

## KYM 306 Kimyasal Reaksiyon Mühendisliği

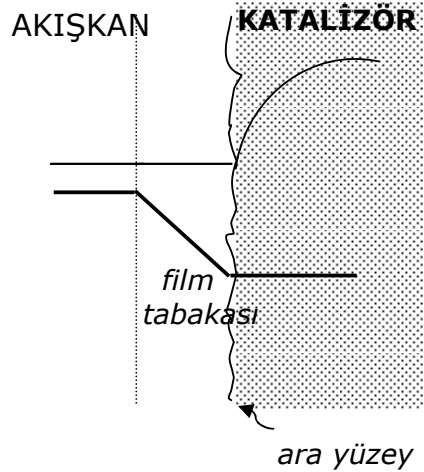
### Konu 7: AKIŞKAN-KATI/KATALİTİK TEPKİMELE

---

Kendisinin net dönüşümü olmadığı halde tepkimenin hızını artıran katalizör katı fazda ise sistem heterojendir, tepkime katalizör aktif konumunda (yüzeyde) gerçekleşir ve tepkime hızı gerçek -yüzey tepkimesi- kinetiği yanında; bileşenlerin katalizör aktif konumlarına adsorpsiyonu, desorpsiyonu, iç (gözenek içi) ve dış (film) kütle aktarımı adımlarından da etkilenir.

Akışkan-katı arayüzeyi yakınındaki derişim (ince çizgi) ve sıcaklık (kalın çizgi) profilleri ile akışkan filmi aşağıda şematik olarak gösterilmiştir. Örnekte akışkan filmi kütle aktarımına karşı direnç göstermezken ısı aktarımına direnç göstermekte; gözenek-içinde ısı aktarımı direnci yokken kütle aktarımı direnci mevcut durumdadır.

Derişim profilinden, profilin girdiye ait olduğu; sıcaklık profilinden tepkimenin endoterm olduğu anlaşılmaktadır.



İç ve dış yayınma dirençlerinin tepkime hızına etkisi "toplam etkinlik katsayısı,  $\eta_0$ " ile tanımlanır. Yayınma dirençleri etkisi altında gözlenen hızın yayınma dirençleri olmadığında gözlenebilecek ideal hıza oranı olarak tanımlanan Etkinlik katsayısı bazı boyutsuz grupların (Thiele modülü, Arrhenius sayısı, Biot sayıları gibi) fonksiyonu olarak kuramsal ağırlıklı yaklaşımlarla belirlenebilir.

**KYM 306 Kimyasal Reaksiyon Mühendisliği**  
**Konu 7: AKIŞKAN-KATI/KATALİTİK TEPKİMELEER - devam**

---

Yüzey tepkimesi hızına adsorpsiyon ve desorpsiyon adımlarının etkileri ise her adımın basit kabul edilmek suretiyle hız ve denge ilişkilerini yazıp, prosesin hızını en yavaş basamağın oluşturduğu diğer basamakların ise dengede olduğu yaklaşımıyla (Langmuir-Hinshelwood-Haugen-Watson, LHHW Modeli) belirlenebilir.

$A \rightarrow \ddot{U}$  akışkan-katı/katalitik tepkime için aşağıdaki denklem yüzey tepkimesi en yavaş kabulü ile türetilmiştir:

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

Farklı adımların hız kısıtlayıcı olduğunu düşünerek türetilen farklı hız denklemlerinden deney verilerini en iyi temsil eden model geçerli olacaktır.

Akışkan-katı/katalitik sistem katalizörün sabit yatağı oluşturduğu bir **dolgulu kolon ise piston akış hidrodinamiği**; katalizör taneciklerinin reaktörde dağıtıldığı bir **akışkan yatak ise tam karışma hidrodinamiği** kabul edilerek ilgili reaktörlere ait KKD ve EKD ile tasarım yapılabilir.

**Tartışma Soruları:**

**1.** Adsorpsiyon, yüzey tepkimesi ve desorpsiyon adımlarını tersinir ve elemanter olarak düşünüp  $A + B \rightarrow \ddot{U} + S$  akışkan-katı/katalitik tepkimesi için LHHW mekanizmasına göre aşağıdaki durumlar için hız denklemini türetiniz.

- a) A'nın adsorpsiyonu en yavaş basamak ise,
- b) B'nin adsorpsiyonu en yavaş basamak ise,
- c) çift konum mekanizmasına göre yürüyen yüzey tepkimesi en yavaş basamak ise
- d)  $\ddot{U}$ 'nün desorpsiyonu en yavaş basamak ise,
- e)  $\ddot{U}$ 'nün desorpsiyonu en yavaş basamak ise.

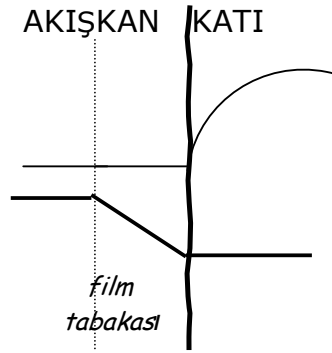
**2.**  $A \rightarrow \ddot{U}$  tepkimesinin tek konum mekanizmasına göre yürüdüğünü ve yüzey tepkimesinin en yavaş basamak olduğunu düşünerek hız denklemini türetiniz.

**KYM 306 Kimyasal Reaksiyon Mühendisliği**  
**Konu 7: AKIŞKAN-KATI/KATALİTİK TEPKİMELELER - devam**

---

3. Bir akışkan-katı/katalitik tepkime için arayüzey yakınındaki derişim ve sıcaklık profilleri Őekildeki gibidir. Buna göre aŐađıdakileri tartıŐınız:

- tepkime termodinamiđi nedir?
- derişim profili girdiye mi ürüne mi aittir?
- gözenek içinde kütle aktarım kısıtlaması var mıdır?
- gözenek içinde ısı aktarım kısıtlaması var mıdır?
- film tabakasında kütle aktarım kısıtlaması var mıdır?
- film tabakasında ısı aktarım kısıtlaması var mıdır?



4. Yukarıdaki soru için cevaplarınızın tersinin (düŐünülecek ikinci seçeneğin) geçerli olması durumunda arayüzey yakınındaki derişim ve sıcaklık profilleri nasıl olurdu?

**Aktif alıŐma Problemleri**



1. Yukarıda verilen toluenin (A) gaz fazında katalitik hidrodealkilasyon tepkimesi ile benzen () ve metan (S) retimi için nc LHHW (Eley-Rideal) mekanizmasının geçerli olduğu düŐünülmektedir. Tersinmez yüzey tepkimesi kısıtlayıcı basamak ise hız denklemini türetiniz.

**KYM 306 Kimyasal Reaksiyon Mühendisliği**  
**Konu 7: AKIŞKAN-KATI/KATALİTİK TEPKİMELEER - devam**

---

**2.** Örnek-1'de verilen tepkime gözeneksiz katalizör ile diferansiyel PAT'nda 600°C'da gerçekleştirilmiş ve Tablo'daki veriler elde edilmiştir. Buna göre Örnek-1'de türetilen hız denkleminin geçerli olup olmadığını belirleyiniz; geçerli ise sabitlerini bulunuz.

Deney No	$-r_A \times 10^{10}; \text{molA/g s}$	$p_{A_i}; \text{atm}$	$p_{B_i}; \text{atm}$	$p_{U_i}; \text{atm}$	$p_{S_i}; \text{atm}$
1	71.0	1.0	1.0	0.0	1.0
2	71.0	1.0	1.0	0.0	4.0
3	41.6	1.0	1.0	1.0	0.0
4	19.7	1.0	1.0	4.0	0.0
5	71.0	1.0	1.0	0.0	0.0
6	142.0	1.0	2.0	0.0	0.0
7	284.0	1.0	4.0	0.0	0.0
8	47.0	0.5	1.0	0.0	0.0
9	71.0	1.0	1.0	0.0	0.0
10	117.0	5.0	1.0	0.0	0.0
11	127.0	10.0	1.0	0.0	0.0
12	131.0	15.0	1.0	0.0	0.0
13	133.0	20.0	1.0	0.0	0.0

**3.** Örnek-1'de verilen tepkime mol olarak %20 A, %40 B ve %40 inert içeren 400 L/dk besleme ile 10 atm basınç ve 600 °C sıcaklıkta, 10 mol/dk hızla Ü üretmek için akışkan yataklı bir reaktörde yapılacaktır. Reaktörde katalizör yoğunluğu 0.4 g/cm<sup>3</sup> reaktör olduğuna göre,

- a)** gerekli katalizör miktarı ve hacmini bulunuz,  
**b)** aynı koşullarda katalizör yoğunluğu 2.3 g/cm<sup>3</sup> reaktör olan bir dolgulu kolon kullanılsaydı katalizör miktarı ve reaktör hacmi ne olurdu?