

KYM 306 Kimyasal Reaksiyon Mühendisliği

Konu 4: KİNETİK MODELLER

Kinetik modeller ya da başka bir deyişle hız modelleri (hızı tepkime bileşenlerinin derişimine ve sıcaklığa bağlayan ifadeler) **ampirik** ve bunlar matematiksel yapıları açısından üç tür olabilir:

1. Üstel kinetik modeller

Hem homojen hem de heterojen katalitik tepkimeler için geçerli olabilir. Tersinmez tepkimelerde hızın sıcaklığa bağıllığı "hız sabiti" (k) içinde, Arrhenius modeline göre tanımlanır; girdi derişimine/derişimlerine bağıllık ise belli bir "üs" ya da "üsler" ileler. Bir kinetik parametre olan üs değerlerine (n) "mertebe" denir.



tersinmez tepkimesi için örnek bir hız modeli aşağıda verilmiştir:

$$-r_A = k C_A^n$$

Arrhenius modeline göre k, mutlak sıcaklık T'ye aşağıdaki gibi bağılıdır:

$$k = A_0 e^{-E/RT}$$

Burada kinetik parametreler A_0 ve E, sırasıyla, "frekans faktörü" ve "aktivasyon enerjisi" olarak adlandırılırlar ve gerçek tepkime hız modellerinde sıcaklığa bağılı değillerdir.

Tepkime tersinir ise hız sıcaklığa, her iki yöndeki hız sabiti (k ve k') ile, ya da ileri yönde tepkime hız sabiti (k) ve denge sabiti (K) ile bağılı olacaktır. Örneğin, her iki yönde de birinci mertebe olan $A \rightarrow Ü$ tepkimesi için kinetik model:

$$-r_A = r_U = k C_A - k' C_U$$

veya

$$-r_A = r_U = k (C_A - C_U / K)$$

2. Michaelis-Menten tipi kinetik modeller

Enzimler tarafından katalizlenen biyokimyasal tepkimeler için kullanılan kinetik modellerdir. Örneğin E enzimi ile katalizlenen $S \rightarrow Ü$ tepkimesi için aşağıdaki denklem geçerli olabilir:

$$-r_S = r_{\dot{U}} = \frac{r_{Maks} C_S}{K_M + C_S}$$

Burada r_{Maks} ve K_M kinetik parametrelerdir.

3. Langmuir-Hinshelwood tipi kinetik modeller

Heterojen katalitik tepkimeler için geçerli olabilen, üstel modellere kıyasla daha karmaşık hız modelleridir.

A → Ü akışkan-katı/katalitik tepkime için aşağıdaki denklem örnek olarak verilebilir:

$$-r_A = r_{\dot{U}} = k \frac{C_A - C_{\dot{U}} / K}{1 + K_A C_A + K_{\dot{U}} C_{\dot{U}}}$$

Burada k , K , K_A ve $K_{\dot{U}}$ denklemin sıcaklığa bağlı kinetik parametreleri; K_A ve $K_{\dot{U}}$ sırasıyla, A ve Ü'nün adsorpsiyon denge sabitleridir.

Genel olarak kinetik model bulurken aşağıdaki yöntem izlenir:

1. Söz konusu tepkime için hangi reaktörde kinetik analiz yapmanın uygun olduğu belirlenir.
2. Sabit belli bir sıcaklıkta (T_1) hız verisi alınır (hangi değişkene karşı neyin ölçüleceğini reaktörün KKD'ı belirtir. Örneğin sabit hacimli KT'de A bileşeni için kütle korunum denklemi $-r_A = -dC_A/dt$ olduğundan zamana karşı A derişimi ölçülür.
3. Hız değerleri bulunur (örneğin KT'de verinin türevi alınarak)
4. Hız modeli varsayılır.
5. Modelin veriyi ne ölçüde temsil ettiği belirlenir (regresyon)
6. Veriyi en iyi temsil eden model 4- ve 5- adımlarını tekrar ederek bulunur.
7. Veriyi en iyi temsil eden modele göre hız sabiti (k_1) belirlenir (T_1 sıcaklığında)
8. Farklı sıcaklıklarda işlemler tekrarlanır k_2, k_3, k_4, \dots bulunur.
9. Arrhenius modeli aşağıdaki gibi doğrusallaştırılıp;

$$\ln k = \ln A_0 - E_A/RT$$

($1/T$; $\ln k$) grafii ile model parametreleri belirlenir.

Verinin diferansiyelini almak yerine veri integre modele uydurulursa adına integral yöntem denir.

Derste Algoritma Uygulamaları

- 1.** Verilen algoritmayı kesikli reaktör için "diferansiyel yöntem" algoritmasına dönüştürünüz.
- 2.** Verilen algoritmayı kesikli reaktör için "integral yöntem" algoritmasına dönüştürünüz.
- 3.** GKT'de alınan verilerle kinetik model bulunmak istenirse nasıl bir algoritma uygulamak gerekir?
- 4.** PAT kinetik model bulmak için uygun bir laboratuvar reaktörü müdür, neden?
- 5.** KT'de alınmış verilerle integral yöntem kullanılarak $A \rightarrow \ddot{U}$ tepkimesinin birinci ve ikinci merteye kinetik modellere uygunluğu nasıl analizlenir, adım adım gerekli grafikleriyle açıklayınız.
- 6.** KT'de alınmış verilerle integral yöntem kullanılarak, stokiyometrik oranda girdiyle gerçekleştirilen $A + 2B \rightarrow \ddot{U}$ tepkimesinin ikinci merteye kinetik modele uygunluğu nasıl analizlenir, adım adım gerekli grafikleriyle açıklayınız.
- 7.** KT'de alınmış verilerle integral yöntem kullanılarak, herhangi bir oranda girdiyle gerçekleştirilen $A + 2B \rightarrow \ddot{U}$ tepkimesinin ikinci merteye kinetik modele uygunluğu nasıl analizlenir, adım adım gerekli grafikleriyle açıklayınız.
- 8.** GKT'de alınmış verilerle $A \rightarrow \ddot{U}$ tepkimesinin kinetik modeli nasıl bulunur, adım adım gerekli grafikleriyle açıklayınız.
- 9.** Bir tepkime kinetiinin Michaelis-Menten Modeline uygun olup olmadığı nasıl bulunur, adım adım gerekli grafikleriyle açıklayınız.
- 10.** $A \rightleftharpoons \ddot{U}$ tersinir tepkimesinin diferansiyel ve integral yöntemlerle kinetik modeli nasıl bulunur, adım adım gerekli grafikleriyle açıklayınız.