadır; bu sebepten “gamultiobj” bir diğer çözücü olarak seçilmiş. Çalışmada kullanılan bu yöntemlerin bir karşılaştırılması Tablo 3.3’te verilmiştir.

Tablo 3.1. MATLAB optimizasyon çözücülerinin karşılaştırılması

Çözücü	Algoritma	Avantajları	Dezavantajları	Amaç Sayısı
fmincon	İç nokta algoritması	+Hızlı +Kısıtsız/Kısıtlı	-Yerel optimum	Tek
particleswarm	Parçacık sürü algoritması	+Orta hızlı	-Sadece kısıtsız	Tek
ga	Genetik algoritma	+Global optimum +Kısıtsız/Kısıtlı	-Yavaş	Tek
gamultiobj	Genetik algoritma	+Global optimum +Kısıtsız/Kısıtlı	-Yavaş	Çok

3.2.2. Taguchi Metodu ve Minitab

3.2.2.1. Taguchi Metodu

Taguchi metodu, Genichi Taguchi tarafından 1950'lerde bir proses optimizasyon tekniği olarak geliştirilmiştir. Taguchi metodu ve klasik metodlar arasında bazı farklar bulunmaktadır. Bu farklardan birinci ve en önemlisi, Taguchi metodunda yapılan deneylerde ortogonal dizilişlerin etki parametrelerinin yeniden oluşturulması için kullanılmasıdır. Diğeri ise çeşitli "signal to noise" (S/N) oranlarının bir Taguchi uygulamasında, hedeflenen performans etrafındaki değişkenliği ölçmek için kullanılmasıdır (Phadke, 1989: 2).

Taguchi metodu dört adımda uygulanır (Erat, 2018: 22):

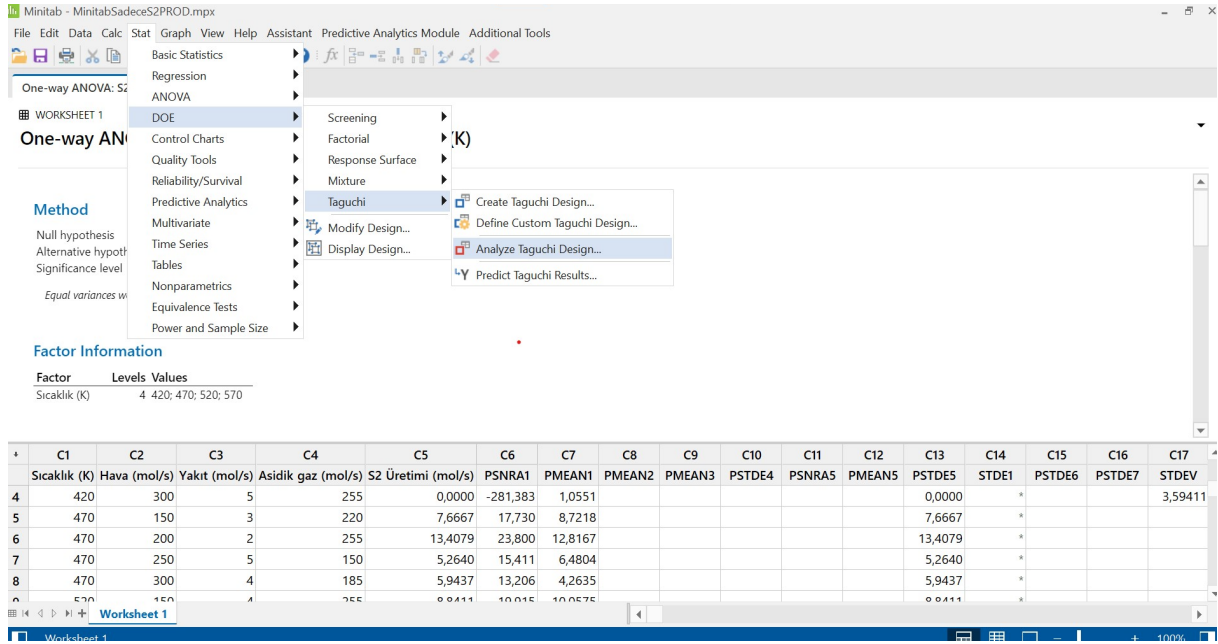
1. Kalite özellikleri ile tasarım parametrelerinin belirlenmesi: Bu aşamada kullanılacak parametreler ve bu parametrelerin alt ve üst limitleri belirlenir. Ayrıca kaç seviye ile çalışılacağına karar verilir.
2. Tasarım ve deney aşaması: Karar verilen parametre ve seviye sayısına göre ortogonal diziliş seçilir, önerilen kombinasyonlar ile deneyler yapılır.
3. Sonuçların analizi ve en iyi durumun tespiti: Deney sonuçları analiz edilir, S/N oranına göre en iyi koşullar seçilir.
4. En iyi şartların test edilmesi: Tespit edilen en iyi durum için yeniden deney yapılır ve sonuçlar doğrulanır.

Elde edilecek olan herhangi bir ürünün kalitesi, ölçümün niteliğine bakmaya gerek duyulmaksızın tek bir kriterle ya da birden çok kriterin bir kombinasyonu ile ölçüldüğünden, yapılan ölçüm üç karakteristiğinin (en büyük en iyi, en küçük en iyi, nominal değer daha iyi) birine ait olacaktır (Phadke, 1989: 20).

3.2.2.2. Minitab

Minitab, Pennsylvania Devlet Üniversitesi araştırmacıları tarafından 1972'de geliştirilen bir istatistiksel yazılımdır. Temel olarak Çalışma sayfaları, Grafik pencereleri ve Oturum penceresi gibi alt bileşenlerden oluşmaktadır. Başta Altı Sigma olmak üzere endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Minitab, 2022).

Minitab içerisinde bulunan deneysel dizayn matotları içerisinde Taguchi tasarım metodunu da barındırır. İstenilen seviye ve parametrelere uygun ortogonal diziliş önerir, buna göre yapılan deney sonuçlarını analiz etmeye ve en iyi sonucu seçmeye olanak sağlar. Minitab çalışma sayfası ekran görüntüsü Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.3. Minitab ekran görüntüsü örneği

3.3. Tek Amaçlı Doğrusal Olmayan Optimizasyon Problemi

3.3.1. Kısıtsız Tek Amaçlı Doğrusal Olmayan Optimizasyon Problemi

Yalnız kazan çıkışındaki elementel kükürdün maksimizasyonunu kapsayan tek amaçlı optimizasyon problemi öncelikle kısıtsız olarak fmincon, ga, particleswarm çözümleri ile Taguchi metodu kullanılarak çözülmüştür.

3.3.2. Problemin fmincon ile Çözümü ve Sonuçları

Bilindiği üzere fmincon yerel minimumlarda takılma eğilimindedir. Bu sebepten başlangıç değerleri rastgele atanacak şekilde çözücü 10 kez çalıştırılmıştır. Başlangıç değerleri rastgele komutuyla oluşturulmuştur.

Şekil 3.2’de fmincon ile yapılan optimizasyon çalışmasının ana dosyasında yer alan kodlar yer almaktadır. Burada GetS2Produced(x) dosyası amaç fonksiyonunu içermektedir; bu bir maksimizasyon çalışmasıdır, fmincon minimum aradığı için amaç fonksiyonu negatiftir. Ayrıca karar değişkenlerinin sınır aralıkları arasındaki fark birbirinden farklıdır; aynı bazda çalışabilmek için değişkenler [0 1] aralığında olacak şekilde normalize edilmiştir. Başlangıç tahminleri “rand” komutuyla rastgele atanmıştır.

```

clear all; close all; clc;
%
tic %TIMER
global Rescaled
%
% To find optimum Inlet Temperature(TF0), AirF, FuelGasF and AcidGasF
%with fmincon
%
%BOUNDS
      %K   %mol/s  %mol/s   %mol/s
      %TF0 %AirF   %FuelGasF %AcidGasF
lb = [ 430 150    2       150 ]; % Lower Bound
ub = [ 570 300    5       255 ]; % Upper Bound
%
% Rescaling (min-max normalization)
delta = ub - lb;
Rescaled = @(x)    x .* delta + lb;
%
% Initial guess
X0 = [rand rand rand rand];
%
LB    = zeros(1, 4);
UB    = ones(1, 4);
fun   = @(x) -GetS2Produced(x);
%
[Best, fval] = fmincon(fun,X0,[],[],[],[],LB,UB);
%
% Rescale results to visualize them
InCond =Rescaled(X0);
OptimumCond = Rescaled(Best);
%
% Plot Results
plotFurmols(Best);
plotWHBmols(Best);
toc %TIMER

```

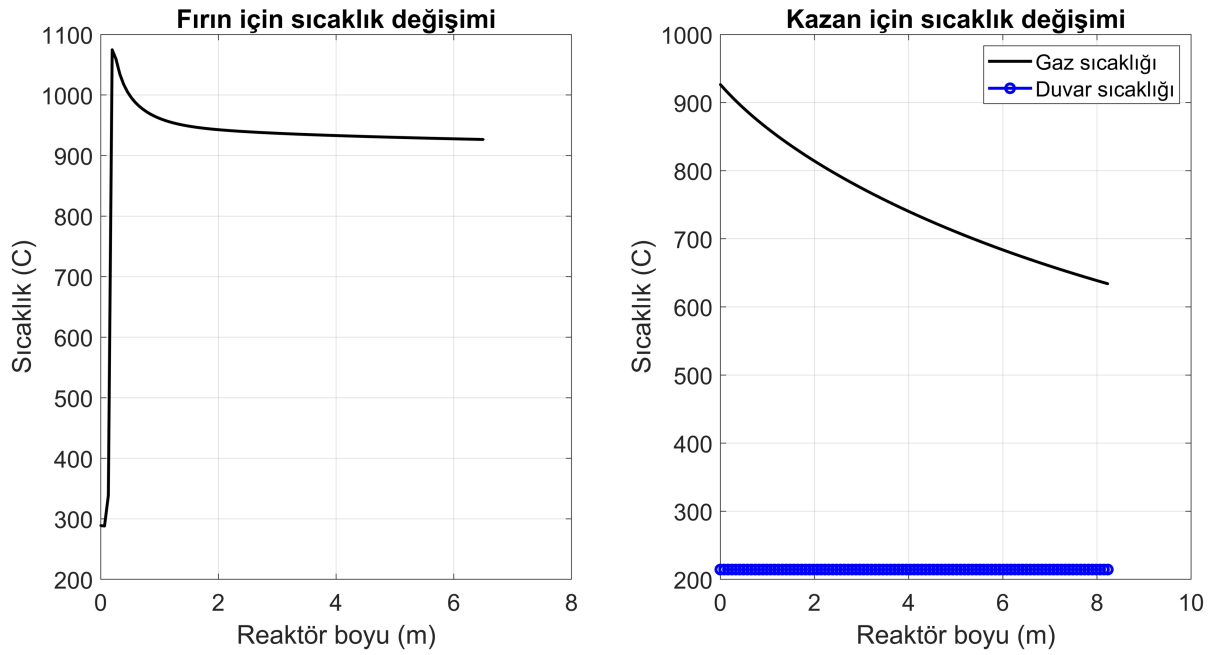
Şekil 3.4. fmincon çözücüsü MATLAB ana dosya (Main) kodları

Tablo 3.4’de fmincon çözücüsü ile elde edilen optimum koşullar ve amaç fonksiyonu değeri sunulmuştur. Amaç fonksiyonu değerleri arasında önemli bir fark bulunmaktadır. Bu fark, karar değişkenleri için bu çalışmada verilen geniş aralıklarda iken yerel optimumlarda takıldığını göstermektedir.

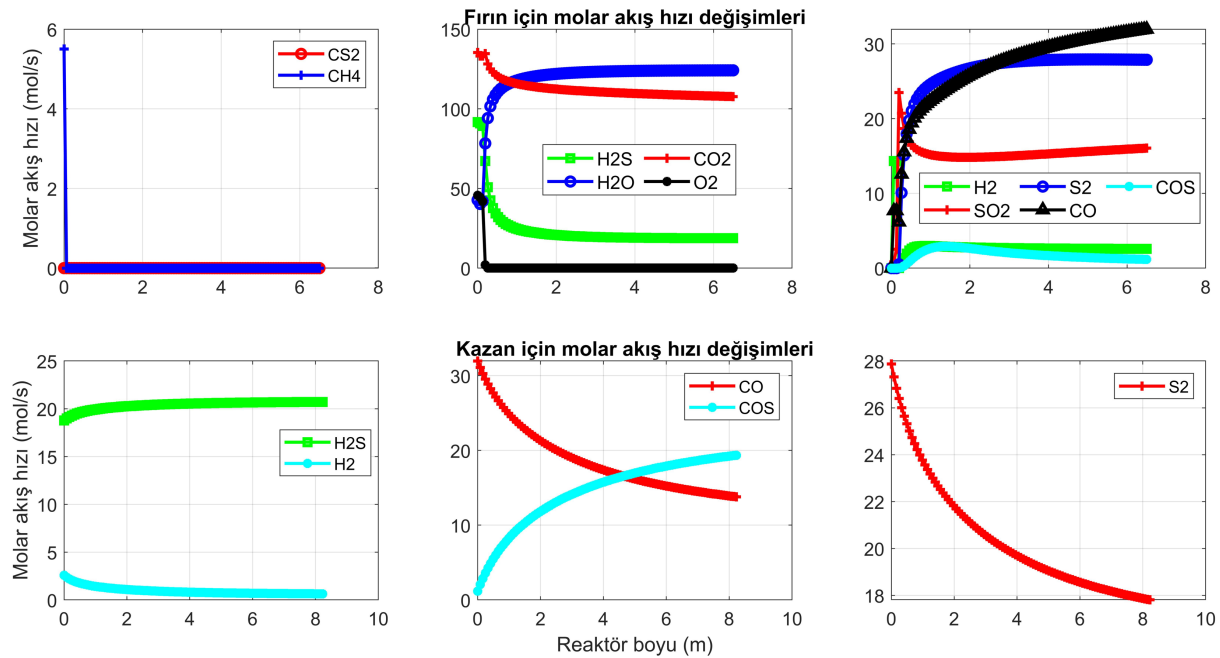
Tablo 3.2. fmincon çözücüsü ile elde edilen optimum koşullar ve amaç fonksiyonu değeri

Çalışma No	Fırın giriş sıcaklığı (K)	Hava molar akış hızı (mol/s)	Yakıt molar akış hızı (mol/s)	Asidik gaz molar akış hızı (mol/s)	Üretilen S ₂ miktarı (mol/s)	Kızma noktası (m)	Hesaplama süresi (s)
1	569.3410	226.2244	3.2939	234.9220	14.9238	0.195	10.30
2	513.4177	150.7186	2.0220	152.6256	10.6794	1.105	25.38
3	569.6906	172.8616	3.8917	197.0611	12.9484	0.325	19.38
4	509.3351	211.2668	4.7039	246.1668	14.4671	0.845	37.28
5	538.0636	299.3337	2.0080	248.7277	11.9972	0.260	14.69
6	492.7615	247.1656	4.9662	253.0005	16.0409	1.040	24.11
7	469.6173	157.9021	2.6311	150.3512	10.8688	3.445	16.63
8	488.9283	166.2075	3.0193	150.4245	10.4846	2.015	13.99
9	561.9914	234.3028	3.5907	254.5225	16.1453	0.195	34.92
10	555.7705	201.5471	4.1499	233.6872	14.6237	0.325	13.92

Bu deneme seti için, kükürt üretiminin en yüksek olduğu 16.1453 mol/s maksimum değer olarak belirlenmiştir. Ancak bu değer global optimum olup olmadığı bilinmemektedir. Bu değer elde edildiği çalışmanın simülasyon sonuçları Grafik 3.1 ve 3.2’de verilmiştir.



Grafik 3.1. fmincon ile elde edilen optimum koşullarda fırın ve kazan içindeki sıcaklık değişimleri



Grafik 3.2. fmincon ile bulunan optimum koşullarda fırın ve kazan boyunca derişimlerdeki değişimler

Optimizasyonda hesaplanan optimum koşullarda asidik gaz beklenen davranışları göstermektedir. Metan ve oksijen 0.195 metrede tükenmiş ve sıcaklık yaklaşık 1100°C'ye ulaşmış, böylelikle istenen reaksiyonlar gerçekleşerek hidrojen sülfürün bir kısmı bozunmuştur. Endüstriyel verilere göre (Grafik 5.1) kızma noktası girişe daha yakındır, bu da reaksiyonların daha erken oluşmaya başlamasına imkan verir. Kazan çıkış sıcaklığı yalnızca 10°C artmıştır. Endüstriyel verilerle kıyaslandığında göze çarpan bir diğer fark, kazan çıkışındaki kükürt miktarı artsa da, katalitik reaktöre gönderilecek gaz karışımı içinde daha fazla reaksiyona girmeden kalan hidrojen sülfür bulunmasıdır.

fmincon çözücüsü çok hızlı cevap vermekte olup büyük bir avantaj taşımaktadır; ancak yapılan çalışmaların bazılarında yerel optimumlarda takılmaktadır. Bu sebepten, karar değişkenlerinin sınır değerleri darken iyi bir seçenektir, fakat arama uzayı büyüdükçe global optimuma ulaşması güçleşmektedir.

3.3.2.1. Problemin ga ile Çözümü ve Sonuçları

Şekil 3.3'te genetik algoritma çözücüsü ile yapılan optimizasyon çalışmasının ana dosyasında yer alan kodlar yer almaktadır. Görüldüğü gibi genetik algoritmanın başlangıç tahminine ihtiyacı yoktur; genetik algoritma aramaya tek bir noktadan değil, rastgele bir noktalar kümesinden başlar böylece fmincon gibi yerelde sıkışıp kalmaz ve global optimuma ulaşabilir. Yalnız nvars terimiyle verilen karar değişkeni sayısına ihtiyaç duyar. Bu çalışmada da değişkenler [0 1] aralığında olacak şekilde normalize edilmiştir.

```

clear all; close all; clc;
%
tic %TIMER
global Rescaled
%
% To find optimum Inlet Temperature(TF0), AirF, FuelGasF and AcidGasF
% with GA
%BOUNDS
      %K   %mol/s  %mol/s   %mol/s
      %TF0 %AirF   %FuelGasF %AcidGasF
lb = [ 430  150    2       150 ]; % Lower Bound
ub = [ 570  300    5       255 ]; % Upper Bound
%
% Rescaling (min-max normalization)
delta = ub - lb;
Rescaled = @(x) x .* delta + lb;
%
LB      = zeros(1, 4);
UB      = ones(1, 4);
fun     = @(x) -Gets2Produced(x);
nvars   = 4;
%
[Best, fval] = ga(fun,nvars,[],[],[],[],LB,UB);
%
% Rescale results to visualize them
OptimumCond = Rescaled(Best);
S2Prod = -fval;
%
% Plot Results
plotFurmols(Best);|
plotWHBmols(Best);
save noncso4ga.mat Best fval S2Prod
%
toc %TIMER

```

Şekil 3.5. ga çözücüsü MATLAB ana dosya (Main) kodları

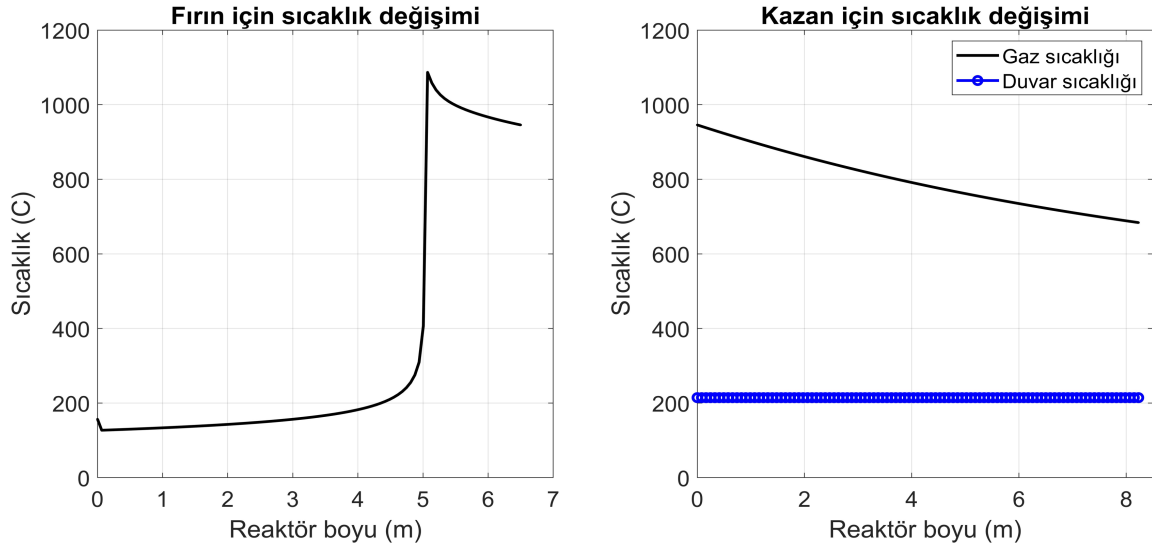
Genetik algoritma ile yapılan çalışmada elde edilen optimum değerler Tablo 3.5’de sunulmaktadır. Sıcaklık hariç karar değişkenlerinin hepsi üst sınırdadır veya üst sınıra yakındır.

Tablo 3.3. ga çözücüsü ile elde edilen optimum koşullar ve amaç fonksiyonu değeri

Fırın giriş sıcaklığı (K)	430.0606
Hava molar akış hızı (mol/s)	295.5517
Yakıt molar akış hızı (mol/s)	5.0000 *
Asidik gaz molar akış hızı (mol/s)	254.9997
Üretilen S ₂ miktarı (mol/s)	17.0787
Kızma noktası (m)	5.07
Hesaplama süresi (s)	885.17

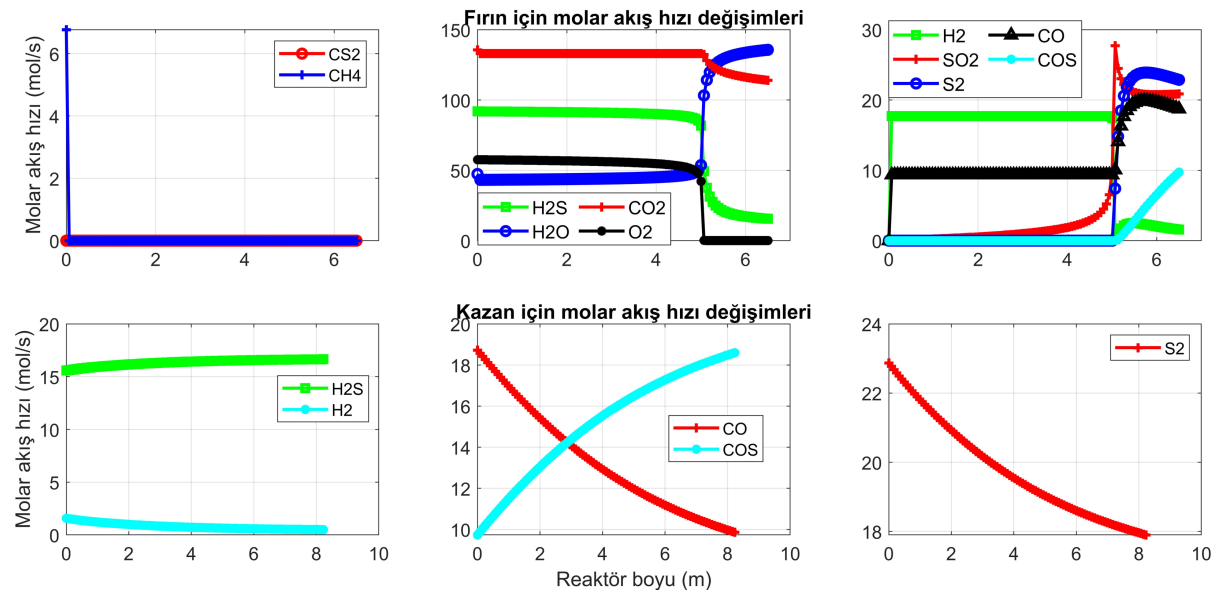
* Karar değişkeni sınır değerindedir.

Grafik 3.3 ve 3.4'te ga çözücüsüne bulunan optimum koşullar için simülasyon sonuçları görülmektedir. Sıcaklık istenildiği gibi fırın içerisinde 1000°C'nin üzerine çıkmıştır; ancak matematiksel olarak mümkün görünse de fiziksel açıdan kızma noktasının birinci metreden daha ileri bir noktada olması pek olası değildir.



Grafik 3.3. Genetik algoritma ile elde edilen optimum koşullarda fırın ve kazan içindeki sıcaklık değişimleri

Kızma noktasıyla beraber fırındaki tüm derişimlerde meydana gelen gecikme, Grafik 3.4'te görülmektedir. Kazan çıkışındaki kükürt miktarı 17.0187 mol/s olmakla birlikte endüstriyel veriye göre %26 gibi büyük artış göstermiştir; ancak gecikmenin giderilebilmesi için bir modifikasyona ihtiyaç duyulmaktadır.



Grafik 3.4. Genetik algoritma ile elde edilen optimum koşullarda fırın ve kazan içindeki derişimlerdeki değişimler

3.3.2.2. Problemin particleswarm ile Çözümü ve Sonuçları

Şekil 3.4'te PSO çözücüsü ile yapılan optimizasyon çalışmasının ana dosyasında yer alan kodlar yer almaktadır. particleswarm da genetik algoritma gibi başlangıç tahminine ihtiyaç duymayan, karar değişkeni sayısı bilgisinin verilmesi gereken, GA'dan farklı olarak arama yönteminden dolayı daha hızlı sonuç veren bir çözücüdür. Değişkenler yine [0 1] aralığında olacak şekilde normalize edilmiştir.

```
clear all; close all; clc;
%
tic %TIMER
global Rescaled
%
% To find optimum Inlet Temperature(TF0), AirF, FuelGasF and AcidGasF
% with PSO
%BOUNDS
      %K      %mol/s %mol/s      %mol/s
%430      %TF0 %AirF      %FuelGasF %AcidGasF
lb = [ 430  150    2          150 ]; % Lower Bound
ub = [ 570  300    5          255 ]; % Upper Bound
%
% Rescaling (min-max normalization)
delta = ub - lb;
Rescaled = @(x)    x .* delta + lb;
%
LB      = zeros(1, 4);
UB      = ones(1, 4);
fun     = @(x) -GetS2Produced(x);
nvars   = 4;
%
[Best, fval] = particleswarm(fun,nvars,LB,UB);
%
OptimumCond = Rescaled(Best);
S2Prod = -fval;
%
% Plot Results
plotFurmols(Best);
plotWHBmols(Best);
%
toc %TIMER
```

Şekil 3.6. PSO çözücüsü MATLAB ana dosya (Main) kodları

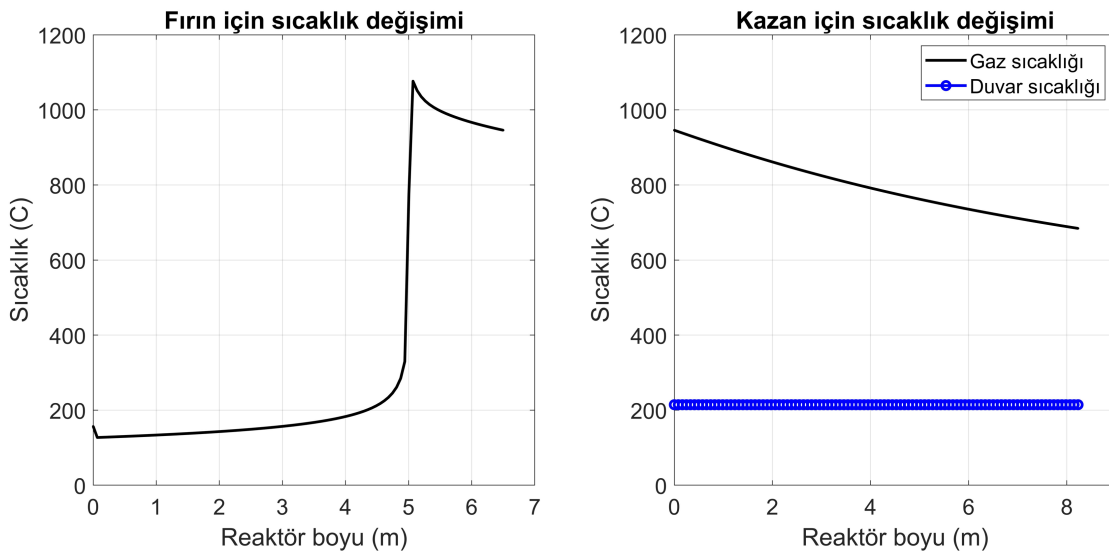
PSO ile yapılan çalışmada elde edilen optimum değerler Tablo 3.6'da sunulmaktadır. Sıcaklık alt sınıra, yakıt ve asidik gaz miktarı üst sınıra eşittir.

Tablo 3.4. particleswarm çözücüsü ile elde edilen optimum koşullar ve amaç fonksiyonu değeri

Fırın giriş sıcaklığı (K)	430.0000*
Hava molar akış hızı (mol/s)	295.2657
Yakıt molar akış hızı (mol/s)	5.0000 *
Asidik gaz molar akış hızı (mol/s)	255.0000*
Üretilen S ₂ miktarı (mol/s)	17.0823
Kızma noktası (m)	5.07
Hesaplama süresi (s)	173.40

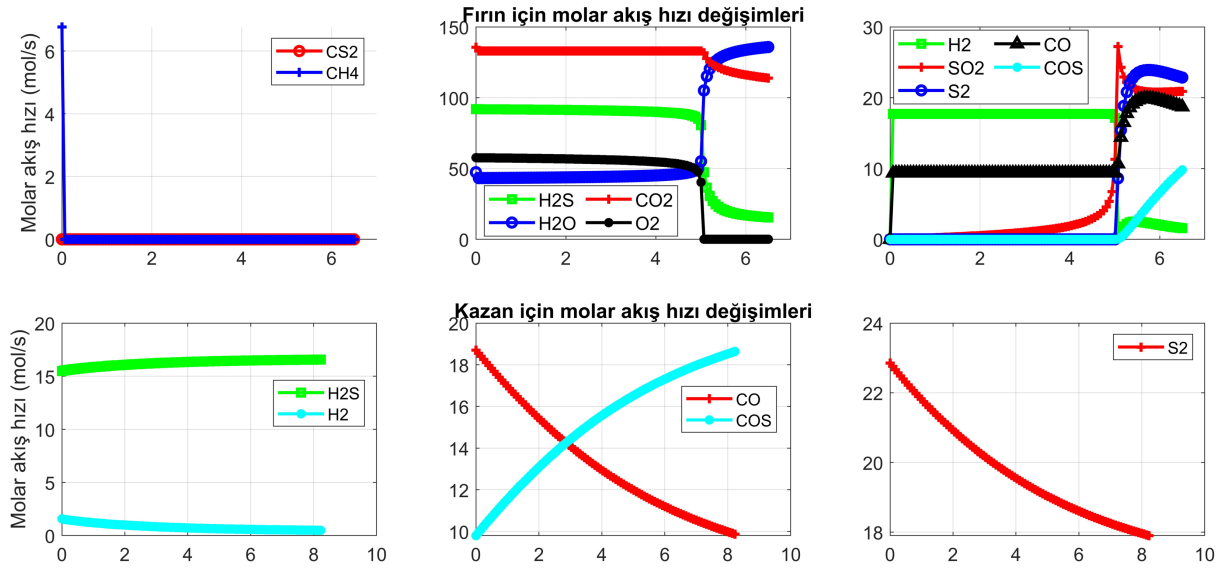
* Karar değişkeni sınır değerdedir

Grafik 3.5 ve 3.6'da PSO çözücüsüne bulunan optimum koşullar için simülasyon sonuçları görülmektedir. Genetik algoritma sonuçlarına benzer şekilde sıcaklık fırın içerisinde 1000°C'nin üzerine çıkmıştır; kızma noktasında yine ihmal edilemeyecek düzeyde bir gecikme mevcuttur.



Grafik 3.5. PSO ile elde edilen optimum koşullarda fırın ve kazan içindeki sıcaklık değişimleri

Kızma noktasıyla beraber fırındaki tüm derişimlerde meydana gelen gecikme, Grafik 3.6'da görülmektedir. Kazan çıkışındaki kükürt miktarı genetik algoritmadan %0.37 farkla 17.0823 mol/s olarak bulunmuştur. Algoritmaların arasındaki bu ihmal edilebilir fark, global optimuma ulaşıldığını göstermektedir. Ancak kızma noktasındaki gecikmeden dolayı müdahale probleme müdahale edilmesi gerekmektedir.



Grafik 3.6. PSO ile elde edilen optimum koşullarda fırın ve kazan içindeki derişimlerdeki değişimler

3.3.2.3. Problemin Taguchi Yöntemi ile Çözümü ve Sonuçları

Bu çalışma bir maksimizasyon problemi olduğundan, en büyük en iyi (larger is better) karakteristiği seçilmiştir. Seçilen seviyeler sıcaklık için 420/470/520/570 K, hava besleme hızı için 150/200/250/300 mol/s, yakıt besleme hızı için 2/3/4/5 mol/s, asidik gaz besleme hızı için 150/185/220/255 mol/s'dir. Belirlenen parametre ve seviyeler Tablo 3.7'te verilmiştir. Parametreler ve seviyeler belirlendikten sonra Taguchi metodu ile en uygun ortogonal dizin seçilmiştir. 4 parametre ve 4 seviye için Taguchi ortogonal dizinden L16 dizini seçilmiştir. L16 ortogonal dizini Tablo 3.8'te sunulmuştur.

Tablo 3.5. Taguchi denemelerinde kullanılan parametre ve seviyeler

Parametre/Seviye	1	2	3	4
A: Sıcaklık (K)	420	470	520	570
B: Hava (mol/s)	150	200	250	300
C: Yakıt (mol/s)	2	3	4	5
D: Asidik gaz (mol/s)	150	185	220	255

Tablo 3.6. 4 parametre ve 4 seviye için L16 ortogonal dizini

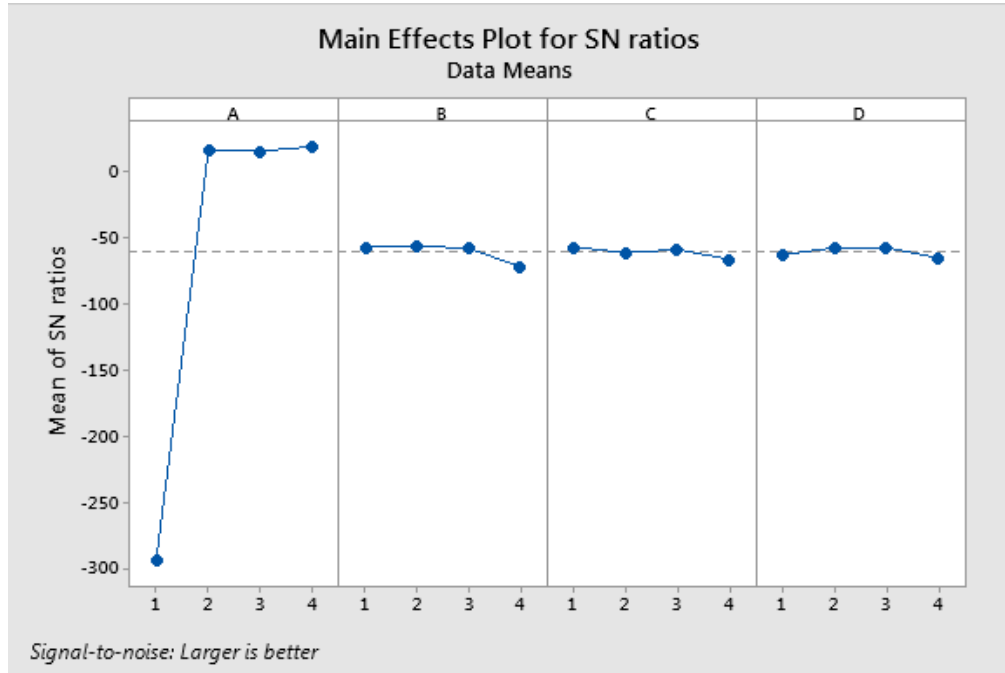
Sıra/Parametre	A	B	C	D
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	1	4	4	4
5	2	1	2	3
6	2	2	1	4
7	2	3	4	1
8	2	4	3	2
9	3	1	3	4
10	3	2	4	3
11	3	3	1	2
12	3	4	2	1
13	4	1	4	2
14	4	2	3	1
15	4	3	2	4
16	4	4	1	3

Tabloda belirtildiği gibi farklı parametre ve seviyelerle 16 deney, diğer bir deyişle simülasyon çalışması yapılmıştır. Deney sonuçlarında elde edilen kükürt miktarları programa cevap olarak girilmiştir. Bu değerler ile Minitab programı kullanılarak S/N oranları ve grafiği elde edilmiş; en yüksek noktalar alınarak sisteme değer tahmini yaptırılmıştır.



Grafik 3.7. Taguchi için ortalamalar grafiği

Grafik 3.8’de her bir parametre için S/N oranlarının en büyük olduğu seviye kombinasyonunun 4 2 1 3 olduğu yani sıcaklık için 570 K, hava besleme hızı için 200 mol/s, yakıt besleme hızı için 2 mol/s, asidik gaz besleme hızı için 220 mol/s’dir.



Grafik 3.8 Taguchi için S/N oranları grafiği

Bu seviyeler için programa tahmin yaptırıldığında S/N oranı 31.2336 ve Mean (Ortalama) 13.1842 mol/s değerleri ile standart sapma 5.075 olarak bulunmaktadır. Bu durumda simülasyon sonucunun 8.1092-18.2592 mol/s aralığında olması beklenir. Belirlenen kombinasyon ile simülasyon çalıştırıldığında 16.4755 mol/s değeri elde edilmiştir. Bu da belirlenen aralık için de kaldığından Taguchi önerisi doğrulanmış olur.

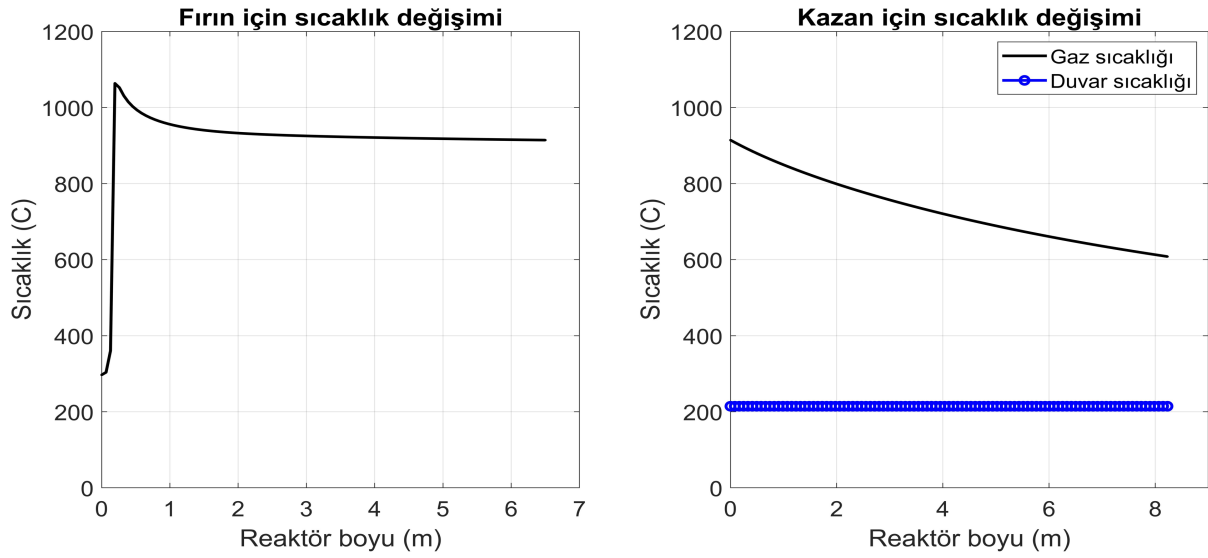
Varyans analizinde yer alan F değeri, hangi parametrenin sonuç üzerinde daha etkili olduğunun bir ölçüsüdür.

Tablo 3.7. Varyans analizi

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Regression	4	252.642	63.160	5.19	0.013
A	1	169.568	169.568	13.94	0.003
B	1	24.941	24.941	2.05	0.180
C	1	2.772	2.772	0.23	0.642
D	1	55.360	55.360	4.55	0.056
Error	11	133.805	12.164		
Total	15	386.446			

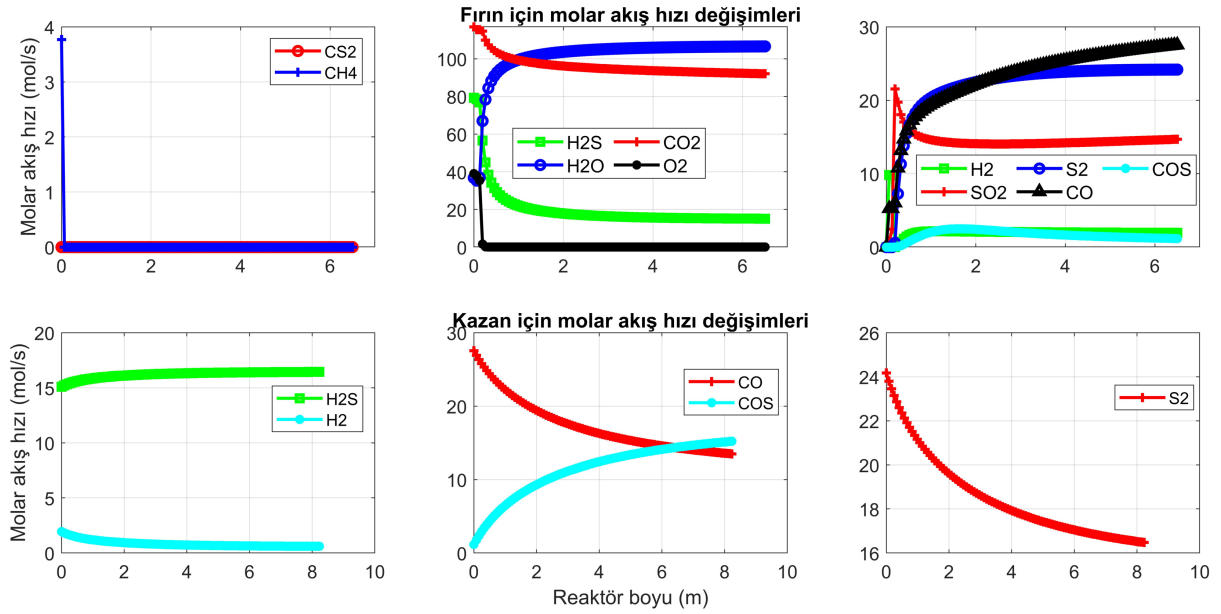
Tablo 3.9’de besleme sıcaklığının en büyük etkiye sahip olduğu görülmektedir. Diğer parametreler ise etki sırasına göre asidik gaz besleme hızı, hava besleme hızı ve son olarak yakıt besleme hızıdır.

Grafik 3.9’de Taguchi yöntemi ile bulunan koşullar için sıcaklık değişimleri verilmiştir. Fırındaki kızma noktası 0.195 m olmakla birlikte, sıcaklık 1100°C’ye yaklaşmıştır. Ayrıca kazan çıkış sıcaklığı da literatür verileriyle örtüşmektedir.



Grafik 3.9. Taguchi yöntemi ile elde edilen optimum koşullarda fırın ve kazan içindeki sıcaklık değişimleri

Grafik 3.10’da Taguchi yöntemi ile bulunan koşullar için derişimlerdeki değişimler verilmiştir. Grafik 2.12 ve 2.13 ile karşılaştırıldığında kızma noktası öne çekilmiş, kazan çıkışındaki kükürt miktarı artmış ancak istenmeyen bir şekilde kazan çıkışındaki hidrojen sülfür miktarında da artış gözlemlenmiştir.



Grafik 3.10. Taguchi yöntemi ile elde edilen optimum koşullarda fırın ve kazan içindeki derişim değışimleri

3.3.3. Kısıtlı Tek Amaçlı Doğrusal Olmayan Optimizasyon Problemi ve Sonuçları

Bilindiği üzere, termal basamakta işlem görmüş olan gaz karışımı, kazanda soğutulduktan sonra, katalitik kısma gönderilmektedir. Burada termal basamakta reaksiyona girmeden kalan H_2S , SO_2 ile reaksiyona girmekte ve giderim devam etmektedir. F_{H_2S} ve F_{SO_2} sırasıyla hidrojen sülfür ve kükürt dioksitin molar akış hızları olmak üzere, problem kısıtı şöyle verilmiştir:

$$\frac{F_{H_2S}}{F_{SO_2}} \approx 2 \rightarrow 1.9 \leq \frac{F_{H_2S}}{F_{SO_2}} \leq 2.1$$

Reaksiyon stokiyometrisi uyarınca, hidrojen sülfürün kükürt dioksite oranı 2'ye ne kadar yakınsa, katalitik basamaktaki dönüşüm o kadar yüksek olur. Bu sebepten bu oranın 1.9 ila 2.1 arasında olması, tek amaçlı optimizasyon problemine bir kısıt olarak uygulanmıştır.

3.3.3.1. Problemin ga ile Çözümü ve Sonuçları

Kısıtlı optimizasyon problemi, genetik algoritma kullanılarak çözülmüştür. Kullanılan çözücülerden particleswarm, kısıt uygulamaya izin vermemektedir. Taguchi methodu da kısıt eklemek için uygun değildir. fmincon içerisine kısıt eklenebilir; ancak Bölüm 3.3.1'de yerel

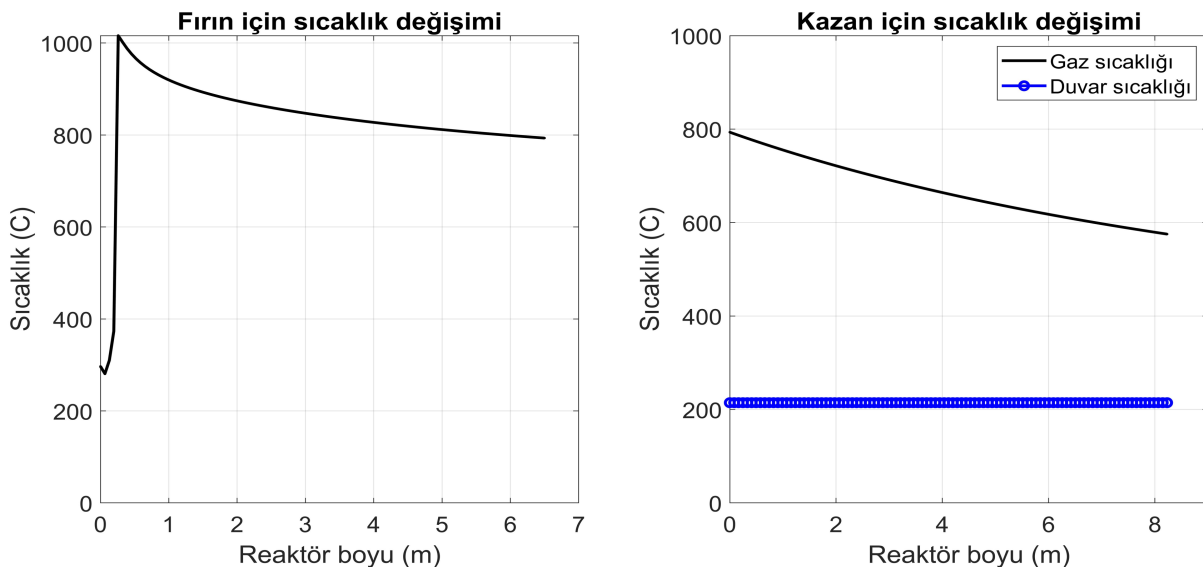
optimumlarda takıldığı görülmüş, o yüzden çalışmanın devamında fmincon kullanımını tercih edilmemiştir.

Şekil 3.5'te hidrojen sülfür molar akış hızının kükürt dioksit molar akış hızına oranının 1.9 ile 2.1 arasında tutulması için eklenen kodlar verilmiştir. Lineer olmayan kısıt fonksiyonları hem eşitlik hem eşitsizlikleri barındırır, bu sebepten eşitlik var olmadığından ceq=[] bilgisi kodlara eklenmiştir.

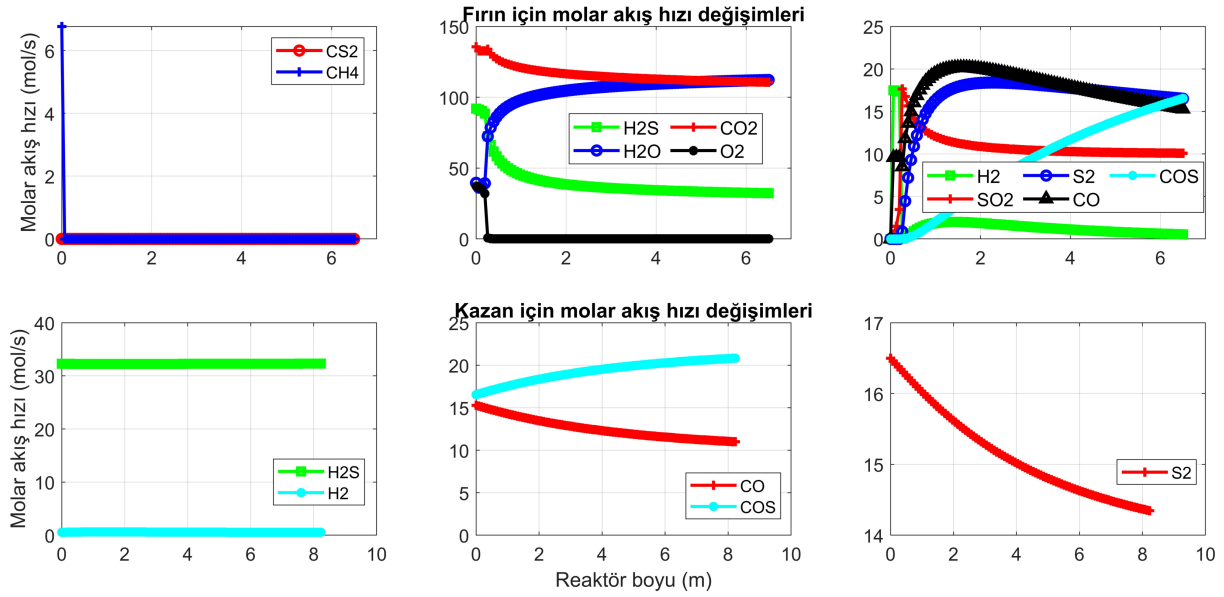
```
%SIMPLE_CONSTRAINT Nonlinear inequality constraints.  
  
function [c, ceq] = simple_constraint(Best)  
  
[~,xw,~] = transferPlot(Best);  
  
% 1.9<=FH2S/FSO2<=2.1  
  
c(:,1) = 1.9 - (xw(end, 3) / xw(end, 4));  
c(:,2) = (xw(end, 3) / xw(end, 4)) - 2.1;  
ceq = [];  
  
end
```

Şekil 3.7. Kısıt kodlarının MATLAB dosyasına eklenmesi

Grafik 3.11'de kısıtlı problem için sıcaklık değişimleri verilmiştir. Burada gözlemlendiği üzere pik noktasındaki sıcaklık %5 düşmüştür, ancak buna rağmen 1000°C'nin üzerinde olup kızma noktası girişe doğru kaymıştır. Böylelikle kısıtın eklenmesi, kızma noktasında gecikme problemini de çözmüştür. Aynı zamanda, kazan çıkış sıcaklığında da çok belirgin olmamakla birlikte endüstriyel değerlere göre düşüş gözlemlenmiştir.



Grafik 3.11. Kısıtlı problemin ga ile çözümü ile bulunan optimum koşullarda fırın ve kazan için sıcaklık değişimleri



Grafik 3.12. Kısıtlı problemin ga ile çözümü ile bulunan optimum koşullarda fırın ve kazan için derişim değışimleri

Grafik 3.16’da yine kızma noktasının öne kaymasıyla reaksiyonların erkenden oluşmaya başladığı görülmektedir. Burada kazan çıkışındaki hidrojen sülfürün belirgin oranda arttığı görülmektedir. Ancak bu normaldir; kısıtın uygulanabilmesi için gerekli olup, katalitik basamakta yüksek verimle giderilecektir. Buna rağmen Tablo 3.10’da görüldüğü gibi kazan çıkışındaki kükürt miktarı 14.3359 elde edilmiş olup endüstriyel verilere göre %12.4’lük bir artış olduğu belirlenmiştir.

Tablo 3.8. Kısıtlı optimizasyon problemi için ga çözücüsü ile elde edilen optimum koşullar ve amaç fonksiyonu değeri

Fırın giriş sıcaklığı (K)	569.9997
Hava molar akış hızı (mol/s)	196.0000
Yakıt molar akış hızı (mol/s)	4.9999
Asidik gaz molar akış hızı (mol/s)	254.7070
Üretilen S ₂ miktarı (mol/s)	14.3359
Kızma noktası (m)	0.26
Hesaplama süresi (s)	1290.66

3.3.4. Tek Amaçlı Doğrusal Olmayan Optimizasyon Sonuçlarının Karşılaştırılması

Her üç çözücü ile Taguchi yöntemini sonuçlarının birbirleriyle, kısıtlı problem sonuçlarıyla ve endüstriyel verilerle karşılaştırılması Tablo 3.11’de verilmiştir.

Tablo 3.9. Tek Amaçlı Doğrusal Olmayan Optimizasyon Sonuçlarının Karşılaştırılması

Yöntem	Fırın giriş sıcaklığı (K)	Hava molar akış hızı (mol/s)	Yakıt molar akış hızı (mol/s)	Asidik gaz molar akış hızı (mol/s)	Üretilen S ₂ miktarı (mol/s)	Kızma noktası (m)	Hesaplama süresi (s)	Kükürt miktarında %artış
Endüstriyel data	513.00	181.50	3.24	171.11	12.5533	0.975	3.83	-
fmincon	561.9914	234.3028	3.5907	254.5225	16.1453	0.195	34.92	28.6
particle swarm	430.0000	295.2657	5.0000	255.0000	17.0823	5.07	173.40	36.1
Taguchi	570	200	2	220	16.5533	0.195	-	31.9
ga	430.0606	295.5517	5.0000	254.9997	17.0787	5.07	885.17	36.0
ga (kısıtlı)	569.9997	196.0000	4.9999	254.7070	14.3359	0.26	1290.66	14.2

Kükürt miktarındaki artış yüzde değişim formülü $\left[\frac{(V_{gözlenen} - V_{reel})}{V_{reel}} * 100 \right]$ kullanılarak hesaplanmıştır. Genel olarak söylenebilir ki, tüm yöntemler kazan çıkışındaki elementel kükürt miktarında artış sağlamıştır. Ancak her ne kadar en iyi sonucu vermiş oldukları görülüyor olsa da, kısıtsız problemin GA ve PSO ile çözümü reaksiyonların başladığı yer olan kızma noktasında önemli ölçüde gecikmeye neden olmuşlardır. Bu yüzden çözüm yöntemi olarak kullanılmaları doğru olmayacaktır. Diğer yandan, fmincon ve Taguchi metodları ile maksimize edilen kükürt miktarında sırasıyla %28.6 ve %31.9 oranlarında artış gözlemlenmektedir. Ayrıca kızma noktası her iki yöntem için de 1 m’den 0.196 m’ye inmiştir.

Probleme başka bir sağlıklı yaklaşım genetik algoritma çözümüne kısıt eklenmesi olmuştur. Bu sayede hem kızma noktası istenilen aralığa inmiş, hem de güvenilir global çözüm elde edilmiş, aynı zamanda nihai amaç olan kükürt üretimi de %14.2 artmıştır.

3.4. Çok Amaçlı Doğrusal Olmayan Optimizasyon Problemi

3.4.1. İki Amaçlı Optimizasyon Problemi ve Sonuçları

Reaksiyon fırınına yüksek sıcaklıkta terk eden gaz karışımı, katalitik reaktörlere gönderilmeden önce katalizörlere verilecek zararın önlenmesi amacıyla atık ısı kazanında soğutulmaktadır. Sıcaklık farkı çok büyük olduğundan, önemli miktarda yüksek basınçlı buhar üretilmektedir. Bu buharın miktarındaki artış, enerji giderlerinde düşüş sağlayacağından, buhar miktarının maksimize edilmesi optimizasyon problemine ikinci bir amaç olarak eklenmiştir.

Bu problemin çözülebilmesi için global optimum bulabilecek, kısıtlı ve kısıtsız çalışabilecek, aynı zamanda birden fazla amaç fonksiyonu ile çalışabilecek bir çözücüye ihtiyaç vardır. Optimizasyon çalışmalarının yapıldığı MATLAB ortamında bu şartları sağlayan çözücü, genetik algoritma çözücüsü olan gamultiobj olarak belirlenmiştir.

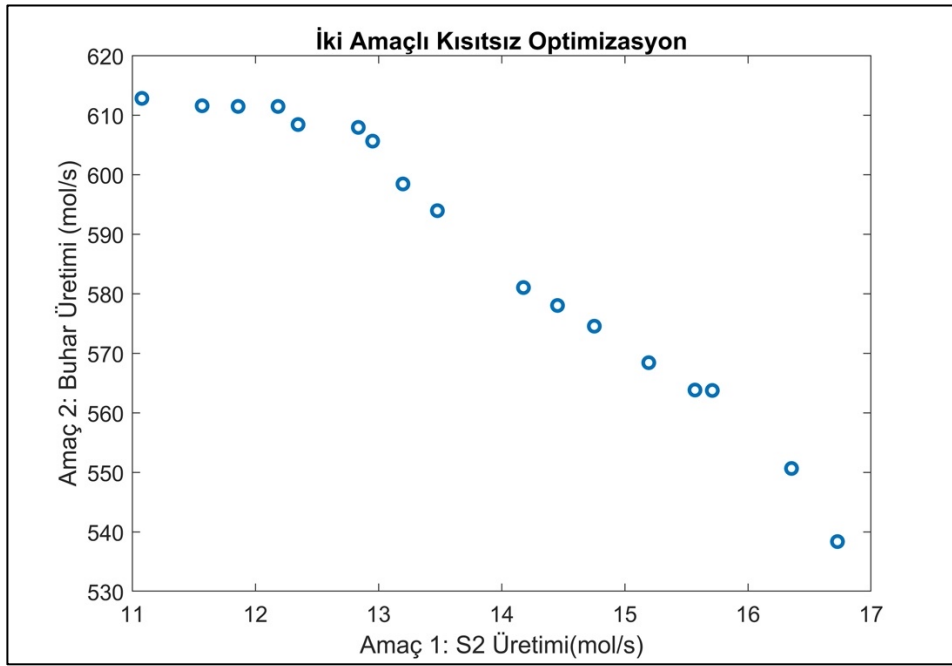
```
clear all; close all; clc;
%
tic %TIMER
global Rescaled
%
% To find optimum Inlet Temperature(TF0), AirF, FuelGasF and AcidGasF
% with gamultiobj
%BOUNDS
      %K   %mol/s  %mol/s   %mol/s
      %TF0 %AirF  %FuelGasF %AcidGasF
lb = [ 480 150    2        150 ]; % Lower Bound
ub = [ 570 300    5        255 ]; % Upper Bound
%
% Rescaling (min-max normalization)
delta = ub - lb;
%
Rescaled = @(x)    x .* delta + lb;
%
% Solve optimization problem with gamultiobj
%
LB       = zeros(1, 4);
UB       = ones(1, 4);
fun      = @(x) GetS2Produced(x);
nvars    = 4;
%
options = gaoptimset('Display', 'iter','PlotFcns', @gaplotpareto);
[Best, fval] = gamultiobj(fun,nvars,[],[],[],[],LB,UB,options);
%
toc %TIMER
```

Şekil 3.8. gamultiobj çözücüsü için MATLAB ana dosya (Main) kodları

Belirtildiği gibi GA tabanlı olan bu çözücü için başlangıç tahminine ihtiyaç duyulmamaktadır. Amaç fonksiyonu dosyası içerisine tüm amaç fonksiyonları eklenerek ana dosya tarafından çağrılarak hesaplama yaptırılır.

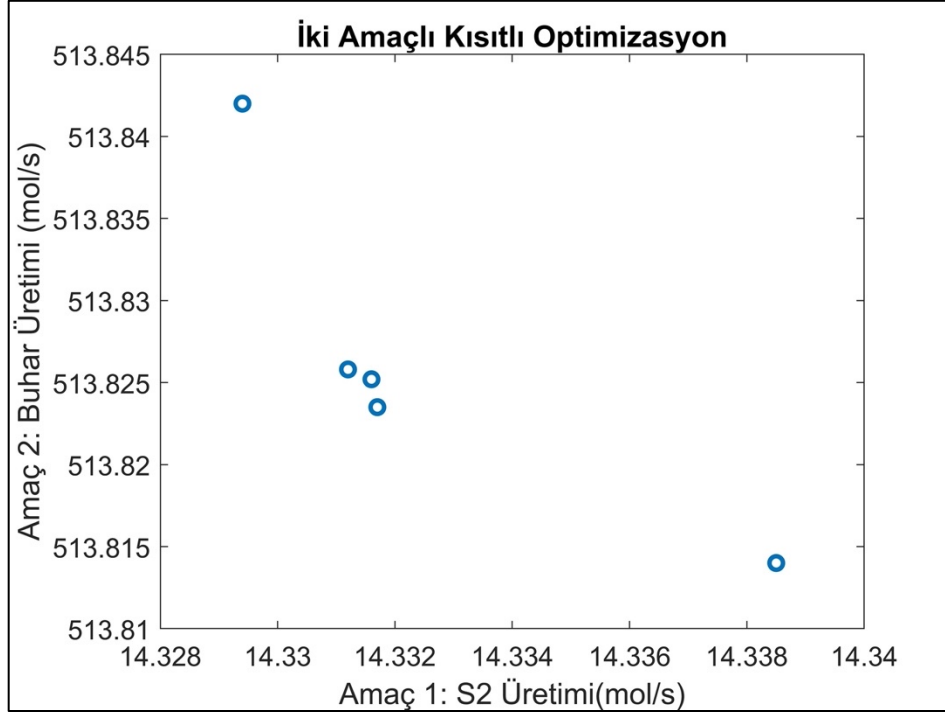
Grafik 3.13'de kısıtsız problem için Pareto çözümü verilmiştir. Buna göre kazan çıkışında kükürt miktarı 11.1-16.7 mol/s ve kazanda üretilen buhar miktarı 538-612 mol/s aralığındadır. Bu değerler, endüstriyel veriler olan 12.5522 mol/s kükürt üretimi ile 373.6898

mol/s buhar üretiminden her koşulda daha yüksektir. Birincil amaç olan kükürt üretiminin maksimum olduğu nokta seçildiğinde kükürt ve buhar üretimi miktarlarında sırasıyla %33 ve %44 artış olduğu görülmektedir. Pareto çözümü üzerinde ne yönde seçim yapılacağı işletme tarafından karar verilmesi gereken bir konudur. İşletmenin o anki ihtiyaçlarına, besleme koşullarına ve proses birimlerine bağlı olarak işletmenin lehine karar verilmelidir. Örneğin, kükürt geri dönüşüm tesisindeki katalitik reaktör sayısı fazlaysa, hidrojen sülfürün kükürt dioksite oranı dikkate alınmayabilir, aynı zamanda enerji maliyetlerini düşürmek için buhar üretimini maksimize edecek şekilde seçim yapılabilir.



Grafik 3.13. Kısıtsız çok amaçlı optimizasyon problemi için Pareto çözümü

Grafik 3.14, çok amaçlı optimizasyon probleminin H_2S/SO_2 oranı kısıtı eklendiğinde elde edilen Pareto çözümünü vermektedir. Grafik incelendiğinde, bu az sayıdaki noktanın aslında ihmal edilebilir düzeyde çok kısıtlı bir aralıkta yer aldığı görülmektedir. Bu sonuç, H_2S/SO_2 oranını 2'ye yakın tutarken kükürt ve buhar miktarının maksimum olabileceği tek değer var anlamına gelmektedir. Problemi bu şekilde daraltmak, sonuçlarda da kısıtlılığa sebep olmuştur. Bu haliyle endüstriyel verilere göre kükürt üretiminde %14.1, buhar üretiminde %37.5 iyileşme sağlanmıştır.



Grafik 3.14. Kısıtlı çok amaçlı optimizasyon problemi için Pareto çözümü

3.4.2. Üç Amaçlı Optimizasyon Problemi ve Sonuçları

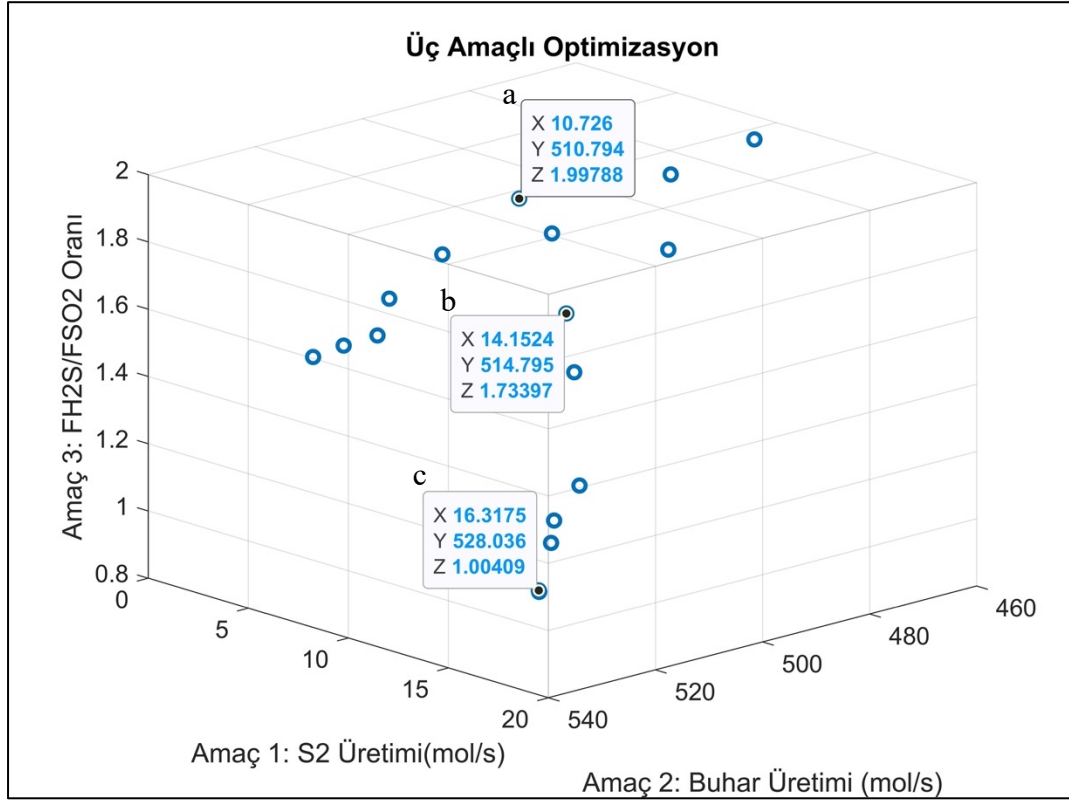
Bu bölümde, $R = F_{H_2S} / F_{SO_2}$ oranının değişiminin asıl amaçlar olan kükürt ve buhar üretimleri üzerine etkisinin görülebilmesi için, bu kısıt bir amaç olarak ele alınıp amaç fonksiyonu dosyasına eklenmiştir. Kısıtın amaç fonksiyonu olarak matematiksel ifade şöyle verilebilir:

$$\min. \left(\frac{F_{H_2S}}{F_{SO_2}} - 2 \right)^2$$

Burada F_{H_2S} ve F_{SO_2} sırasıyla hidrojen sülfür ve kükürt dioksitin molar akış hızlarını ifade etmektedir.

Grafik 4.3'te her üç amacın birbirini nasıl etkilediği görülmektedir. Genel olarak R oranı 2 civarını terk etmemekle birlikte, 2'nin üzerine çıkıldıkça üretilen buhar miktarı artmaktadır. Analiz için seçilen üç noktadan (a) noktası R'nin 2'ye çok yakın, ancak kükürt miktarının düşük olduğu bir çözüm olup katalitik kısmı verimli olmayan bir tesis için uygun bir çözüm olarak görünmektedir. Diğer yandan (c) noktası kükürt ve buhar üretimi yönünden uygun bir seçim gibi görünmekte; 3 veya daha fazla katalitik reaktörü bulunan bir kükürt geri kazanım tesisi için

tercih edilebilir. (b) noktası ise üç amacın da ortalama değerlerde olduğu bir çözümdür. Grafik 4.3'ü oluşturan değerler EK-3'te sunulmuştur.



Grafik 3.15. Üç amaçlı optimizasyon için Pareto çözümü

Tablo 3.12’de yukarıda incelen en üç nokta için kükürt ve buhar üretiminde endüstriyel dataya (sırasıyla 12.5522 mol/s ve 373.6898 mol/s) göre elde edilecek iyileştirme miktarı yüzde olarak verilmektedir.

Tablo 3.10. Üç amaçlı optimizasyon problemi çözümünden seçili noktalar için iyileşme yüzdesi

Nokta	R	Kükürt Üretimi (mol/s)	Kükürt Üretiminde %İyileşme	Buhar Üretimi (mol/s)	Buhar Üretiminde %İyileşme
a	1.99788	10.7260	-14.5	510.794	36.7
b	1.73397	14.1524	12.7	514.795	37.8
c	1.00409	16.3175	30.0	528.036	41.3

SONUÇ

Bu tez çalışması Claus proses termal basamağının modellenmesi ve optimizasyonunu kapsamaktadır. Öncelikle ünitelerin simülasyonu için termal basamağı oluşturan reaksiyon fırını ve atık ısı kazanı için ayrı ayrı basitleştirilmiş kinetik model önerilmiş, bu modeller literatürde yer alan detaylı kinetik model ile karşılaştırılmış ve doğrulanmıştır. Böylelikle 2000'den fazla elementel reaksiyon içeren, hesaplama süresi külfetli ve modifikasyonu zor olan detaylı kinetik model yerine, bu çalışmada önerilen ve 11 global reaksiyon içeren basitleştirilmiş kinetik modelin kullanılabileceği ortaya konmuştur.

Literatürde yer alan çalışmalarda, genellikle basit bir ısı değiştirici olduğu kabul edilen ve termal basamağın ikinci ünitesi olan atık ısı kazanı, bu çalışmada ısı geçişli bir tıpa akış reaktörü olarak ele alınmıştır. Yapılan simülasyon sonuçları, fırından kazana gönderilen gaz karışımı içindeki hidrojen sülfür oranına ve sıcaklığına bağlı olarak göz ardı edilemeyecek miktarlarda rekombinasyon reaksiyonları gerçekleştiğini, kazanın ısı değiştirici yerine reaktör olarak model oluşturulmasının daha gerçekçi bir yaklaşım olduğu belirlenmiştir.

Modelleme ve simülasyon çalışmalarından sonra, Claus termal basamağı üzerine MATLAB ortamında kısıtsız ve kısıtlı, tek amaçlı ve çok amaçlı optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. İlk adım, kükürt geri kazanım ünitelerinin kullanılmasının ana hedefi olan termal bölümün çıkışındaki kükürt üretimini maksimize etmek olup, fmincon, ga ve particleswarm optimizasyon çözümleri kullanılmış ve kükürt üretimindeki gelişmeler sırasıyla %22, %26 ve %26 olmuştur. Artış önemli olsa bile, sezgisel algoritmalar için fırındaki kızma noktasında gecikmeler olduğu görülmüştür. Sezgisel algoritmalar ve nümerik yaklaşıma alternatif olarak, bir deney tasarım yöntemi olan Taguchi metodu da kısıtsız optimizasyon yöntemi olarak kullanılmıştır. Termal basamağın simülasyonu bir deney düzeneği olarak ele alınmış, Taguchi önerisine göre deneyler yapılmış ve sonuçlar analiz edilmiştir. Bu yöntem ile kükürt üretiminde %24 artış elde edilmiştir. İkinci adım olarak, hidrojen sülfürün kükürt dioksit oranının 2 civarında olmasını gerektiren bir kısıtlama eklenmiştir. Bunu çözmek için, probleme kısıtlamalar eklemeye izin verdiği için ga çözümleri kullanılmıştır. Ayrıca ga'nın yerel optimumda takılıp kalabilen fmincon'a göre daha güvenilir olduğu gözlemlenmiştir. Kısıtlama ile kızma noktasındaki gecikme aşılmış ve amaç fonksiyon değerindeki iyileşme %14.1 olmuştur. Üçüncü adımda, atık ısı kazanında üretilen buharın maksimize edilmesi ikinci bir amaç olarak eklenmiş ve bunu çözmek için gamultiobj çözümleri kullanılmıştır. Bu kısıtlı çok

amaçlı optimizasyon probleminin sonuçları, kükürt üretimi ve buhar üretiminde sırasıyla %30 ve %41'e varan artış olduğunu göstermektedir.

Bu çalışma dahilinde müdahale edilmesi daha kolay ve hızlı bir kinetik model, hata payını azaltan ve atık ısı kazanı için daha gerçekçi model sunan reaktör yaklaşımı ve proses ihtiyaçlarına göre şekillenebilen optimizasyon çalışmaları ortaya konmuştur. Rafineriler gibi yüksek kapasitede çalışan işletmelerde yer alan Claus proses için yapılacak bu iyileştirmeler hem mali değeri olan yan ürün miktarlarını arttırarak işletme giderlerini düşürmeyi vadetmekte, hem de hidrojen sülfürün sistemde bertarafının arttırılmasını destekleyerek çevreci bir yaklaşım sağlamaktadır.

KAYNAKÇA

- Özsağlam, M. Y., & Çunkaş, M.** (2008). Optimizasyon Problemlerinin Çözümü için Parçaçık Sürü Optimizasyonu Algoritması. *Journal of Polytechnic*, 11(4), 299-305.
- Adewale, R., Salem, D. J., Berrouk, A. S., & Dara, S.** (2016). Simulation of hydrogen production from thermal decomposition of hydrogen sulfide in sulfur recovery units. *Journal of Cleaner Production*, 112, 4815-4825.
- Asil, A. G., Shahsavand, A., & Mirzaei, S.** (2017). Maximization of sulfur recovery efficiency via coupled modification of GTU and SRU processes. *Egyptian journal of petroleum*, 26(3), 579-592.
- Bennett, H. A., & Meisen, A.** (1973). Hydrogen sulphide - air equilibria under Claus furnace conditions. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 51(6), 720-724.
- Boiko, L.** (2007). Dynamical Model of the Claus Process and Its Identification. *Proceedings of the 2007 American Control Conference*, (s. 2260-2264). New York.
- Claus, C. F.** (1886). *United States of America Patent No. 354 393*.
- Dogru, O., Guzel, B., Is, G., Kusoglu, G., Yagci, M., Kolbasi, M., Alper, E.** (2018). Modeling Thermal Part of Sulfur Recovery Unit and Simulation Based Analysis of Effects of Air Temperature on Entire Plant. *International Journal of Petrochemistry and Research*, 2(3), 223-229.
- Dowling, N. I., & Clark, P. D.** (1999). Kinetic modeling of the reaction between hydrogen and sulfur and opposing H₂S decomposition at high temperatures. *Industrial & engineering chemistry research*, 38(4), 1369-1375.
- Dryer, F. L., & Glassman, I.** (1973). High-temperature oxidation of CO and CH₄. *Symposium (International) on combustion*, 14, 987-1003.
- Eow, J. S.** (2002). Recovery of sulfur from sour acid gas: A review of the technology. *Environmental progress*, 21(3), 143-162.
- Esat, N.** (2018). *Sulu Ortamdan Astrazon Yellow 5GL Boyar Maddesinin Fentın ve UV/H₂O₂ Prosesleri ile Gideriminin Taguchi Methodu Kullanılarak Optimizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

- Fogler, H. S.** (1999). *Elements of Chemical Reaction Engineering*. New Jersey: Pearson Education.
- Ghahraloud, H., Farsi, M., & Rahimpour, M.** (2019). Modification of Claus Sulfur Recovery Unit by Isothermal Reactors to Decrease Sulfur Contaminant Emission: Process Modeling and Optimization. *Chemical Product and Process Modeling*, 14(2), 1-14.
- Ghahraloud, H., Farsi, M., & Rahimpour, M. R.** (2017). Ghahraloud, H., Farsi, M., & Rahimpour, M. R. (2017). Modeling and optimization of an industrial Claus process: Thermal and catalytic section. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 76, 1-9.
- Guidotti, T. L.** (1996). Hydrogen sulphide. *Occupational Medicine*, 46(5), 367-371.
- Gupta, A. K., Ibrahim, S., & Al Shoaibi, A.** (2016). Advances in sulfur chemistry for treatment of acid gases. *Progress in Energy and Combustion Science*, 54, 65-92.
- Hashemi, M., Pourfayaz, F., & Mehrpooya, M.** (2019). Energy, exergy, exergoeconomic and sensitivity analyses of modified Claus process in a gas refinery sulfur recovery unit. *Journal of Cleaner Production*, 220, 1071-1087.
- Hawbolt, K. A.** (1998). *Kinetic Modelling of Key Reactions in the Modified Claus Plant Front End Furnace*. Doktora Tezi, University of Calgary, Faculty of Graduate Studies, Department of Chemical and Petroleum Engineering, Calgary.
- Huang, S., Teng, Z., Zhang, L., Zhou, Q., & Li, N.** (2020). Kinetic Modeling Study of the Industrial Sulfur Recovery Process for Operating Condition Optimization. *Hindawi Journal of Chemistry*, 2020, 1-12.
- Ibrahim, S., Al Shoaibi, A., & Gupta, A. K.** (2013). Role of toluene in hydrogen sulfide combustion under Claus condition. *Applied Energy*, (112), 60-66.
- Ibrahim, S., Rahman, R. K., & Raj, A.** (2019). Dual-stage acid gas combustion to increase sulfur recovery and decrease the T number of catalytic units in sulfur recovery units. *Applied Thermal Engineering*, 156, 576-586.
- JANAF.** (1998). *Jacobs Comprimo Sulfur Solutions*. [Erişim: 03.04.2022, NIST-JANAF Thermochemical Tables: <https://janaf.nist.gov/>]

- Jechura, J.** (2019). *Sulfur Recovery*. [Erişim: 06.04.2022, Colorado School of Mines: https://people.mines.edu/jjechura/wp-content/uploads/sites/120/2019/02/-CBEN408_12_SulfurRecovery.pdf]
- Ji, W., & Shao, T.** (2021). Finite Element Model Updating for Improved Box Girder Bridges with Corrugated Steel Webs Using the Response Surface Method and Fmincon Algorithm. *KSCE Journal of Civil Engineering*, 25(2), 586-602.
- Jones, D. B.** (2012). Rigorous kinetic modeling and optimization study of a modified claus unit for an integrated gasification combined cycle (IGCC) power plant with CO₂ capture. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, 2362-2375.
- Küçük, Ö.** (2006). Application of Taguchi method in the optimization of dissolution of ulexite in NH₄Cl solutions. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 23, 21-27.
- Karan, K., & Behie, L. A.** (2004). CS₂ formation in the claus reaction furnace: a kinetic study of methane–sulfur and methane–hydrogen sulfide reactions . *Industrial & engineering chemistry research*, 43(13), 3304-3313.
- Karan, K., Mehrotra, A. K., & Behie, L. A.** (1994). Including radiative heat transfer and reaction quenching in modeling a claus plant waste heat boiler. *Industrial & Engineering Chemistry Research*(33), 2651-2655.
- Karan, K., Mehrotra, A. K., & Behie, L. A.** (1998). COS-forming reaction between CO and sulfur: A high-temperature intrinsic kinetics study. *Industrial & engineering chemistry research*, 37(12), 4609-4616.
- Karan, K., Mehrotra, A. K., & Behie, L. A.** (1999). A high-temperature experimental and modeling study of homogeneous gas-phase COS reactions applied to Claus plants. *Chemical engineering science*, 54(15-16), 2999-3006.
- Kazempour, H., Pourfayaz, F., & Mehrpooya, M.** (2017). Modeling and multi-optimization of thermal section of Claus process based on kinetic model. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 38, 235-244.
- Kennedy, J., & Eberhart, R.** (1995). Particle swarm optimization. *Proceedings of ICNN'95-international conference on neural networks*. 4, s. 1942-1948. IEEE.
- Khudenko, B. M., Gitman, G. M., & Wechsler, T. E.** (1993). Oxygen based claus process for recovery of sulfur from gases. *Journal of Environmental Engineering*, 119, 1233-1251.

- LaRue, K., Grigson, S., & Hudson, H.** (2013). Sulfur Plant Configurations for Weird Acid Gases. *Laurance Reid Gas Conditioning Conference*, (s. 1-31). Oklahoma.
- Maadah, A. G.** (1978). *Calculated Chemical Reaction Equilibrium for the Claus Process*. Doktora Tezi, Oklahoma State University, Faculty of the Graduate College.
- Mahmoodi, B., Hosseini, S. H., Ahmadi, G., & Raj, A.** (2017). CFD simulation of reactor furnace of sulfur recovery units by considering kinetics of acid gas (H₂S and CO₂) destruction. *Applied Thermal Engineering*, 123, 699-710.
- Manenti, F. P., Bozzano, G., Pierucci, S., & Ranzi, E.** (2013a). Multi-scale modeling of Claus thermal furnace and waste heat boiler using detailed kinetics. *Procedia Engineering*, 42, 376-383.
- Manenti, F., Papasidero, D., & Ranzi, E.** (2013c). Revised Kinetic Scheme for Thermal Furnace of Sulfur Recovery Units. *Chemical Engineering Transactions*, 32, 1285-1290.
- Manenti, F., Papasidero, D., Bozzano, G., & Ranzi, E.** (2014). Model-based optimization of sulfur recovery units. *Computer and Chemical Engineering*, 66, 244-251.
- Manenti, F., Papasidero, D., Frassoldati, A., Bozzano, G., Pierucci, S., Ranzi, E., & Buzzi-Ferraris, G.** (2013b). Total plant integrated optimization of sulfur recovery and steam generation for Claus processes using detailed kinetic schemes. *Computer aided chemical engineering*, 32, 811-816.
- Manenti, G. P., Manenti, F., Bozzano, G., & Pierucci, S.** (2012). Design of SRU thermal reactor and waste heat boiler considering recombination reactions. *Computers and Chemical Engineering*, 59, 219-225.
- MathWorks.** (2022a). *MATLAB Primer*. [Erişim: 31.03.2022, www.mathworks.com/help/pdf_doc/matlab/getstart.pdf adresinden alındı]
- MathWorks.** (2022b). *fmincon*. [Erişim: 31.03.2022, www.mathworks.com/help/optim/ug/fmincon.html]
- MathWorks.** (2022c). *particleswarm*. [Erişim: 01.04.2022, www.mathworks.com/help/gads/particleswarm.html]
- MathWorks.** (2022d). *ga*. [Erişim: 01.04.2022, www.mathworks.com/help/gads/ga.html?searchHighlight=ga&s_tid=srchtitle_ga_1]

- MathWorks.** (2022e). *gamultiobj*. [Erişim: 31.03.2022, www.mathworks.com/help/gads/gamultiobj.html#d123e50938]
- Minitab.** (2022). *Minitab Statistical Software*. [Erişim: 31.03.2022, www.minitab.com/en-us/products/minitab/]
- Mohammed, S., Raj, A., & Al Shoaibi, A.** (2016). Effects of fuel gas addition to Claus furnace on the formation of soot precursors. *Combustion and Flame*, *168*, 240-254.
- Monnery, W. D., Hawbolt, K. A., Pollock, A., & Svrcek, W. Y.** (2000). New experimental data and kinetic rate expression for the Claus reaction. *Chemical Engineering Science*, *55*, 5141-5148.
- Monnery, W. D., Svrcek, W. Y., & Behie, L. A.** (1993). Modelling the modified claus process reaction furnace and the implications on plant design and recovery. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, *71*, 711-724.
- Morley, C.** (2010). *Gaseq*. [Erişim: 14.05.2022, <http://www.gaseq.co.uk/>]
- Nabikandi, N. J., & Fatemi, S.** (2015). Kinetic modelling of a commercial sulfur recovery unit based on Claus straight through process: Comparison with equilibrium model. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *30*, 50-63.
- Nasato, L., Karan, K., Mehrotra, A., & Behie, L.** (1994). Modeling reaction quench times in the waste heat boiler of a Claus plant. *Industrial & engineering chemistry research*, *33*(1), 7-13.
- Pahlavan, M., & Fanaei, M. A.** (2016). Modeling and simulation of Claus unit reaction furnace. *Iranian Journal of Oil & Gas Science and Technology*, *5*(1), 42-52.
- Perry, R., Green, D., & Maloney, J.** (1984). *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. New York: McGraw-Hill.
- Peters, N.** (1979). Premixed burning in diffusion flames—the flame zone model of libby and ekonomos. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, *22*(5), 691-703.
- Phadke, M. S.** (1989). *Quality Engineering Using Robust Design*. New Jersey: Pearson Education.
- Pierucci, S., Ranzi, E., & Molinari, L.** (2004). Modeling a Claus Process reaction furnace via a radical kinetic scheme. *European Symposium on Computer-Aided Process Engineering*, *14*, 463-468.

- POLIMI CIIC.** (1998). *DSMOKE Program User's Manual*. Politecnico di Milano, Dipartimento di Chimica Industriale e Ingegneria Chimica "Giulio Natta".
- Rahman, R. K., Ibrahim, S., & Raj, A.** (2019). Multi-objective optimization of sulfur recovery units using a detailed reaction mechanism to reduce energy consumption and destruct feed contaminants. *Computers and Chemical Engineering*, 128, 21-34.
- Sames, J. A., Paskall, H. G., Brown, D. M., Chen, M. S., & D., S.** (1990). Field Measurements of Hydrogen Production in an Oxygen-Enriched Claus Furnace. *Proceedings of Sulfur 1990 International Conference*, (s. 89-105). Cancun, Mexico.
- Sassi, M., & Gupta, A. K.** (2008). Sulfur Recovery from Acid Gas Using the Claus Process and High Temperature Air Combustion (HiTAC) Technology. *American Journal of Environmental Sciences*, 4(5), 502-511.
- Selim, H., Al Shoaibi, A., & Gupta, A. K.** (2011). Effect of H₂S in methane/air flames on sulfur chemistry and products speciation. *Applied Energy*, (88), 2593-2600.
- Selim, H., Gupta, A. K., & Sassi, M.** (2008). Acid gas composition effects on the optimum temperature in claus reactor. *6th International Energy Conversion Engineering Conference*, (s. 5797). Cleveland.
- Sinnott, R. K.** (2005). *Chemical Engineering Design*. Oxford: Elsevier Butterworth-Heinemann.
- Turns, S. R.** (2000). *Introduction to Combustion* (Cilt 287). New York: McGraw-Hill Companies.
- Vatachi, N., & Popa, V.** (2009). *Modified Claus Process Applied To Natural Gas For Sulfur Recovery* (Cilt ISSN: 1221-4558). Galati, Romania: Galati University Press.
- Zarei, A., Ganji, H., Sadi, M., & M., R.** (2014). Modeling the Reaction Furnace of Claus Process. *The 8th International Chemical Engineering Congress & Exhibition*, (s. 1-4). Kish.
- Zarei, S.** (2020). Exergetic, energetic and life cycle assessments of the modified claus process. *Energy*, 191, 1-9.
- Zarei, S., Ganji, H., Sadi, M., & M., R.** (2016b). Thermo-kinetic modeling and optimization of the sulfur recovery unit thermal stage. *Applied Thermal Engineering*, 103, 1095-1104.

- Zarei, S., Ganji, H., Sadi, M., & Rashidzadeh, M.** (2016a). Kinetic modeling and optimization of Claus reaction furnace. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 31, 747-757.
- ZareNezhad, B., & Hosseinpour, N.** (2008). Evaluation of different alternatives for increasing the reaction furnace temperature of Claus SRU by chemical equilibrium calculations. *Applied Thermal Engineering*(28), 738–744.
- Zhang, J. Y., Zhou, J. M., & Yan, H. J.** (2008). Kinetic model on coke oven gas with steam reforming. *Journal of Central South University of Technology*, 15(1), 127-131.

EKLER

EK-1: Kullanılan bileşenlerin 298.15 K'de entalpi değerleri (JANAF)

Bileşen	ΔH° (kJ/mol)
H ₂ S	-20.600
H ₂	0.000
S ₂	128.600
SO ₂	-296.810
H ₂ O	-241.826
O ₂	0.000
CH ₄	-74.873
CS ₂	116.943
CO ₂	-393.404
CO	-110.527
COS	-138.407
N ₂	0.000

EK-2: Kullanılan bileşenlerin ısı kapasitesi tayininde kullanılan a, b, c, d değerleri (JANAF)

Bileşen	a	b	c	d
H ₂ S	26.88412	18.67809	3.434203	-3.378702
H ₂	18.563083	12.257357	-2.859786	0.268238
S ₂	33.51313	5.065360	-1.059670	0.089905
SO ₂	57.48188	1.009328	-0.076290	0.005174
H ₂ O	30.09200	6.832514	6.793435	-2.534480
O ₂	30.03235	8.772972	-3.988133	0.788313
CH ₄	85.81217	11.26467	2.114146	0.138190
CS ₂	61.25292	1.378826	-0.140520	0.009284
CO ₂	58.16639	2.720074	-0.492289	0.038844
CO	35.15070	1.300095	-0.205921	0.013550
COS	60.32240	1.738332	-0.209982	0.014110
N ₂	19.50583	19.88705	-8.598535	1.369784

EK-3: Üç amaçlı optimizasyon çalışması sonuçları

Nokta	Fırın giriş sıcaklığı (K)	Hava molar akış hızı (mol/s)	Yakıt molar akış hızı (mol/s)	Asidik gaz molar akış hızı (mol/s)	Üretilen S2 miktarı (mol/s)	Üretilen buhar miktarı (mol/s)	FH2S/FSO2 oranı
1	569.9745	299.9421	4.9754	234.3388	10.9793	467.8088	2.0000
2	559.2254	298.5662	4.9780	254.3194	16.3222	527.9600	1.0003
3	569.7649	299.9133	4.9772	247.9995	7.3467	512.5121	1.7791
4	569.9745	299.9421	4.9754	234.3388	3.2791	521.4423	1.4389
5	430.0150	258.1191	4.9800	254.9963	16.3175	528.0356	1.0041
6	529.3669	296.1340	4.9779	254.6409	10.7260	510.7935	1.9979
7	441.6331	286.2771	4.9788	254.4132	14.1524	514.7952	1.7340
8	474.9105	293.2629	4.9778	254.2921	5.1189	516.3006	1.5144
9	564.0382	299.4241	4.9793	249.1343	15.9043	523.6297	1.1862
10	559.6718	299.7185	4.9763	253.7165	16.3216	527.9917	0.9995
11	449.6592	269.7618	4.9787	254.8341	11.9757	487.1626	1.9939
12	491.9807	292.8584	4.9781	254.1332	13.2514	492.3838	1.8148
13	458.1930	293.1718	4.9781	254.2922	5.3462	514.9502	1.6221
14	531.7368	298.5228	4.9775	253.7020	12.6501	511.8642	1.9331
15	569.5647	299.7203	4.9768	240.6998	15.4065	517.0261	1.2540
16	467.3793	285.6718	4.9784	254.7894	16.0865	524.8754	1.1281
17	569.9326	299.9096	4.9763	244.3342	14.7695	515.6215	1.5737
18	431.1624	288.0587	4.9797	254.9142	4.1721	519.0763	1.4788

EK-4 (a): MATLAB kodları – Main.m

```
% E.M.Andoglu and S. Kaytakoglu
% Modeling and simulation of Claus process thermal section
% Main running file
clc
clear all
tic %timer starts
[Vf,xf] = getFurResults;           % Run the reaction furnace simulation, with given
initial data
[Vw,xw] = getWHBResults(xf(end,:)); % Run the WHB simulation, the initial data is the
outlet of the furnace
%
plotFurmols(Vf,xf);               % Plot the changes in temperature and molar flow
rates along the furnace
plotWHBmols(Vw,xw);              % Plot the changes in temperature and molar flow
rates along the WHB
%
toc %timer ends
```

EK-4 (b): MATLAB kodları – getFurResults.m

```
function [VF,xf] = getFurResults(~) %Furnace simulation
parameters                       %All the parameters such as initial values, furnace
geometry, constants, etc.
%
a      = VolF/100;                %Step length
Vspan = (0:a:VolF);              %VolF: Volume of furnace (m3)

funF   = @getdxFur;              %The function calls the differential equation solver
[VF,xf] = ode15s(funF,Vspan,ic);

end
```

EK-4 (c): MATLAB kodları – getdxResults.m

```

% Reaction furnace
% Our system with 11 rxns

function xdot=getdxFur(~,x) % Differential equation solver
%
parameters %All the parameters such as initial values, furnace geometry,
constants, etc.
%
T = x(12); %Temperature [K]
H2S = x(1) /Q; %Concentrations [mol/m3 ]; x: molar flow [mol/s]
H2 = x(2) /Q;
S2 = x(3) /Q;
SO2 = x(4) /Q;
H2O = x(5) /Q;
O2 = x(6) /Q;
CH4 = x(7) /Q;
CO2 = x(8) /Q;
CO = x(9) /Q;
CS2 = x(10)/Q;
COS = x(11)/Q;
N2 = N2IC /Q;
%%
if O2 < 0, O2 = 0; end
if S2 < 0, S2 = 0; end
if SO2 < 0, SO2 = 0; end
if O2 < 0, O2 = 0; end
if H2 < 0, H2 = 0; end
if CH4 < 0, CH4 = 0; end
if H2O < 0, H2O = 0; end
%%
% Reaction rates, frequency factor A [m3/mol/s] and activation energy E [J/mol] values
% kf: Arrhenius constant of forward rxn %kr: Arrhenius constant of reverse rxn
% Reaction 1 % H2S = H2 + 0.5S2 %Reference: Howboldt, 1998
k1f = (5263*10^6) * exp(-1.88*10^5/(R*T));
k1r = (13.6*10^6) * exp(-9.80*10^4/(R*T));
PH2S = H2S * r * T/1000;
PS2 = S2 * r * T/1000;
PH2 = H2 * r * T/1000;
r1 = (k1f * PH2S * PS2^0.5 - k1r * PH2 * PS2); %H2S
%
% Reaction 2 % 2H2S + SO2 = 1.5S2 + 2H2O %Reference: Monnery et al., 2000
k2f = (15762*10^6) * exp(-2.080*10^5/(R*T));
k2r = (506*10^6) * exp(-1.879*10^5/(R*T));
PH2S = H2S * r * T/1000;
PSO2 = SO2 * r * T/1000;
PH2O = H2O * r * T/1000;
PS2 = S2 * r * T/1000;
r2 = k2f * PH2S * PSO2^0.5 - k2r * PH2O * PS2^0.75; %H2S
%
% Reaction 3 % H2S + 1.5O2 > SO2 + H2O %Reference: Howboldt, 1998
k3 = (13.6*10^6) * exp(-4.6*10^4/(R*T));
PH2S = H2S * r * T/1000;
PO2 = O2 * r * T/1000;

```

```

r3 = k3 * PH2S * PO2^1.5; %H2S
%
% Reaction 4 % CH4 +2S2 > CS2 + 2H2S %Reference: Karan and Behie, 2004
k4 = (5.53*10^7) * exp(-1.6*10^5/(R*T));
r4 = k4 * CH4 * S2; %CS2
%
% Reaction 5 % CO2 + H2 > CO + H2O %Reference: Karan et al., 1999 (A high temp..)
k5 = (1.249*10^9) * exp(-2.59*10^5/(R*T));
r5 = k5 * CO2 * H2^0.5; %CO
%
%Reaction 6 % CO + 0.5S2 = COS %Reference: Karan et al., 1998
k6f = (3.18*10^2) * exp(-5.57*10^4/(R*T));
k6r = (2.18*10^6) * exp(-1.8*10^5/(R*T));
r6 = k6f * CO * S2 - 2 * k6r * COS * (CtOF*Pt*T0)/(Pt0*T); %COS %by ideal gas eq.
%
% Reaction 7 % CH4 + 1.5O2 > CO + 2H2O %Reference: Dryer and Glassman, 1973
k7 = (1.58*10^10) * exp(-2.02*10^5/(R*T));
r7 = k7 * CH4^0.7 * O2^0.8; %CH4
%
% Reaction 8 % CO + 0.5O2 = CO2 %Reversible %Working %Reference: Turns, 2000 (Page:211)
k8f = (1.26*10^10) * exp(-1.67*10^5/(R*T));
k8r = (5.0 *10^8 ) * exp(-1.67*10^5/(R*T));
r8 = k8f * CO * (H2O^0.5) * (O2^0.25) - k8r * CO2; %CO %CO2
%
% Reaction 9 % H2 + 0.5O2 > H2O %Reference: Peters, 1979
k9 = (1.08*10^10) * exp(-1.25*10^5/(R*T));
r9 = k9 * H2 * O2; %H2
%
% Reaction 10 % CH4 + CO2 > 2CO + 2H2 %Reference: Zhang et al., 2008
k10 = (8.06*10^8) * exp(-2.08*10^4/(R*T));
r10 = k10 * CH4 * CO2; %CH4

%
% Reaction 11 % CH4 + H2O > CO + 3H2 %Reference: Zhang et al., 2008
k11 = (4.56*10^9) * exp(-21373.4/(R*T));
r11 = k11 * CH4 * H2O; %CH4
%%
%Stoichiometric coefficients
xdot(1, :) = -r1 -2*r2 -r3 +2*r4 ; %H2S
xdot(2, :) = r1 -r5 -r9 +2*r10 +3*r11 ; %H2
xdot(3, :) = 0.5*r1 +1.5*r2 -2*r4 -0.5*r6 ; %S2
xdot(4, :) = -r2 +r3 ; %SO2
xdot(5, :) = 2*r2 +r3 +r5 +2*r7 +r9 -r11; %H2O
xdot(6, :) = -1.5*r3 -1.5*r7 -0.5*r8 -0.5*r9 ; %O2
xdot(7, :) = -r4 -r7 -r10 -r11 ; %CH4
xdot(8, :) = -r5 +r8 -r10 ; %CO2
xdot(9, :) = r5 -r6 +r7 -r8 +2*r10 +r11; %CO
xdot(10, :) = r4 ; %CS2
xdot(11, :) = r6 ; %COS
%%
TR = 298; %K %Reference temperature
Tred = T/1000; %Reduced temperature
%Heat capacity coefficients of the components %obtained from
https://webbook.nist.gov/chemistry/

```

```

%H-H298 (deltaH)Heat of formation [J/mol] of the components %obtained from
https://webbook.nist.gov/chemistry/
% Cp = A + B * Tred + C * Tred^2 + D * Tred^3 + E / Tred^2;
% delh = A * Tred + B * Tred^2/2 + C * Tred^3/3 + D * Tred^4/4 - E/Tred + F - H;
%CpH2S case 1: 298-1400K; case 2: 1400-6000K
if T<=1400
    CpH2S = 26.88412 + 18.67809 * Tred + 3.434203 * Tred^2 + -3.378702 *
Tred^3 + -3.378702/Tred^2;
else
    CpH2S = 51.22136 + 4.147486 * Tred + -0.643566 * Tred^2 + 0.041621 *
Tred^3 + -10.46385/Tred^2;
end
%CpH2 case 1: 298-1000K; case 2: 1000-2500K; case 3: 2500-6000K
if T<=1000
    CpH2 = 33.066178 + -11.363417 * Tred + 11.432816 * Tred^2 + -2.772874
* Tred^3 + -0.158558/Tred^2;
end
if (1000<T)&&(T<=2500)
    CpH2 = 18.563083 + 12.257357 * Tred + -2.859786 * Tred^2 + 0.268238
* Tred^3 + 1.977990/Tred^2;
end
if T>2500
    CpH2 = 43.413560 + -4.293079 * Tred + 1.272428 * Tred^2 + -0.096876
* Tred^3 + -20.533862/Tred^2;
end
%CpS2 298-6000K
    CpS2 = 33.51313 + 5.065360 * Tred + -1.059670 * Tred^2 + 0.089905 *
Tred^3 + -0.211911/Tred^2;
%CpSO2 case 1: 298-1200K; case 2: 1200-6000K
if T<=1200
    CpSO2 = 21.43049 + 74.35094 * Tred + -57.75217 * Tred^2 + 16.35534 *
Tred^3 + 0.086731/Tred^2;
else
    CpSO2 = 57.48188 + 1.009328 * Tred + -0.076290 * Tred^2 + 0.005174 *
Tred^3 + -4.045401/Tred^2;
end
%CpH2O case 1: 500-1700K; case 2: 1700-6000K
if T<=1700
    CpH2O = 30.09200 + 6.832514 * Tred + 6.793435 * Tred^2 + -2.534480 *
Tred^3 + 0.082139/Tred^2;
else
    CpH2O = 41.96426 + 8.622053 * Tred + -1.499780 * Tred^2 + 0.098119 *
Tred^3 + -11.15764/Tred^2;
end
%CpO2 case 1:100-700K; case 2: 700-2000K; case 3: 2000-6000K
if T<=700
    CpO2 = 31.32234 + -20.23531 * Tred + 57.86644 * Tred^2 + -36.50624
* Tred^3 + -0.007374/Tred^2;
end
if (700<T)&&(T<=2000)
    CpO2 = 30.03235 + 8.772972 * Tred + -3.988133 * Tred^2 + 0.788313 *
Tred^3 + -0.741599/Tred^2;
end
if T>2000

```

```

    CpO2    = 20.91111          + 10.72071 * Tred      + -2.020498 * Tred^2    + 0.146449 *
Tred^3    + 9.245722/Tred^2;
end
%CpCH4 case 1: 298-1300K; case 2: 1300-6000K
if T<=1300
    CpCH4   = -0.703029        + 108.4773 * Tred      + -42.52157 * Tred^2    + 5.862788
* Tred^3   + 0.678565/Tred^2;
else
    CpCH4   = 85.81217         + 11.26467 * Tred      + -2.114146 * Tred^2    + 0.138190
* Tred^3   + -26.42221/Tred^2;
end
%CpCO2 case 1: 298-1200K; case 2:1200-6000K
if T<=1200
    CpCO2   = 24.99735         + 55.18696 * Tred      + -33.69137 * Tred^2    + 7.948387 *
Tred^3    + -0.136638/Tred^2;
else
    CpCO2   = 58.16639         + 2.720074 * Tred      + -0.492289 * Tred^2    + 0.038844 *
Tred^3    + -6.447293/Tred^2;
end
%CpCO case 1: 298-1300; case 2: 1300-1600K
if T<=1300
    CpCO    = 25.56759         + 6.096130 * Tred      + 4.054656 * Tred^2    + -2.671301 *
Tred^3    + 0.131021/Tred^2;
else
    CpCO    = 35.15070         + 1.300095 * Tred      + -0.205921 * Tred^2    + 0.013550 *
Tred^3    + -3.282780/Tred^2;
end
%CpCS2 case 1: 298-1000K; case 2: 1000-6000K
if T<=1000
    CpCS2   = 35.85391         + 52.49121 * Tred      + -40.83743 * Tred^2    + 12.00155 *
Tred^3    + -0.224831/Tred^2;
else
    CpCS2   = 61.25292         + 1.378826 * Tred      + -0.140520 * Tred^2    + 0.009284 *
Tred^3    + -3.244044/Tred^2;
end
%CpCOS case 1: 298-1200K; case 2: 1200-6000K
if T<=1200
    CpCOS   = 34.53892         + 43.05378 * Tred      + -26.61773 * Tred^2    + 6.338844
* Tred^3   + -0.327515/Tred^2;
else
    CpCOS   = 60.32240         + 1.738332 * Tred      + -0.209982 * Tred^2    + 0.014110
* Tred^3   + -5.128873/Tred^2;
end
%CpN2 case 1: 100-500K; case 2: 500-2000K; case 3: 2000-6000K
if T<=500
    CpN2    = 28.98641         + 1.853978 * Tred      + -9.647459 * Tred^2    + 16.63537 *
Tred^3    + 0.000117/Tred^2;
end
if (500<T)&&(T<=2000)
    CpN2    = 19.50583         + 19.88705 * Tred      + -8.598535 * Tred^2    + 1.369784 *
Tred^3    + 0.527601/Tred^2;
end
if T>2000
    CpN2    = 35.51872         + 1.128728 * Tred      + -0.196103 * Tred^2    + 0.014662 *
Tred^3    + -4.553760/Tred^2;

```

```

end
%%
% Heat capacity change for reactions
deltaCp1 = CpH2 + 0.5*CpS2 - CpH2S ;
deltaCp2 = 1.5*CpS2 + 2*CpH2O - 2*CpH2S - CpSO2 ;
deltaCp3 = CpSO2 + CpH2O - CpH2S - 1.5*CpO2 ;
deltaCp4 = CpCS2 + 2*CpH2S - CpCH4 - 2*CpS2 ;
deltaCp5 = CpCO + CpH2O - CpCO2 - CpH2 ;
deltaCp6 = CpCOS - CpCO - 0.5*CpS2 ;
deltaCp7 = CpCO + 2*CpH2O - CpCH4 - 1.5*CpO2 ;
deltaCp8 = CpCO2 - CpCO - 0.5*CpO2 ;
deltaCp9 = CpH2O - CpH2 - 0.5*CpO2 ;
deltaCp10= 2*CpCO + 2*CpH2 - CpCH4 - CpCO2;
deltaCp11= CpCO + 3*CpH2 - CpCH4 - CpH2O;
%%
% Heat of formation [J/mol]
deltaH1TR = 84900 ;
deltaH2TR = 47280 ;
deltaH3TR = -518070;
deltaH4TR = -256330;
deltaH5TR = 41160 ;
deltaH6TR = -92180 ;
deltaH7TR = -669060;
deltaH8TR = -282990;
deltaH9TR = -241830;
deltaH10TR = 97590 ;
deltaH11TR = 56430 ;
%%
%Heat of reactions
Tdif = T-TR;
deltaH1 = deltaH1TR + deltaCp1 * Tdif;
deltaH2 = deltaH2TR + deltaCp2 * Tdif;
deltaH3 = deltaH3TR + deltaCp3 * Tdif;
deltaH4 = deltaH4TR + deltaCp4 * Tdif;
deltaH5 = deltaH5TR + deltaCp5 * Tdif;
deltaH6 = deltaH6TR + deltaCp6 * Tdif;
deltaH7 = deltaH7TR + deltaCp7 * Tdif;
deltaH8 = deltaH8TR + deltaCp8 * Tdif;
deltaH9 = deltaH9TR + deltaCp9 * Tdif;
deltaH10= deltaH10TR+ deltaCp10 * Tdif;
deltaH11= deltaH11TR+ deltaCp11 * Tdif;
%%
%Temperature change
T1 = (-r1) * deltaH1 +...
      (-r2) * deltaH2 +...
      (-r3) * deltaH3 +...
      r4 * deltaH4 +...
      r5 * deltaH5 +...
      r6 * deltaH6 +...
      (-r7) * deltaH7 +...
      (-r8) * deltaH8 +...
      (-r9) * deltaH9 +...
      (-r10)* deltaH10+...
      (-r11)* deltaH11;
%
```

```
T2 = CpH2S * x(1) + ...
      CpH2 * x(2) + ...
      CpS2 * x(3) + ...
      CpSO2 * x(4) + ...
      CpH2O * x(5) + ...
      CpO2 * x(6) + ...
      CpCH4 * x(7) + ...
      CpCO2 * x(8) + ...
      CpCO * x(9) + ...
      CpCS2 * x(10)+ ...
      CpCOS * x(11)+ ...
      CpN2 * N2IC;
%
xdot(12, :) = T1/T2;
end
%
```

EK-4 (d): MATLAB kodları – getWHBResults.m

```

function [V,x] = getWHBResults(ic)
%% WHB simulation
% Initial molar flow rates and inlet temperature obtained from our system, furnace
simulation...
% ... Results of emaFncMar.m and emaMainMar.m
% Furnace outputs = WHB inlets
% WHB geometry and tube number taken from Nasato et al. (1994)
% No pressure drop assumption
%%
parameters          %All the parameters such as initial values, furnace geometry,
constants, etc.
% dbstop if error

MFIIn = zeros(1,8);
%Stoichiometric coefficients
MFIIn(1) = ic(3) ; %S2
MFIIn(2) = ic(11); %COS
MFIIn(3) = ic(1) ; %H2S
MFIIn(4) = ic(4) ; %SO2
MFIIn(5) = ic(5) ; %H2O
MFIIn(6) = ic(9) ; %CO
MFIIn(7) = ic(8) ; %CO2
MFIIn(8) = ic(2) ; %H2
%
ic = [IC T0];
%
ss    = VolW/100; %step size
Vspan = (0:ss:VolW);
[V,x] = ode15s('getdxWHB',Vspan,ic);
%
% S2Produced=x(end,1)*NT; % Obj func 1: Sulfur production (mol/s) %NT: Number of tubes
% stmGen = U*areaHeat*deltaTln/(CpH2O*(T0-x(end,end))); % Obj func 2: Steam production
(mol/s)
% Ratio = (2-x(end,3)/x(end,4))^2; %Minimization of FH2S/FSO2 ratio-constraint and 3rd
objective
end

```

EK-4 (e): MATLAB kodları – getdxResults.m

```

%WHB (Waste Heat Boiler)
% Our system with 2 rxns
function xdot = getdxWHB(~,x) % Differential equation solver
parameters %All the parameters such as initial values, furnace
geometry, constants, etc.
%%
%Concentrations
T = x(9); %Temperature [K]
Trt = T0/T; %Ratio of T0/T
%
S2 = x(1)/QW; %Concentrations [mol/m3 ]; x: molar flow [mol/s]
COS = x(2)/QW;
H2S = x(3)/QW;
SO2 = x(4)/QW;
H2O = x(5)/QW;
CO = x(6)/QW;
CO2 = x(7)/QW;
H2 = x(8)/QW;
N2 = N2IC/QW;
%%
if S2 < 0, S2 = 0; end
%%
%Reaction rates, A [m3/mol/s] and E [J/mol] values
% Reaction 1 % H2S = H2 + 0.5S2 %Reference: Howboldt, 1998
k1f = (5263*10^6) * exp(-1.88*10^5/(R*T));
k1r = (13.6*10^6) * exp(-9.80*10^4/(R*T));
PH2S = H2S * r * T/1000;
PS2 = S2 * r * T/1000;
PH2 = H2 * r * T/1000;
r1 = (k1f * PH2S * PS2^0.5 - k1r * PH2 * PS2); %H2S
%
% Reaction 2 % CO + 0.5S2 = COS %Reference: Karan et al., 1998
k2f = (3.18*10^2) * exp(-5.57*10^4/(R*T));
k2r = (2.18*10^6) * exp(-1.80*10^5/(R*T));
r2 = k2f * CO * S2 - 2 * k2r * COS * (Ct0W*Pt0/Pt*Trt); %COS %by ideal gas eq.
%%
%Stoichiometric coefficients
xdot(1, :) = 0.5 * r1 - 0.5 * r2; %S2
xdot(2, :) = r2; %COS
xdot(3, :) = -r1; %H2S
xdot(4, :) = SO2; %SO2
xdot(5, :) = H2O; %H2O
xdot(6, :) = -r2; %CO
xdot(7, :) = CO2; %CO2
xdot(8, :) = r1; %H2
%%
TR = 298; %K %Reference temperature
Tred = T/1000; %Reduced temperature
%%
%Heat capacity coefficients of the components %obtained from
https://webbook.nist.gov/chemistry/
% Cp = A + B * Tred + C * Tred^2 + D * Tred^3 + E / Tred^2; [J/(mol.K)]
%CpH2S case 1: 298-1400K; case 2: 1400-6000K

```

```

if T<=1400
    CpH2S = 26.88412 + 18.67809 * Tred + 3.434203 * Tred^2 + -3.378702 * Tred^3 + -
3.378702/Tred^2;
else
    CpH2S = 51.22136 + 4.147486 * Tred + -0.643566 * Tred^2 + 0.041621 * Tred^3 + -
10.46385/Tred^2;
end
%CpS2 298-6000K
    CpS2 = 33.51313 + 5.065360 * Tred + -1.059670 * Tred^2 + 0.089905 * Tred^3 + -
0.211911/Tred^2;
%CpSO2 case 1: 298-1200K; case 2: 1200-6000K
if T<=1200
    CpSO2 = 21.43049 + 74.35094 * Tred + -57.75217 * Tred^2 + 16.35534 * Tred^3 +
0.086731/Tred^2;
else
    CpSO2 = 57.48188 + 1.009328 * Tred + -0.076290 * Tred^2 + 0.005174 * Tred^3 + -
4.045401/Tred^2;
end
%CpH2O case 1: 500-1700K; case 2: 1700-6000K
if T<=1700
    CpH2O = 30.09200 + 6.832514 * Tred + 6.793435 * Tred^2 + -2.534480 * Tred^3 +
0.082139/Tred^2;
else
    CpH2O = 41.96426 + 8.622053 * Tred + -1.499780 * Tred^2 + 0.098119 * Tred^3 + -
11.15764/Tred^2;
end
%CpCO2 case 1: 298-1200K; case 2:1200-6000K
if T<=1200
    CpCO2 = 24.99735 + 55.18696 * Tred + -33.69137 * Tred^2 + 7.948387 * Tred^3 + -
0.136638/Tred^2;
else
    CpCO2 = 58.16639 + 2.720074 * Tred + -0.492289 * Tred^2 + 0.038844 * Tred^3 + -
6.447293/Tred^2;
end
%CpCO case 1: 298-1300; case 2: 1300-1600K
if T<=1300
    CpCO = 25.56759 + 6.096130 * Tred + 4.054656 * Tred^2 + -2.671301 * Tred^3 +
0.131021/Tred^2;
else
    CpCO = 35.15070 + 1.300095 * Tred + -0.205921 * Tred^2 + 0.013550 * Tred^3 + -
3.282780/Tred^2;
end
%CpCOS case 1: 298-1200K; case 2: 1200-6000K
if T<=1200
    CpCOS = 34.53892 + 43.05378 * Tred + -26.61773 * Tred^2 + 6.338844 * Tred^3 + -
0.327515/Tred^2;
else
    CpCOS = 60.32240 + 1.738332 * Tred + -0.209982 * Tred^2 + 0.014110 * Tred^3 + -
5.128873/Tred^2;
end
%CpN2 case 1: 100-500K; case 2: 500-2000K; case 3: 2000-6000K
if T<=500
    CpN2 = 28.98641 + 1.853978 * Tred + -9.647459 * Tred^2 + 16.63537 * Tred^3 +
0.000117/Tred^2;
end

```

```

if (500<T)&&(T<=2000)
    CpN2 = 19.50583 + 19.88705 * Tred + -8.598535 * Tred^2 + 1.369784 * Tred^3 +
0.527601/Tred^2;
end
if T>2000
    CpN2 = 35.51872 + 1.128728 * Tred + -0.196103 * Tred^2 + 0.014662 * Tred^3 + -
4.553760/Tred^2;
end
%CpH2 case 1: 298-1000K; case 2: 1000-2500K; case 3: 2500-6000K
if T<=1000
    CpH2 = 33.066178 + -11.363417 * Tred + 11.432816 * Tred^2 + -2.772874
* Tred^3 + -0.158558/Tred^2;
end
if (1000<T)&&(T<=2500)
    CpH2 = 18.563083 + 12.257357 * Tred + -2.859786 * Tred^2 + 0.268238
* Tred^3 + 1.977990/Tred^2;
end
if T>2500
    CpH2 = 43.413560 + -4.293079 * Tred + 1.272428 * Tred^2 + -0.096876
* Tred^3 + -20.533862/Tred^2;
end
%%
% Heat capacity change for reactions
deltaCp1 = CpH2 + 0.5*CpS2 - CpH2S;
deltaCp2 = CpCOS - CpCO - 0.5*CpS2 ;
%%
% Heat of formation [J/mol]
deltaH1TR = 84900 ;
deltaH2TR = -92180 ;
%%
%Heat of reactions
Tdif = T-TR;
deltaH1 = deltaH1TR + deltaCp1 * Tdif;
deltaH2 = deltaH2TR + deltaCp2 * Tdif;
%%
%Temperature change
T1 = (-r1) * deltaH1 +...
r2 * deltaH2;
%
T2 = U * a * (Tw-T);
%
T3 = CpS2 * x(1) +...
CpCOS * x(2) +...
CpH2S * x(3) +...
CpSO2 * x(4) +...
CpH2O * x(5) +...
CpCO * x(6) +...
CpCO2 * x(7) +...
CpH2 * x(8) +...
CpN2 * N2IC;
%
xdot(9,:) = (T1 + T2) / T3;
deltaTln = ((T0-Tw)-(T-Tw))/log((T0-Tw)/(T-Tw)); %Log mean temperature difference
%
end

```

EK-5: MATLAB dosyaları organizasyon şeması

