

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KATALİZÖRLERİN HAZIRLANMASI ve
ENDÜSTRİDEKİ KULLANILIŞLARI**

Kim. Müh. Zeki GÜREL

106327

**F.B.E Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

106327

Tez Danışmanı

: Prof. Dr. Selahattin GÜLTEKİN

Prof. Dr. Hüseyin Afsar

Prof. Dr. Esen Bolat

Selahattin Gültekin

E Bolat

İSTANBUL, 2001

**T.C. YÜKSEK ÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANİSTON MERKEZİ**

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	iii
ŞEKİL LİSTESİ	iv
ÇİZELGE LİSTESİ	vi
ÖNSÖZ	vii
ÖZET	viii
ABSTRACT	ix
1. GİRİŞ	1
2. KATALİZÖRLERİN TANIMLANMASI	2
2.1 Katalizör Nedir?	2
2.2 Katalizörlerin Sınıflandırılması	2
3. ENDÜSTRİYEL KATALİZÖRLER	4
3.1 Endüstriyel Katalizörler: Tanımlaması, Kapsamı ve Önemi	4
3.2 Endüstriyel Katalizörlerin Tarihçesi	7
3.3 Sanayi ve Ekonomi Üzerine Etkileri	9
3.4 Endüstriyel Katalizörlerin Bilime Etkileri	11
3.5 Katalizörlerin Hayat Tarzına Etkileri	12
4. KİMYA ENDÜSTRİSİNDE KATALİZÖRLER	13
4.1 Kimya Endüstrisinde Homojen Katalizörler	13
4.1.1 Geçiş metalli homojen katalitik reaksiyonlar	15
4.2 Kimya Endüstrisinde Heterojen Katalizörler	16
4.3 Homojen ve Heterojen Katalitik Reaksiyonların Karşılaştırılması	17
5. HETEROJEN KATALİTİK REAKSİYONLARDA MEKANİZMA	21
5.1 Heterojen Katalitik Reaksiyonlardaki Basamaklar	21
5.2 Heterojen Katalitik Reaksiyonların Kinetiği ve Mekanizması	24
5.2.1 Heterojen katalitik reaksiyonlarda adsorpsiyonun önemi	24
5.2.2 Kinetik davranış	30
5.2.3 Heterojen katalitik gaz-faz reaksiyonlarının mekanizması	33
5.3 Katalizörlerin Destekler ve Katkı Maddeleri ile Etkileşimi	39
5.4 Promotörler	43
6. KATALİZÖR TASARIMI VE SEÇİMİ	46
6.1 Katalizör Tasarımı ve Seçimi	46
6.1.1 Tasarım ve seçim prensipleri	46
6.2 Katalizörlerin Planlanması, Geliştirilmesi ve Test Edilmesi	49
6.3 Katalizörlerin Hazırlanması	51
6.3.1 Çöktürme	54
6.3.1.1 Çöktürmeyi etkileyen ana değişkenler	55
6.3.1.2 Endüstriyel prosedürler ve ekipmanlar	55
6.3.1.3 Jeller	56
6.3.1.4 Kristallenmiş çökeltiler	59

6.3.2	Hidrotermal dönüşümler	60
6.3.3	Filtrasyon	62
6.3.3.1	Yıkama.....	63
6.3.4	Kurutma	64
6.3.4.1	Normal kurutma ve kuru jeller	64
6.3.4.2	Parçacık kurutma ve aerojeller.....	66
6.3.5	Kalsinasyon.....	67
6.3.5.1	Bir kurujelin kalsinasyonu	69
6.3.6	Şekillendirme işlemleri	71
6.3.6.1	Mikrotaneciklerin şekillendirilmesi	72
6.3.6.2	Granüllerin şekillendirilmesi.....	75
6.3.7	Emdirme.....	80
7.	KATALİZÖRLERİN DEAKTİVASYONU	82
7.1	Katalizör Deaktivasyonu ve Yenilenmesi.....	82
7.2	Katalizör Zehirlenmesi	85
7.2.1	Metallerin zehirlenmesi	85
7.2.2	Yarıiletken oksitlerin zehirlenmesi	88
7.2.3	Katı asitlerin zehirlenmeleri.....	88
7.2.4	Bazı esas zehirlenme prosesleri	89
7.2.5	Zehirlenmenin azaltılması.....	91
7.3	Kirlenme ile Katalizör Deaktivasyonun	93
7.3.1	Kok birikimi ile kirlenme	94
7.4	Katalizörlerin Sinterleşmesi.....	97
7.5	Gaz Fazda Katalizör Kaybı.....	100
8.	KATALİTİK REAKTÖRLER.....	103
8.1	Sabit Yataklı Gaz Fazı Reaktörleri.....	103
8.1.1	Sabit yataklı gaz reaktörlerin sınıflandırılmaları.....	104
8.1.2	Sabit yataklı gaz reaktörlerin proses tasarımı	104
8.1.2.1	İzotermal reaktörler	104
8.1.2.2	Adyabatik gaz reaktörler.....	107
8.2	Gaz-Sıvı Faz Reaktörleri	108
8.2.1	Sızıntı-yatak reaktörlerinin proses tasarımı	110
8.2.1.1	Piston akışlı sızıntı yatak reaktörü.....	113
8.3	Bulamaç Reaktörler	115
8.4	Akışkan Yatak Katalitik Reaktörler	121
9.	SONUÇLAR.....	125
	KAYNAKLAR.....	126
	ÖZGEÇMİŞ.....	127

SİMGE LİSTESİ

a	Katalizör aktivitesi
a	Ampirik sabit
A	Kesit alanı
A	Frekans faktörü
A_c	Kesit alanı
C	Konsantrasyon
C_{pi}	Molar ısı kapasitesi
d_b	Kabarcık çapı
d_p	Partikül çapı
D	Metal kristallerinin dağılımı
E_a	Aktivasyon enerjisi
F	Besleme hızı
g	Yerçekimi sabiti
k	Reaksiyon hız sabiti
K	Denge sabiti
m_{kat}	Katalizör kütlesi
m_i	Molar akış
p	Basınç
r	Reaksiyon hızı
r_D	Deaktivasyon hızı
r_e	Etkin reaksiyon hızı
r_p	Partikül yarıçapı
r_{po}	Gözenek yarıçapı
r_v	Gerçek reaksiyon hızı
R	Gaz sabiti
S	Spesifik yüzey alanı
t	Zaman
T	Mutlak sıcaklık
V_p	Gözenek hacmi
z	Yatak uzunluğu
Z_T	Aktif yüzey bölgelerinin toplamı
Z_T	Toplam reaktör boyu
U_{mf}	Akışkanlaşmanın başladığı hız
ΔH	Reaksiyon ısısı
dV	Diferansiyel hacim
η	Etkinlik faktörü
θ	Kaplama miktarı
ρ	Yoğunluk
ρ_B	Yığınsal yoğunluk
μ	Akışkan vizkozitesi
ε	Katalizör yatağındaki fraksiyonel boşluk
N	Henry sabiti
\mathfrak{R}	Görünür reaksiyon hızı

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1	Katalitik reaksiyonda basamaklar	5
Şekil 3.2	Endüstriyel katalitik reaksiyonların teknik dayanağı	7
Şekil 3.3	1994'te Dünya katalizör ihtiyacı	10
Şekil 3.4	Kimyasal katalizörlerin kullanım alanları	11
Şekil 4.1	Homojen geçiş metali katalitik endüstriyel reaksiyonlar	13
Şekil 5.1	Heterojen katalitik gaz faz reaksiyonun basamakları	21
Şekil 5.2	Gözenek içindeki pozisyona göre konsantrasyon grafiği	23
Şekil 5.3	Etkin reaksiyon hızının sıcaklığa bağımlılığı	24
Şekil 5.4	Langmuir izotermi	27
Şekil 5.5	Langmuir-Hinselwood mekanizması (şematik)	34
Şekil 5.6	Langmuir-Hinselwood mekanizmasına göre çift moleküllü gaz-faz reaksiyonun sınırlandırıcı durumları	35
Şekil 5.7	Eley-Rideal mekanizması (şematik)	37
Şekil 5.8	Eley-Rideal mekanizması ile iki moleküllü gaz-faz reaksiyonu	37
Şekil 5.9	Pt/Al ₂ O ₃ destekli katalizörüyle n-hekzannın reformingi	43
Şekil 6.1	Hedef özellikler ve katalizör seçimine olan etkileri	50
Şekil 6.2	Gözenekli bir katının gözenek hacmi, partikül büyüklüğü ve ortalama gözenek çapı arasındaki teorik bağıntı	54
Şekil 6.3	Silis solunun oluşumu	58
Şekil 6.4	Jel ve pıhtı oluşumu	59
Şekil 6.5	Gözenek hacmi ile hidrotermal dönüşüm ürünlerinin yüzeyi arasındaki teorik bağıntı	61
Şekil 6.6	Tipik otoklav işleminin ana bölümleri	62
Şekil 6.7	Suyun buharlaşması ile kuru jel oluşumu	65
Şekil 6.8	Jelin kurutularak kuru jel oluşması durumundaki gözenek hacmi ve yüzey arasındaki teorik bağıntı	66
Şekil 6.9	Bir hidrojelden aerogel oluşumu	67
Şekil 6.10	Sinterleşme süresince gözenek hacmi, V _p , ve yüzey, S, arasındaki teorik ilişki	70
Şekil 6.11	Bir silika kuru jelde ısıtma esnasında meydana gelen değişiklikler	70
Şekil 6.12	Kuru yakma (kavurma) sıcaklığının bir kurujelin gözenek yüzeyi üzerine etkisi	71
Şekil 6.13	Sabit gözenek hacminde sinterleşme	71
Şekil 6.14	Çeşitli akış modelleri için tipik bir hava kurutma sistemi	73
Şekil 6.15	Mikrotaneciklerin oluşumu	74
Şekil 6.16	Yağ-damlacı pıhtılaşması sistemi	75
Şekil 6.17	Kalıptan çekme operasyon ilkeleri	78
Şekil 6.18	Vida tipi kalıptan çekme sistemleri için operasyon ilkeleri	79
Şekil 6.19	Elek granülasyonu için operasyon ilkeleri	79
Şekil 6.20	İki tip endüstriyel destek-empirme prosesi	81
Şekil 7.1	Katalizörlerin deaktivasyon davranışı	83
Şekil 7.2	Katalizör deaktivasyonu mekanizması	84
Şekil 7.3	Proses sırasında katalizör yenilenmesi ve aktivite kaybı	84
Şekil 7.4	Hidrojen giderici koklaşma	95
Şekil 7.5	Reforming proseslerinde katalizör deaktivasyonu	96
Şekil 7.6	Sabit yataklı katalitik krakingte karbon oluşumunun kraking zamanına göre değişimi	97
Şekil 7.7	Sinterleşmenin gelişimi	98
Şekil 7.8	Alüminin iki şeklinin sinterleşmesi sırasında katalizör alan ve su kaybı	99

Şekil 8.1	Sabit yatakta katalitik aktivitedeki değişim.....	103
Şekil 8.2	İzotermal veya adyabatik sabit yataklı reaktörlerin tasarım denkleminin geliştirilmesi	106
Şekil 8.3	Sıvı-gaz sabit yataklı reaktörlerin değişik tipleri.....	110
Şekil 8.4	Tipik bir aşağı akışlı gaz-sıvı sabit yataklı reaktörün şematik gösterimi.....	112
Şekil 8.5	Gaz ve sıvı reaktanlı bulamaç reaktör sisteminin akış diyagramı	116
Şekil 8.6	Sıvı beslemeli ve sıvı ürün oluşturan bulamaç reaktörün akış diyagramı.....	116
Şekil 8.7	Gaz beslemeli ve gaz ürün oluşturan bulamaç reaktörün akış diyagramı.....	117
Şekil 8.8	Gaz ve sıvı beslemeli ve sadece gaz ürün oluşturan bulamaç reaktörün akış diyagramı.....	117
Şekil 8.9	Gaz beslemeli ve sadece sıvı ürün oluşturan bulamaç reaktörün akış diyagramı.....	118
Şekil 8.10	Gaz fazdan transfer olan A reaktanının konsantrasyon gradyanlarını gösteren gaz-sıvı-katı reaktörlerin kütle transferi ve reaksiyon basamakları .	119
Şekil 8.11	(a) sabit yatak, (b) akışkan yatak, (c) kabarcıklı akış, (d) madde taşınımı reaktörleri (şematik)	121
Şekil 8.12	Akışkan-katı sistemler için farklı tip sistemler.....	123

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1	Katalizörlerin sınıflandırılması3
Çizelge 3.1	Katalitik reaksiyonlarda sık kullanılan analitik teknikler6
Çizelge 4.1	Homojen geçiş metal katalitik reaksiyonları ile endüstriyel prosesler15
Çizelge 4.2	Heterojen katalizörlerin sınıflandırılması.....17
Çizelge 4.3	Homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırılması19
Çizelge 4.4	Homojen ve heterojen geçiş metal katalitik reaksiyonlarının anahtar reaksiyonlarının karşılaştırılması.....20
Çizelge 5.1	Fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması25
Çizelge 5.2	Kimyasal adsorpsiyon örnekleri26
Çizelge 5.3	Önemli katalizör destekleri39
Çizelge 5.4	Katalizör desteklerinin seçimi40
Çizelge 5.5	Destekli nikel katalizörleriyle etanın hidrojenle parçalanması42
Çizelge 5.6	773 K'de destekli platin katalizörleriyle sikloheksanın hidrojen giderilmesi ile benzen oluşması43
Çizelge 5.7	Kimya endüstrisindeki promotör örnekleri44
Çizelge 6.1	Propenin oksidasyonu ile akrolein oluşumu için gerekli katalizörün geliştirilmesi51
Çizelge 6.2	Katalizör imalatında temel işlemler53
Çizelge 6.3	Tanecik oluşum prosesinin seçimine başlangıç maddesinin etkisi76
Çizelge 7.1	Büyük ölçekli endüstriyel proseslerdeki deaktivasyon nedenleri82
Çizelge 7.2	Kimyasal proseslerde katalizör zehirlenmeleri ve inhibitörler.....86

ÖNSÖZ

Bu çalışmada kimya sanayiinde çok büyük öneme sahip olan katalizörlerle ilgili bir araştırma yapılmıştır. Kimyasal proseslerin hemen hepsinde katalizörlerin işlevi büyüktür. Son 30 yılda homojen katalitik reaksiyonlar önemli şekilde gelişmiştir. Heterojen katalizörler daha büyük öneme sahip olmalarına rağmen homojen katalizörlerin de önemi artmaktadır. Bu çalışmada endüstride daha büyük ekonomik öneme sahip olan heterojen katalizörler üzerinde daha fazla durulmuştur. Katalizörlerin deaktivasyonu sorunları kimyasal proseslerde giderilmesi gereken bir durumdur. Katalizör üretilmeden önce tasarım aşamasında kullanılacağı şartlar göz önünde bulundurularak çeşitli koşullar altında incelenmelidir. Bu şekilde ileride proses sırasında doğabilecek sorunlar en aza indirgenmiş olur. Ayrıca katalizörün en verimli şekilde kullanılması için uygun reaktörün seçilmesi de önemlidir.

Bu tez çalışmasında bana yol gösteren danışmanım Sayın Selahattin GÜLTEKİN'e ve bana her zaman destek olan Aileme teşekkürlerimi sunarım.

Kimya Müh. Zeki GÜREL

İstanbul,2001



ÖZET

Katalizörler, kimya sanayiinde vazgeçilmez endüstriyel maddeler olarak hemen hemen her alanda kullanılmaktadır. Kimyasal ürünlerin yaklaşık %85'i üretim sırasında en az bir katalitik safhadan geçmektedir. Katalizörlerin sanayide ki ekonomik önem pazar değerlerinden çok daha fazladır.

Üretimde verimlilik ve tasarruf çok önemli bir duruma gelmiştir. Katalizörler hammaddenin korunması ve safsızlıkların azaltılmasıyla yüksek seçicilik ve yüksek verimlilik elde edilmesini sağlar, kimyasal reaksiyonların hammadde ve enerji gereksinimlerini azaltır.

Katalizör tasarımında dikkat edilmesi gereken bir çok husus vardır. Bir katalizörün kullanışlı olması için aktivite, seçicilik ve kullanım süresi yönünden yeterli olması gerekir. Katalizör tasarımında ileride katalitik sistemin bulunacağı şartlar iyi bilinmeli ve katalizör birçok koşul altında incelenmelidir.

Bu çalışmada katalizörlerin endüstrideki durumları, üretim safhaları ve karşılaştıkları sorunlar; ayrıca katalitik sistemler incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Katalizör, katalizör zehirleri, katalitik reaktörler, destek, promotör.

ABSTRACT

Catalysts are very important industrial substances in chemical industry which are used almost in all fields. Throughout the manufacturing, 85% of the chemical products are passed through at least one catalytic stage. Economic benefit of the catalysts in industry is greater than its market value.

Efficiency and conservation of raw materials and energy in manufacturing became more important. While conserving raw material and reducing impurities catalysts provide high selectivity and efficiency and reduce the needs of raw materials and energy.

There are many important points in catalyst design. A catalyst must be sufficient in activity, selectivity and usage time to be useful. In catalyst design the conditions of the catalytic system must be well defined and the catalysts must be investigated carefully in many conditions.

In this study the situation of the catalysts in industry, their manufacturing stages, the problems of the catalysts and the catalytic systems were investigated.

Keywords: Catalyst, catalyst poisons, catalytic reactors, support, promoter.



1. GİRİŞ

Kimya sanayiinin gelişmesi ile birlikte katalizörler artan bir öneme sahip olmuşlardır. Kimyasal ürünlerin büyük çoğunluğunun üretim safhalarında katalizörler kullanılmıştır. Bu sebepten dolayı katalizörlerin insan hayatındaki önemi çok büyüktür.

Bu çalışmanın amacı katalizörlerin kimya endüstrisindeki öneminin ve kullanım alanlarının, hazırlama tekniklerinin ve karşılaşılan sorunların neler olduğunun anlaşılmasıdır.

İlk olarak katalizörlerin genel tanımı, insan hayatına ve bilime olan etkileri, tarihsel gelişimi ve ekonomik önemi üzerinde durulmuştur. Homojen ve heterojen katalizörlerin reaksiyonları, mekanizmaları ve kullanım alanları açıklanmıştır. Bu çalışmada kimya endüstrisinde daha çok kullanılan heterojen katalizörler daha fazla incelenmiştir. Kimya endüstrisinde önemli bir yer tutan endüstriyel katalizörlerin tasarımı, planlanması ve hazırlanması sırasındaki temel işlemler açıklanmıştır. Ayrıca kimya endüstrisinde katalizörlerin kullanımını sınırlandıran ve katalizörlerin kullanım sürelerini azaltan katalizör deaktivasyonunun sebepleri ve çözüm yolları belirtilmiştir. Son olarak da endüstride kullanılan katalitik reaktör türleri açıklanmıştır.

2. KATALİZÖRLERİN TANIMLANMASI

2.1 Katalizör Nedir?

Katalizör, bir kimyasal reaksiyonu başlatan ve bu reaksiyonun hızına etki eden ve bu reaksiyon tarafından harcanmadan kalan maddedir. Katalizör bir veya daha fazla reaktan ile kimyasal bağlar kurar ve böylece reaksiyon dönüşümünü etkiler. Fakat reaksiyon dengesine önemli bir etkisi yoktur (Gates, 1992).

Çoğu endüstriyel sentez ve hemen hemen bütün biyolojik reaksiyonlar katalizöre ihtiyaç duyar. Katalitik reaksiyonlar çevresel korumasında da çok önemli bir teknolojidir.

Teoride ideal bir katalizör tükenmemektedir. Fakat bu pratikte gerçek değildir. Reaksiyonlar sırasında katalizör bazı kimyasal değişimlere maruz kalır ve katalizörün aktivitesinde azalma meydana gelir (katalizör dekativasyonu). Bu nedenle katalizör yenilenmeli veya değiştirilmelidir.

Reaksiyonları hızlandırmalarından başka katalizörlerin bir diğer önemli özelliği de kimyasal reaksiyonların seçiciliklerine etki etmeleridir. Bu, değişik katalizör sistemleri kullanarak verilen başlangıç maddeleri ile tamamen farklı ürünlerin elde edilebileceği anlamına gelir. Endüstriyel olarak bu reaksiyon kontrolü, katalitik aktiviteden daha önemlidir.

Katalizörler gaz, sıvı veya katı halde olabilirler. Çoğu endüstriyel katalizör sıvı veya katı haldedir.

2.2 Katalizörlerin Sınıflandırılması

Bilinen çok sayıdaki katalizör, yapı, bileşim, kullanım alanı veya yığılma gibi değişik kriterlere göre sınıflandırılabilir.

İki büyük grup vardır: heterojen katalizörler (katı haldeki katalizörler) ve homojen katalizörler (Çizelge 2.1). Ayrıca ara durumlarda söz konusudur; mesela durgun katalizör olarak da bilinen katılara tutunmuş homojen katalizörler (destekli katalizörler). Yaygın kullanılan biyokatalizörlerde (enzimler) bu sınıfa aittir.

Çizelge 2.1 Katalizörlerin sınıflandırılması (Hagen, 1999)

	Katalizörler	
Homojen Katalizörler	Heterojenleştirilmiş Homojen Katalizörler (Enzimler)	Heterojen Katalizörler
→ Asit/baz katalizörleri		→ Yığınsal katalizörler
→ Geçiş metal bileşikleri		→ Destekli katalizörler

Destekli katalizörlerde, katalitik olarak aktif olan madde, geniş bir yüzeye sahip olan ve genellikle gözenekli olan destek malzemesine uygulanır. Heterojen katalizörler daha büyük öneme sahiptirler.

Homojen gaz veya sıvı fazda meydana gelen katalitik prosesler homojen katalitik reaksiyonlar olarak bilinir. Homojen katalizörler reaktanlarla beraber reaksiyon ortamında moleküler olarak dağılan kimyasal bileşikler veya koordinasyon kompleksleridir. Homojen katalizörlere örnek olarak mineral asitleri ve geçiş metal bileşikleri verilebilir. (ör.Okso sentezindeki rodyum karbonil kompleksleri)

Heterojen katalitik reaksiyonları birkaç faz arasında meydana gelir. Genel olarak katalizör katıdır ve reaktanlar gaz veya sıvıdır (Hagen, 1999).

3. ENDÜSTRİYEL KATALİZÖRLER

3.1 Endüstriyel Katalizörler: Tanımlaması, Kapsamı ve Önemi

Katalizörler, endüstriyel araştırmalarda, proses seçiminde, tesis tasarımında ve tesis işletiminde önemli bir faktördür. Kimya sanayinin başarısı önemli derecede katalizör teknolojisine dayanır. Yeni katalizörlerin ve bu yeni katalizörlerin yeni uygulamalarının bulunması, kimya sanayinde önemli gelişmelere yol açmıştır. Bu gelişmeler iş çevrelerinde ve politik faktörlerdeki gelişmelerle birlikte zaman içinde katalizör teknolojisinde daha fazla gelişmeye ve araştırmaya imkan sağlamıştır. Kimyanın ticaret, piyasa ve ekonomi ile olan etkileşimi, sanayii akademik bir ortamdan ayırır.

Katalizörün tanımı hep aynıdır; bir reaksiyonun hızını harcanmadan artıran maddelerdir. Katalizörlerin denge konumu üzerine herhangi bir etkisi yoktur ve bir reaksiyonun termodinamik kanunların elverdiğinin dışında gerçekleşmesine imkan yoktur.

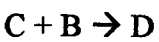
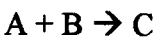
Katalizör araştırmaları yapan bir kişi, adsorpsiyon ve kinetik deneyler ve bunların sonuçları hakkında bilgiye sahip olmalıdır. Örneğin,

$A \rightarrow B$ (şekil 3.1) reaksiyonunda katalitik reaksiyonda bir dizi adım ele alınabilir; (1) dış difüzyon; (2) iç difüzyon; (3) adsorpsiyon; (4) yüzey reaksiyonu; (5) B maddesinin desorpsiyonu ; (6) B maddesinin iç difüzyonu ve (7) B maddesinin dış difüzyonu.

Dış difüzyonda, katalizör parçacığının ebatı ve şekli, reaktörün hacim/çap oranı ve boşluk hızı, akış tipini, geri karışma miktarını ve kalma süresini etkileyen faktörlerdir.

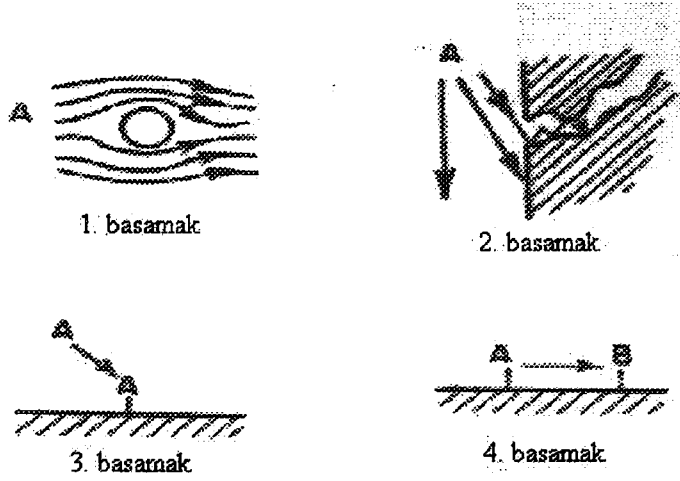
İç difüzyon katalizörün gözenek yapısına bağlıdır. Gözenekler, gözenek çapına bağlı olarak üç çeşit ebat sınıfında rasgele bir şekilde yer alırlar; mikrogözenekler, $<15\text{Å}$; normal gözenekler $15-150\text{Å}$; makrogözenekler $>150\text{Å}$. Gözenek çapı iç difüzyonu etkiler. Bir çok katalizörün yüzey alanını daha çok iç yüzey oluşturur. İç yüzey içinde bir çok çarpışma ve etkileşim meydana gelir. Gözenekler çok çeşitli yapılarla sahiptir. Reaksiyonun iç yüzeyde mi yoksa dış yüzeyde mi meydana geldiğinin bilinmesi önemlidir.

Örneğin ardı ardına gelen bir reaksiyonda;



C istenen üründür ve D miktarı en aza indirgenmelidir. İstenen sonucu elde etmek için bilinen

iki yöntem vardır. Gözenek çapları yeterince küçük tutularak, reaksiyonun katalizör yüzeyinde olması sağlanır. Azaltılmış yüzey alanına (iç yüzey) bağlı olarak azaltılmış reaksiyon hızı elde edilerek ürün için bir seçicilik elde edilmeye çalışılır.



Şekil 3.1 Katalitik reaksiyonda basamaklar (Leach, 1983a)

Bundan farklı olarak geniş bir gözenek büyüklüğü seçilerek, C maddesinin daha fazla B maddesi ile reaksiyona girmesinden önce, gözenek sisteminin dışında yüzeysel bir difüzyonun olması sağlanabilir. Bu yaklaşımla iç yüzey alanı azaltılır.

Böylece eklenen katalizör miktarının optimizasyonu, kimya ve ekonomi bilgisi ve bunların birbiriyle etkileşimlerinin bilinmesini gerektirir. Bu, endüstriyel katalizörler hakkında çalışan bir bilim adamının veya mühendisin karşılaştığı özel bir durumdur. Hem katalizör bilimi hem de ekonomi zaman içinde değişir. Bunun sonucunda yeni ve daha gelişmiş katalizörler bulunacaktır. Bu katalizörler eski ve yeni ürünlerin işlenmesinde kullanılacaktır.

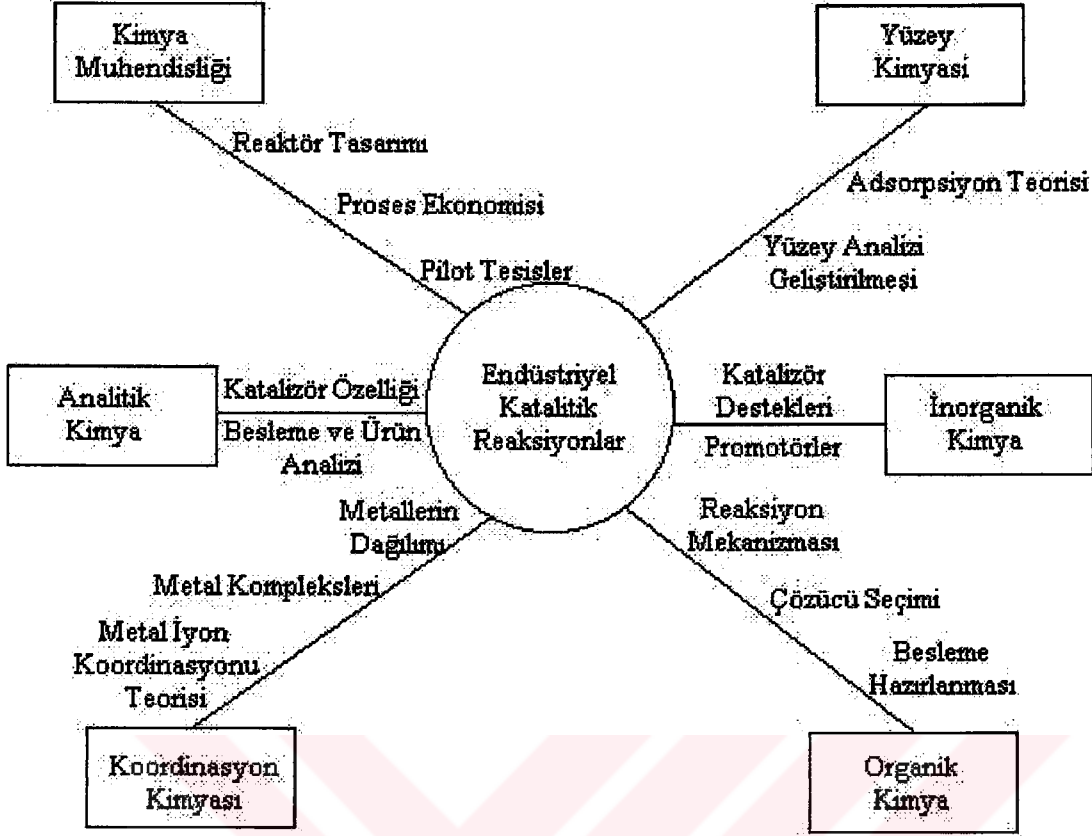
Sanayide katalizör kullanımı katalizör aktivitesinin teorik tahmininden katalizörleri oluşturma işlemlerine kadar geniş bir alanı kapsar. Bu kapsam içinde hem katalizör biliminin sınırlarındaki araştırmalar hem de endüstrinin ihtiyaçlarını karşılayacak ve reaktör tasarımı kriterlerine uygun olacak ticari bir katalizörün önerilmesi yer alır. Bu kapsamda katalizör seçiminin yanında, katalizörün yenilenmesi, denenmesi ve kalite kontrolü de yer alır.

Geride kalan bir kaç on yıl içinde katalizör çalışmalarında meydana gelen önemli bir değişiklik katalizörler üzerinde analitik tekniklerin kullanılmaya başlanmasıdır. Kullanılan bu tekniklerin ve bu tekniklerin uygulamaları ile ilgili örnekler Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Katalitik reaksiyonlarda sık kullanılan analitik teknikler (Leach,1983a)

Özellik	Teknik
Yığmsal	Yüzey alan analizi
	Gözenek hacmi analizi
	X ışınları
	Elektron mikroskop taraması
	İnfrared spektroskopi
	Temel analizler
	Yüzey asitliği
	Isıl gravimetrik analiz
	Yoğunluk
	Yığmsal kırılma mukavemeti
	Partikül büyüklük analizi
	Yüzeysel
Lazer Raman spektroskopi	
X-ışını fotoelektron spektroskopi	
Elektron mikroskop taraması	
Auger elektron mikroskopu	
Seçici yüzey alanı	
Seçici adsorpsiyon	

Endüstriyel katalizörler bir çok bilim alanı arasında teknik bilgi değişimini de sağlar. Modern katalizörler geniş teknik deneyimlerin ve deneysel çalışmaların bir araya getirilmesini gerektirir. Kimya mühendisliği, organik kimya, inorganik kimya, koordinasyon kimyası, analitik kimya ve yüzey bilimleri katalizörlerin tam olarak anlaşılması ve katalizörlerin geliştirilmesi için gerekli olan bilgilerdir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 Endüstriyel katalitik reaksiyonların teknik dayanağı (Leach, 1983a)

3.2 Endüstriyel Katalizörlerin Tarihçesi

Endüstriyel olarak katalizör ilk defa 1746 yılında J. Roebuck tarafından kurşun oda sülfürik asit üretiminde kullanılmıştır. O yıllarda Berzelius katalizör kelimesini henüz kullanmamıştı. 1800'lerde karbondioksit, kükürt trioksit ve klor üretimiyle inorganik sanayide gelişmeler meydana geldi. 1897 yılında P. Sabatier ve R. Senderen nikelin iyi bir hidrojenleme katalizörü olduğunu keşfetti. 1900'lerin başında P. Sabatier "Organik Kimyada Katalizörler" adlı kitabında katalizörler hakkında mükemmel yakın bilgiler vermekteydi. Geçiş halleri, adsorpsiyon ve mekanizmalar hakkındaki sorulara cevaplar verebilmek açısından çok erken olsa da Sabatier doğru soruları sormaktaydı. Katalitik reaksiyon esnasında oluşan geçici kararsız ara ürünler hakkındaki fikirleri oldukça doğrudu.

Başlangıçta çoğu katalizör nispeten saf bileşiklerdi. Çok bileşenli katalizörler üzerine yapılan çalışmalar 1900 yılından sonra Badische Anilin & Soda Fabrik'da (BASF) başladı. Haber, osmium veya uranyum katalizörlerini kullanarak çok yüksek basınçlarda amonyak sentezini keşfetti. BASF'de, Bosch ve çalışma arkadaşları alümin ve alkali promotörleri ile kullanılan

manyetit kullanımını geliştirdi.

Sanayide amonyak eldesi promotörlü demir katalizörlerine dayanır. BASF grubu tarafından su gazı değişimi reaksiyonu yoluyla hidrojen sağlayan bir katalizör geliştirildi.

Bosch, BASF'de karbon monoksidi yüksek basınçlarda hidrojen ile indirgeyerek alkol ve daha yüksek hidrokarbonları elde etmek için çalışmalar gerçekteştirdi. Bu çalışmalar 1923 yılında alkali promotörlü çinko oksit ile krom oksit kullanarak metanol sentezinin elde edilmesi ile sonuçlandı. 1927 yılında Fischer ve Tropsch tarafından sentez gazından sentetik hidrokarbonlar elde edildi.

Reaktanların katalizör yüzeyindeki adsorpsiyonunun önemli olduğu düşünceyi 1900-1920 yılları arasında ortaya çıktı. Langmuir – Hinshelwood ve Rideal – Eley mekanizmaları önerildi. Gazların katılar tarafından adsorpsiyonu ve hidrojenin adsorpsiyonu bir çok bilinmeyenleri de beraberinde getirdi. Örneğin, adsorplanan hidrojen miktarının neden değiştiği veya paladyum gibi bir maddenin nasıl çok fazla miktarda hidrojen adsorplayabildiği bilinmiyordu.

1930'larda, adsorpsiyon alanındaki çalışmalarda bir dizi gelişme meydana geldi.

- 1933 yılında izotoplar kullanılmaya başlandı.
- Brunauer ve Emmet, fiziksel adsorpsiyonu kullanarak katalizörün gözenek geometrisini ve yüzey alanını ölçmeyi başardı.
- Beeck, temel katalizör çalışmaları için buharlaştırılmış metal filmlerini kullandı.
- Roberts, tungsten filamentini hazırladı. Tungstenin metal yüzeylerini temizlemek için yeterince yüksek sıcaklıklara ısıtılabilmesinden dolayı, temiz yüzeyler üzerine ilk defa çalışmalar yapılabilirdi.
- Rideal, diğer metal filamentlerini ve filmlerini hazırladı.

Yeni teknikler uygulanırken adsorpsiyon çalışmaları da katalizör bilimi üzerinde bir etkinliğe sahipti. 1950'lerde aktif merkez ve adsorplanan madde arasındaki etkileşimlerin doğası üzerine çalışmalar yapılmaya başlandı. Günümüzde katalizörlerde bağ oluşumu hakkında yeni bilgilerin bulunması için spektroskopik yöntemler kullanılmaya devam etmektedir.

Geçmiş 60 yıl içinde yeni katalitik proseslerin geliştirilmesinde çok aktif çalışmalar gerçekteşmiştir. Gerçekteşen diğer önemli katalitik gelişmeler içinde Mobil Oil Firması tarafından bulunan ZSM zeolitleri, Monsanto Firması tarafından geliştirilen metanolün karbonilasyonu ile asetik asit oluşumu ve rafinasyon, poliolefinler, oksiklorinasyon için kullanılan yeni nesil katalizörler yer alıyor.

On yıl sabit kalmış sadece bir kaç adet heterojen katalizör bileşiği vardır.

3.3 Sanayi ve Ekonomi Üzerine Etkileri

Kimya sanayi son 20-30 yıl içinde bir gelişme kaydetmiş ve ekonomiyi önemli derecede etkilemiştir. Katalizörler ve katalitik reaksiyonlardan elde edilen ürünler doğrudan veya dolaylı olarak ABD'nin toplam ulusal üretiminin %10-15'ine denk gelmektedir. (Leach,1983a)

Modern endüstrileşmiş yaşam, katalizörler olmadan varolamazdı. Kimyasal ürünlerin yaklaşık %85'i üretim sırasında en az bir katalitik safhadan geçmiştir. Katalizörlerin dünya çapındaki toplam ticari değerleri 5×10^9 \$'dır. Ham petrol rafineri proseslerinde katalizör maliyeti ürün değerinin sadece %0.1'i kadardır. Bu petrokimya ürünlerinde %0.22 değerindedir.

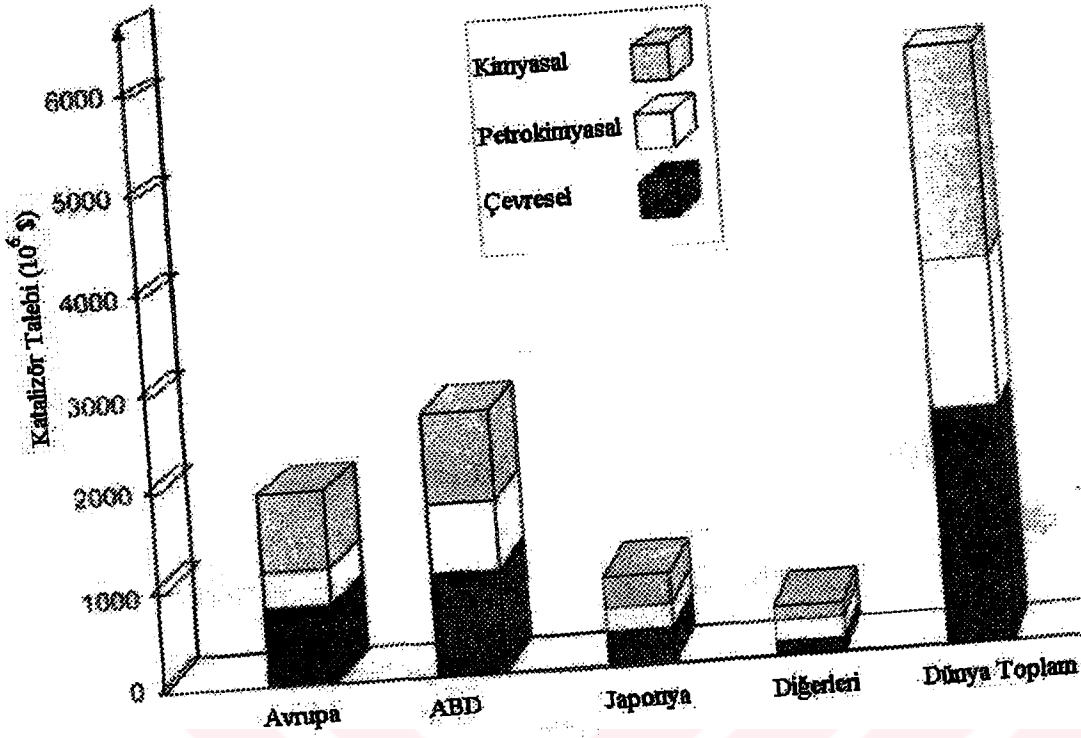
Katalizörün özellikleri proses ekonomisini etkilediği için katalizörlerin ekonomik önemi pazar değerlerinden çok daha fazladır.

Katalizörlerin 100 yıldan fazla zamandır kullanıldıkları alan kimya endüstrisidir. Örneğin sülfat asidinin katalizör ile eldesi 1880'lere dayanıyor. 1920 ve 1930'ların ham petrol işlemleri için kullanılacak katalizörler önce ABD'de sonra Avrupa'da II. Dünya savaşından hemen sonra pazara girdi. 1970'lerden sonra çevresel katalizörler önem kazanmıştır. Bunlar iki gruba toplanabilirler: Endüstriyel katalizörler ve otomobil katalizörleri. Çevresel katalizörlerin amacı ticari değil sadece çevreyi koruma ve hayat standartlarını yükseltmektir. Bu nedenle bu katalizörlerin önemi parasal olarak açıklanamaz.

Katalizör pazarı dört ana alana ayrılabilir (Şekil 3.3);

- Endüstriyel ve otomobil çevresel katalizörleri
- Kimyasal katalizörler
- Petrol katalizörleri

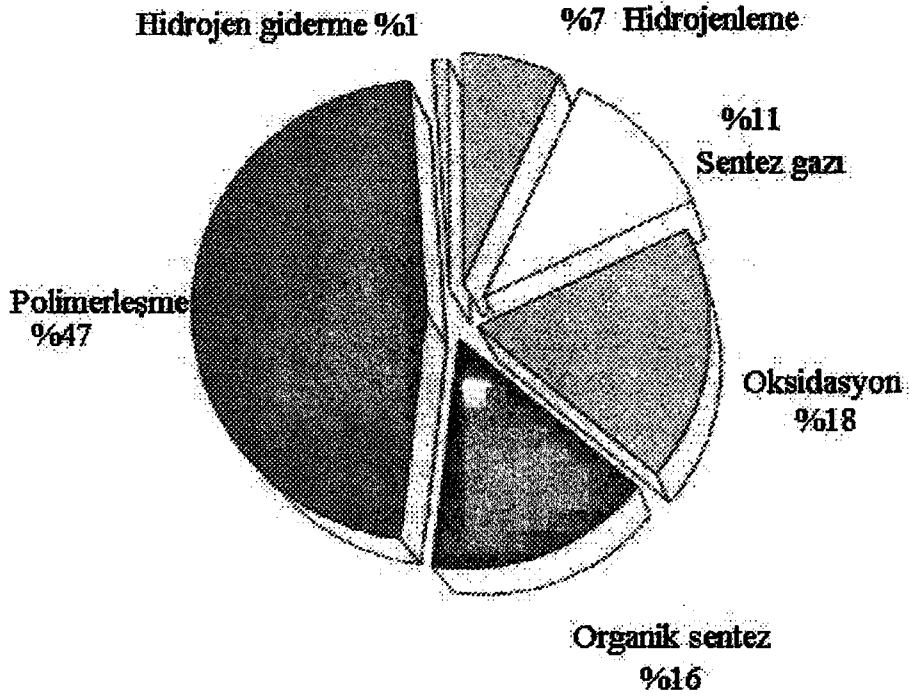
ABD'de ve Japonya'da 1970'lerde devletin çıkardığı yasal düzenlemelerle beraber otomobil katalizörleri pazarı gelişmiştir. Bundan on yıl kadar sonra Avrupa da bunu takip etmiştir. Otomobil katalizörleri pazarının bugünkü değeri 2×10^9 \$ civarındadır. Endüstriyel çevresel katalizörlerde son beş yılda kullanım hacimlerini ikiye katlamışlardır.



Şekil 3.3 1994'te Dünya katalizör ihtiyacı (Hagen, 1999)

Kimyasal ve petrokimyasal katalizörler geçmişten bugüne kadar büyük gelişim göstermiştir. Bu katalizörler halen daha fazla gelişme gösterecek potansiyele sahiptir. Şekil 3.4'te ürün dağılımına göre kimyasal katalizörlerin pazar dağılımları gösterilmiştir. Bu katalizörlerin hemen hemen yarısı polimerleşme proseslerinde kullanılmaktadır.

Katalizörlerin önemli bir görevi de kimyasal reaksiyonların hammadde ve enerji gereksinimlerini azaltmaktır. Katalizör geliştirilmesinde önemli bir hedef, yan ürünlerin azaltılarak hammaddenin korunması ve kirliliğin azaltılması ile yüksek seçicilik ve yüksek verimlilik elde edilmesidir (Hagen, 1999).



Şekil 3.4 Kimyasal katalizörlerin kullanım alanları (yüzde ekonomik değerleri) (Hagen, 1999)

3.4 Endüstriyel Katalizörlerin Bilime Etkileri

Endüstriyel katalizörlerin başlangıcı temel araştırmalarda kullanılmalarına dayanır. Katalizörlerin gelişimi bilimsel gelişmelere bağlıdır. Amaç, deneme yanılma yönteminden çok bilimsel teoriye dayalı yüksek seçicilikli ve yüksek aktiviteli katalizörler elde etmektir.

Sanayi ve akademik çevreler katalizör alanında aralarında geliştirilecek etkileşimden faydalı çıkacaktır. Üzerinde yeterince çalışma yapılmamış bir çok basit kimyasal sentez vardır ve bu sentezlerin bazıları kimyada yeni bir bakış açısını ortaya çıkarabilir. Buna bir örnek, bir alümin katalizörü ile fenol metilasyonu ile o-krezol, 2,6-ksilenol ve 2,3,6-trimetilfenol eldesidir. Bu sentezde 2,6-ksilenolün ilk olarak 2,3- ksilenole veya 2,5- ksilenole izomerleştiği ve daha sonra bunun metanol ile reaksiyona girerek 2,3,6-trimetilfenol oluşturduğu düşünülmekteydi. Fakat daha sonra reaksiyon, izomerleşme sıcaklığı altındaki sıcaklıklarda sızıntı yataklı reaksiyon koşulları altında incelendiğinde, 2,6- ksilenol metilasyonundan 2,3,6-trimetilfenol oluşumunun seçiciliğinin arttığı görüldü.

3.5 Katalizörlerin Hayat Tarzına Etkileri

Bu yüz yıl içinde endüstriyel kimyanın ve katalizörlerin hayat tarzına çok büyük etkisi olmuştur. Son yıllarda, kimyanın çevreye karşı bazı potansiyel zararlı etkilerinin bir kaç makale dışında yeterince açıklanamamasından dolayı, kimyaya karşı olumsuz düşüncüler ortaya çıkmıştır. Ancak hiç kimse 20. yüz yıl içinde insanlığın hayatını değiştiren endüstriyel ürünleri kullanmadan yaşayabilmeyi göze alabilir. Endüstriyel ürünlerin insanlık üzerine en bariz etkileri şu alanlarda gerçekleşmiştir.

- Taşımacılık: yakıt, lastik, yapı malzemeleri (plastikler) ve kirlilik kontrolü
- Gıda: paketlenme, gübreler ve tarım ilaçları
- Giyim: naylon, polyester ve orlon
- Deterjanlar ve kozmetik: biyolojik olarak bozunabilen maddeler
- Ev eşyaları ve mobilya: yapı malzemeleri, yalıtım
- İnşaat malzemeleri: plastik borular, yalıtım ve mühendislik uygulamalarında kullanılan plastikler
- Oyuncaklar: plastik malzemeler

Organik kimya sanayisinin ürünlerinin yaklaşık olarak %85 i plastik uygulamalarında kullanılmaktadır.

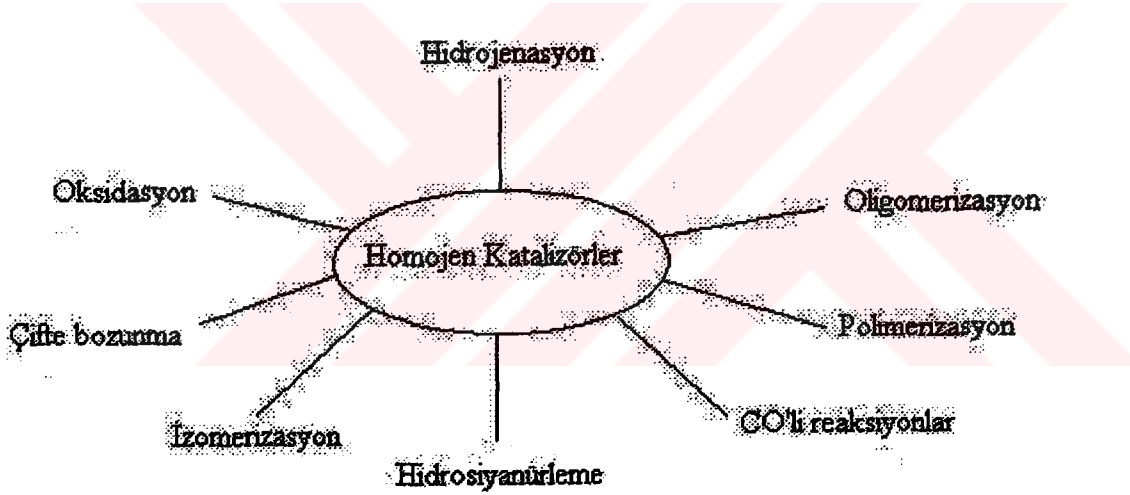
Endüstriyel katalizörler kirlilik kontrolü sorunlarına da çözüm getirmiştir. Katalizörler hidrokarbonların, karbon monoksidin ve azot oksidlerin atık gazlardan uzaklaştırılmasında kullanılır. Asıl sorun, üretim prosesinde oluşan atıkları minimize edecek veya tamamen ortadan kaldıracak kimyasal prosesler gerçekleştirmektir. Katalizörler bu çeşit kirlilik önleyici proseslerin geliştirilmesinde çok önemli bir role sahip olacaktır (Leach,1983a).

4. KİMYA ENDÜSTRİSİNDE KATALİZÖRLER

4.1 Kimya Endüstrisinde Homojen Katalizörler

Son 30 yılda homojen katalitik reaksiyonlar önemli şekilde gelişmiştir. Geçiş metal katalizörleriyle ilgili bir çok yeni proses geliştirilmiştir ve birçok yeni ürün ortaya çıkmıştır. Heterojen katalizörlerin daha fazla ekonomik öneme sahip olmalarına rağmen homojen katalizörlerinde önemi gittikçe artmaktadır. Katalitik proseslerde homojen geçiş metalli katalitik reaksiyonların payının %10-15 olduğu tahmin edilmektedir.

Homojen geçiş metal katalitik reaksiyonları Şekil 4.1'de gösterildiği gibi kimya endüstrisinin hemen hemen bütün alanlarında kullanılmaktadır.



Şekil 4.1 Homojen geçiş metalli katalitik endüstriyel reaksiyonlar (Hagen,1999)

Homojen hidrojenleme polimer sentezinde, aldehitlerin alkollere hidrojenlenmesinde (okso prosesi), asimetrik hidrojenlemede ve benzenin sikloheksana hidrojenlenmesinde kullanılır.

Homojen katalizörlerin en önemli endüstriyel kullanımı, hidrokarbonların oksijen veya peroksitlerle oksidasyonudur.

Oligomerleşme reaksiyonları mono-olefinler ve – dien'leri içerir; polimerleşme reaksiyonları da mekanik olarak buna benzerdir. Çözünür veya çözünmez geçiş metal katalizörleri ile

polimerleşme ve kopolimerleşme şunları üretmek için üretilir.

- Polietilen ve polipropilen (Ti- ve Zr- tabanlı katalizörler)
- Etilen-butadien lastiği
- Poli (cis-1,4-butadien)
- Poli (cis-1,4-izopren)

Geçiş metal kompleksleriyle hazırlanan polimerler radikal polimerleşmesiyle hazırlananlardan daha farklı fiziksel özelliklere sahiptir.

CO'li reaksiyonlar, homojen katalitik reaksiyonların önemli kullanım alanlarından biridir. İlk endüstriyel proseslerde bulunurlar ve Walter Reppe (BASF, Ludwigshafen) ve Otto Roelen (Ruhchemie, Oberhausen) isimleri bunlar üzerinde çalışmıştır.

Butadienin, nikel kompleksleri varlığında iki mol HCN ile hidrosiyanürleşmesi ile adiponitril oluşur. Bu proses endüstriyel ölçekte DuPont tarafından geliştirilmiştir.

Homojen katalizörleri içeren izomerleşme prosesleri genellikle endüstriyel proseslerde ara kademelerdir.

Mono- ve diolefinlerin çifte bozunmaları hem heterojen hem de homojen katalitik reaksiyonlar ile gerçekleştirilir. Çifte bozunma basamaklarını içeren en önemli prosesler heterojen katalizörlere dayanan SHOP prosesi ve Phillips triolefin prosesidir.

Ayrıca homojen katalizörler, küçük ölçekli fakat ilaç ve zirai kimyasalları gibi yüksek değerlikli ürünlerin üretiminde de kullanılır. Çizelge 4.1 homojen katalizörleri içeren en önemli endüstriyel prosesleri özetlemektedir.

Çizelge 4.1 Homojen geçiş metal katalitik reaksiyonları ile endüstriyel prosesler (Hagen, 1999)

Ünit Operasyon	Proses/ürünler
Olefinlerin ikizleşmesi (dimerleşme)	Mono-olefinlerin ikizleşmesi (Dimersol prosesi); bütadien ve etilenden 1,4-hekzadien sentezi (DuPont)
Olefinlerin oligomerleştirilmesi	Bütadienin trimerleştirilmesi ile siklododekatrien oluşumu (Hüls); etilenin oligomerleştirilmesi ile α -olefinlerin oluşumu (SHOP, Shell)
Polimerleşme	Olefinlerden ve -dienlerden polimer oluşumu (Ziegler-Natta-katalitik reaksiyonu)
CO reaksiyonları	Karbonilasyon (hidroformilasyon, hidrokarboksilasyon, Reppe reaksiyonları), metanolün karbonilleme ile asetik asit oluşumu (Monsanto).
Hidrosiyanatlama	Bütadien ve HCN'den adiponitril oluşumu (DuPont)
Oksidasyon	Siklo heksan oksidasyonu; karboksilik asit üretimi (adipik ve terefitalik asit); epoksitler (propilen oksit, Halcon prosesi); asetaldehit (Wacker-Hoecsht)
İzomerleştirme	Çifte bağların izomerleşmesi; 1,4-diklor 2-büten'in 3,4-diklor-1-büten'e izomerleşmesi (DuPont)
Hidrojenleme	Asimetrik hidrojenleme (Monsanto); benzende sikloheksan oluşumu

4.1.1 Geçiş metalli homojen katalitik reaksiyonlar

Endüstriyel homojen katalitik reaksiyonlarındaki çoğu gelişme metalorganik katalizörlerin gelişimine bağlıdır. Binlerce metalorganik kompleksi (ör. Metal-karbon bağlı bileşikler) son birkaç on yılda bilinmeye başlanmıştır. Geçiş metallerinin organik kimyasının hızlı gelişimi bunların potansiyel endüstriyel katalizör olmalarındandır.

Organo geçiş metal katalitik reaksiyonların kimyası metal merkezine bağlı olan organik ligandların reaktivitesi cinsinden açıklanır. Geçiş metallerinin d - orbitali, H (Hidrür), CO ve alkenler gibi ligandların diğer reaksiyonlara doğru aktifleşmelerini sağlayacak şekilde bağlanmalarına izin verir.

Katalitik çevrimlerdeki en önemli reaksiyonlar aynı metal merkezinin koordinasyon küresinde konuşlanmış ligandları içerenlerdir. Moleküler dönüşümler genellikle reaktanların merkez atoma serbest koordinasyonunu ve koordinasyon küresinden ürünlerin serbest bırakılmasını gerektirir. Her iki proseste olabildiğince düşük aktivasyon enerjisi ile ilerlemelidir ve bu nedenle kararsız metal kompleksleri gereklidir. Bu tip kompleksler boş koordinasyon bölgesine veya en azından zayıf bağlı bir liganda sahiptir.

Koordinasyon kompleksleri ligandların iki gruba ayrılması ile sınıflandırılabilir:

- İyonik ligandlar: F^- , Cl^- , OH^- , Alkil⁻, Aril⁻, CH_3CO^-
- nötral ligandlar: CO, alkenler, fosfinler, fosfitler, arsin, H_2O , aminler

Bu ayrım, oksidasyon halinin atanması ve reaksiyon gidişinin tanımlanması için faydalıdır. Şu bilinmelidir ki; bu tanımlama büyük oranda biçimsel yapı ile ilgilidir ve bazen gerçek bağlanma durumunu göstermez. Bu nedenle hidrojen ligandlarının çoklukla H^- gibi ve alkil grupları R^- gibi tepkimeye girdiği doğru olsa bile örneğin metil gruplarının CH_3^- veya CH_3^+ gibi tepkime vermeleri de doğaldır (Hagen, 1999).

4.2 Kimya Endüstrisinde Heterojen Katalizörler

Heterojen katalitik reaksiyonlarda daha çok seçilen aktif maddenin yüzeyinin spesifik kimyasal özellikleri üzerinde durulur. Bundan dolayı yığinsal katının kimyası ortaya çıkar ve katının yığinsal özellikleri hakkındaki bilgilerden yüzeyin katalitik aktivitesi hakkında bilgi elde edilir. Burada ilk anlaşılması gereken katının kimyasal yapısına göre hangi tür reaksiyon en iyi sonucu vereceğidir. Çizelge 4.2, katıları katalitik özelliklerine göre yüzeysel sınıflandırmasını göstermektedir.

Çizelge 4.2 Heterojen katalizörlerin sınıflandırılması (Bond,1974)

Sınıf	Fonksiyon	Örnekler
Metaller	Hidrojenleme Hidrojen giderme Hidrojenle parçalama	Fe, Ni, Pd, Pt, Ag
Yarı iletken oksitler ve sülfidler	Oksidasyon Hidrojen giderme Kükürt giderme	NiO, ZnO, MnO ₂ , Cr ₂ O ₃ , Bi ₂ O ₃ -MoO ₃ , WS ₂
Yalıtkan oksitler	Dehidratasyon (susuzlaştırma)	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO
Asitler	Polimerizasyon İzomerizasyon Kraking Alkilasyon	H ₃ PO ₄ , H ₂ SO ₄ , SiO ₂ -Al ₂ O ₃

Bir katalitik reaksiyonun oluşması için katalizör ve reaktan-ürün sistemi arasında kimyasal bir etkileşim olmalıdır. Fakat bu etkileşim katalizör yüzeyi hariç yapısında herhangi bir değişime sebep olmamalıdır. Bu nedenle katalizör, reaktan ve ürün arasında bir uygunluk olmak zorundadır.

Çizelge 4.2'ye göre geçiş metalleri özellikle hidrojen ve hidrokarbon içeren reaksiyonlarda iyi katalizördürler. Çünkü bu maddeler metal yüzeyinde kolayca adsorplanırlar. Birkaç örnek dışında reaksiyon yüzeyin iç kısımlarında fazla gözlenmez. Bazı metaller oksidasyon katalizörü olarak kullanışsızdır. Çünkü gerekli sıcaklıklarda oksitlenirler. Sadece soy metaller (ör. paladyum, platin ve gümüş) oksidasyon katalizörü olarak kullanılabilirler. Diğer yandan bir çok oksit iyi birer oksidasyon katalizörüdür. Çünkü bunlar oksijen ve diğer moleküller ile etkileşime girerler. Oksijen ile çok fazla etkileşime girmeyen alümin, silis ve magnezyum oksit zayıf oksidasyon katalizörleridir. Fakat bunlar suyu kolaylıkla adsorplarlar ve böylelikle dehidratasyon reaksiyonlarında kullanılabilirler (Bond,1974).

4.3 Homojen ve Heterojen Katalitik Reaksiyonların Karşılaştırılması

Tek akışkan fazda meydana gelen katalitik reaksiyona homojen katalitik reaksiyon, birden fazla fazda meydana gelen katalitik reaksiyona heterojen katalitik reaksiyon denir. Heterojen

katalitik reaksiyonlara örnek olarak katı katalizör ve gaz faz içeren sistemler verilebilir (Gates,1992).

Heterojen katalitik reaksiyonlarda katalizörle reaktanlar arasında genelde faz sınırı olmasına rağmen homojen katalitik reaksiyonlarda katalizör, başlama maddeleri ve ürünler aynı fazda bulunurlar. Teoride her bağımsız atom katalitik olarak aktif olabileceğinden homojen katalizörler, heterojen katalizörlere oranla daha fazla dağılma derecesine sahiptir. Heterojen katalizörlerde sadece yüzey atomları aktiftir.

Yüksek dağılma derecesinden dolayı homojen katalizörler heterojen katalizörlere oranla birim metal kütlelerinde daha yüksek aktivite gösterir. Reaksiyon karışımındaki moleküllerin yüksek hareketliliği substrat molekülleri ile daha fazla çarpışmaya sebep olur. Reaktanlar katalitik olarak aktif merkeze herhangi bir yönden yaklaşabilir ve aktif merkezdeki reaksiyon komşu merkezleri engellemez. Bu, daha az katalizör konsantrasyonlarının ve daha hafif reaksiyon koşullarının kullanılmasını sağlar.

Homojen geçiş metal katalizörlerinin en göze çarpan özellikleri ulaşılabilen en yüksek seçicilikleridir. İyi bilinen reaksiyon bölgeleri nedeniyle homojen katalitik reaksiyonların mekanizması nispeten daha iyi anlaşılmıştır. Mekanik araştırmalar, spektroskopik metotlarla reaksiyon koşulları altında yapılır. Heterojen katalitik reaksiyonlarda oluşan proseslerin genelde anlaşılması güçtür.

Sıvı fazdaki organometalik komplekslerin ısıl karalılıkları nedeniyle endüstride kullanılan homojen katalizler 200 °C'nin altındaki sıcaklıklarda sınırlandırılmıştır. Bu sıcaklık değerlerinde homojen katalizörler ligand eklenmesi ile kararlılaştırılabilir veya değiştirilebilir. Ayrıca önemli çözücü etkileri meydana gelir.

Endüstride iki tip katalizörde kimyasal ve fiziksel prosesler sonucunda deaktivasyona maruz kalır. Çizelge 4.3 iki tür katalizörün avantaj ve dezavantajları özetlenmiştir.

Çizelge 4.3 Homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırılması (Hagen, 1999)

	Homojen	Heterojen
Etkinlik		
Aktif merkezler	Tüm metal atomları	Sadece yüzey atomları
Konsantrasyon	Düşük	Yüksek
Seçicilik	Yüksek	Daha düşük
Difüzyon sorunları	Pratik olarak yok	Var (kütle transfer kontrollü reaksiyonlar)
Reaksiyon koşulları	Ilımlı (50-200 °C)	Sert (genellikle >250 °C)
Kullanılabilirlik	Sınırlı	Geniş
Aktivite kaybı	Ürün zehirlenmesi ile tersinmez reaksiyon (küme oluşumu)	Metal kristallerinin sinterleşmesi; zehirlenme
Katalizör özellikleri		
Yapı/stokiometri	Belirlenmiş	Belirlenmemiş
Modifikasyon olanakları	Yüksek	Az
Isıl kararlılık	Düşük	Yüksek
Katalizör ayrışımı	Bazen zahmetli (kimyasal ayrıştırma, distilasyon, ekstraksiyon)	Sabit yataklı: gerek yok süspansiyon: filtrasyon
Katalizör geri dönüşümü	Mümkün	Gerek yok (sabit yatak) veya kolay (süspansiyon)
Katalizör kayıp maliyeti	Yüksek	Düşük

Homojen geçiş metal katalizörlerin en önemli dezavantajı katalizörün üründen zor ayrılmasıdır. Heterojen katalizörler ya prosesten otomatik olarak uzaklaştırılır (ör. sabit yataklı reaktörde gaz fazı reaksiyonu) ya da filtrasyon veya santrifüjleme gibi basit metotlarla ayrılabilir. Homojen katalizör kullanıldığında sıklıkla distilasyon, sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve iyon değişimi gibi daha karmaşık prosesler kullanılır.

Homojen katalizörlerin ayrışabilirlikleri, hem organik hem de sulu fazlarda çözünebilen organometalik kompleksler kullanılarak son birkaç yıldır iyileştirilmiştir. Bunlar, reaktör çıkışındaki ürün akımından sulu faza transfer edilerek giderilebilir. Bu iki-faz metodu halen büyük ölçekli endüstriyel proseslerde başarıyla kullanılmaktadır.

Homojen ve heterojen geçiş metal katalizörleri arasında benzerlikler de vardır. Birçok homojen ve heterojen katalizör mekanizmaları, ara ürün ve ürün dağılımına göre benzerlikler gösterir.

Çizelge 4.4’de gösterildiği gibi hidrat giderilmesi ve oksitleyici ekleme gibi homojen katalitik anahtar reaksiyonları, heterojen katalitik reaksiyonlarda ayrışmalı kimyasal adsorpsiyona benzer.

Çizelge 4.4 Homojen ve heterojen geçiş metal katalitik reaksiyonlarının anahtar reaksiyonlarının karşılaştırılması (Hagen, 1999)

Homojen faz Oksad reaksiyonları	Heterojen faz Ayrıştırıcı kimyasal adsorpsiyon
$\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{Ir}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl} \end{array}$	$\text{H}_2 + \begin{array}{c} \text{---} \text{P} \text{---} \text{P} \text{---} \\ \quad \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{---} \text{P} \text{---} \text{P} \text{---} \\ \quad \end{array}$
$\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2 + \text{HC} \equiv \text{CR} \rightleftharpoons \text{Pt}(\text{H})(\text{C} \equiv \text{CR})(\text{PPh}_3)_2$	$\text{R}-\text{C} \equiv \text{CH} + \begin{array}{c} \text{---} \text{M} \text{---} \text{M} \text{---} \\ \quad \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{C} \equiv \text{C}-\text{R} \\ \quad \\ \text{---} \text{M} \text{---} \text{M} \text{---} \\ \quad \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{Ph}_2\text{P} \text{---} \text{Ir}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{Ph}_2\text{P} \text{---} \text{Ir}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{H} \end{array}$	$\text{C}_6\text{H}_6 + \begin{array}{c} \text{---} \text{P} \text{---} \text{P} \text{---} \\ \quad \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{---} \text{P} \text{---} \text{P} \text{---} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$

Homojen katalizörlerin ayrışabilirliğinin artırılmasının, örneğin katı destek üzerine sabitleme ile gerçekleştirilmesi henüz yaygınlaşmamıştır. Çoğu araştırma projesinin amacı homojen katalizörlerin yüksek seçiciliğinin, daha kolay katalizör ayrılmasının avantajlarının kullanılması sırasında da sürdürülmesidir (Hagen, 1999).

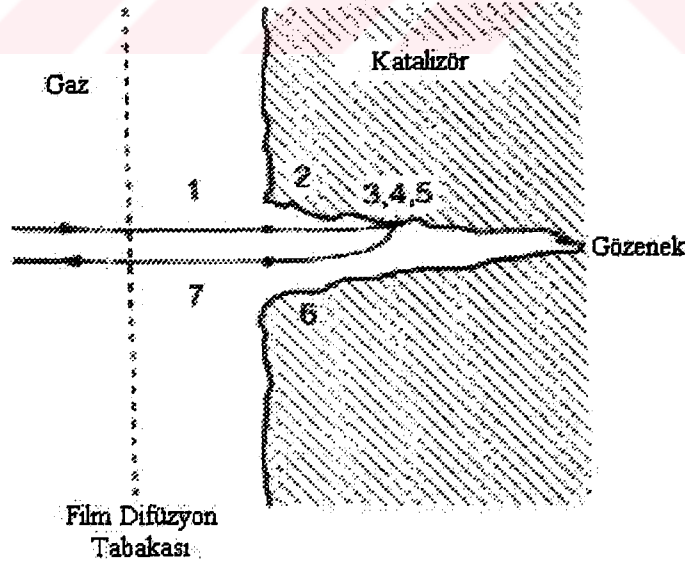
5. HETEROJEN KATALİTİK REAKSİYONLARDA MEKANİZMA

5.1 Heterojen Katalitik Reaksiyonlardaki Basamaklar

Heterojen katalitik reaksiyonlar kimyasal ve fiziksel reaksiyon basamaklarından oluşur. Katalitik prosesin oluşması için başlangıç maddeleri katalizöre taşınmalıdır. Böylece gerçek kimyasal reaksiyondan ayrı olarak difüzyon, adsorpsiyon ve desorpsiyon prosesleri tüm reaksiyonun ilerlemesi için önem kazanır.

Aşağıda gözenekli katalizör üzerinde katalitik gaz reaksiyonunun en basit hali gösterilmektedir. Reaksiyon basamakları şu şekilde gerçekleşir; (Şekil 5.1)

- 1) Sınır tabaka boyunca başlangıç maddelerinin katalizör yüzeyine difüzyonu.
- 2) Başlangıç maddelerinin gözenekler içine difüzyonu.(gözenek difüzyonu)
- 3) Gözeneklerin iç yüzeyinde reaktanların adsorpsiyonu.
- 4) Katalizör yüzeyinde kimyasal reaksiyon.
- 5) Katalizör yüzeyinden ürünlerin desorpsiyonu.
- 6) Ürünlerin gözeneklerden dışarı difüzyonu.
- 7) Ürünlerin sınır tabaka boyunca katalizörden dışarı ve gaz fazı içine difüzyonu.



Şekil 5.1 Heterojen katalitik gaz faz reaksiyonun basamakları (Hagen, 1999)

Heterojen katalitik reaksiyonlarda katalizör yüzeyinde reaktanların ve ürünlerin kemisorpsiyonu önemlidir. Bu nedenle gerçek kimyasal reaksiyon (4. Basamak) 3. ve 5. basamaklardan bağımsız olarak düşünülemez. Bu nedenle bu basamaklar reaksiyonun mikro kinetiği içine dahil edilmelidir. Diğer taşınım proseslerinin tartışıldığı durumlar makro kinetiğin kullanıldığı durumlarda rol oynar. Etkin reaksiyon hızı olarak bilinen ölçülmüş reaksiyon hızı, en kuvvetli şekilde engellenen ve bu nedenle de reaksiyon dizisinin en yavaş basmağı tarafından belirlenir. Bu hız belirleyici basamak ayrıca reaksiyon düzenini de belirler. Etkin reaksiyon hızı birçok parametre tarafından etkilenir. Bunlara faz sınırının yapısı, katalizörün yığınsal yoğunluğu, gözenek yapısı ve difüzyon sınır tabakadaki taşınım oranı dahildir. Eğer fiziksel reaksiyon basamakları hız belirleyici ise katalizör kapasitesinden yeterince yararlanılamaz.

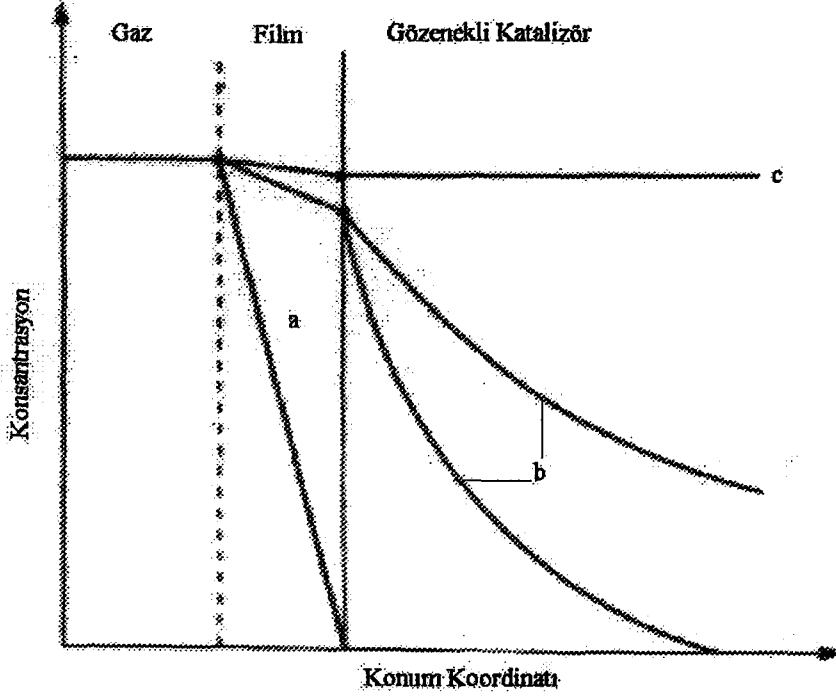
Eğer mekanizma belirlenmek isteniyorsa ve bu hız denklemleri ile açıklanmak isteniyorsa sadece 3. ve 5. basamakların hız belirleyici olduğundan emin olunmalıdır.

Örneğin film difüzyon direnci reaktördeki gaz hızının artırılması ile azaltılabilir. Gözenek difüzyonu etkin bir durumdaysa dış yüzey alanının iç yüzey alanına oranı çok küçüktür. Bu tip bir durumda katalizör partikül büyüklüğünü azaltmak difüzyon yolunu kısaltır ve reaksiyon hızı gözenek difüzyonuna bağımlılık kalkana kadar artar.

Gözenek içindeki pozisyona karşı konsantrasyonun durumunu gösteren grafikten reaksiyon hızının taşınım hızına oranı hakkında bilgi elde edilir.

Şekil 5.2'de gösterildiği gibi aşağıdaki bölgeler şu şekilde ayırt edilebilir;

- a) Film difüzyon bölgesi: reaksiyon, film tabakadaki difüzyona ve gözeneklerdeki difüzyona kıyasla hızlıdır.
- b) Gözenek difüzyon bölgesi: Reaksiyon, gözeneklerdeki difüzyona kıyasla hızlıdır ama film difüzyonuna göre yavaştır.
- c) Kinetik bölge: Reaksiyon, gözeneklerdeki difüzyona ve gaz filmi boyunca olan duruma göre yavaştır.

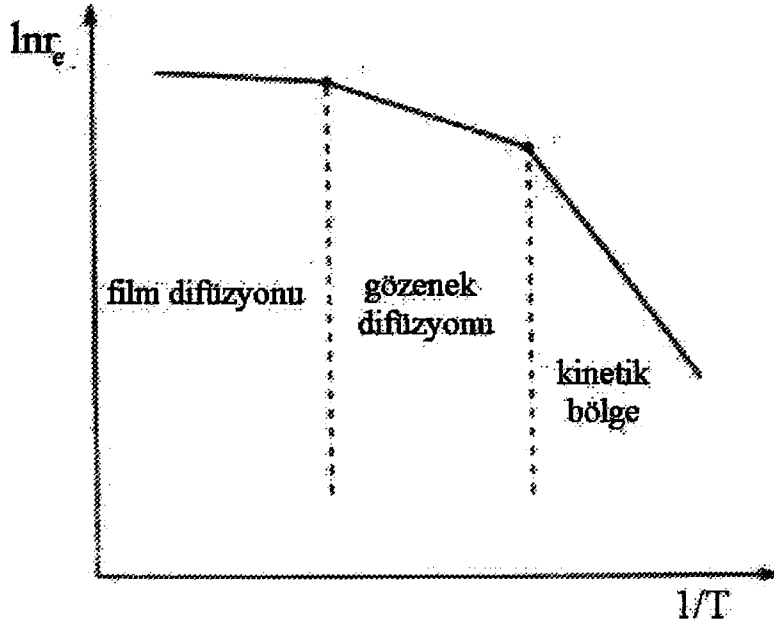


Şekil 5.2 Gözenek içindeki pozisyona göre konsantrasyon grafiği (a) Film difüzyon bölgesinde konsantrasyon-konum eğrisi (b) gözenek difüzyon bölgesi ve (c) kinetik bölge (Hagen, 1999)

Sıcaklığın değiştirilmesi reaksiyon/taşıma oranını değiştirir (Şekil 5.3). Kinetik bölgede reaksiyon hızı, Arrhenius Kanunu'na uyan homojen reaksiyondaki gibi artan sıcaklıkla hızlı bir şekilde artış gösterir. Gözenek difüzyon bölgesinde reaksiyon hızı da ayrıca Arrhenius Kanunu'na uyarak artar fakat aynı zamanda konsantrasyon profili daha dik hale gelir. Böylece sürekli azalan katalizör fraksiyonu aktif haldedir. Bu ise kinetik bölgeye göre reaksiyon hızında daha az artışa neden olur.

Film difüzyon bölgesinde, etkin hız artan sıcaklıkla beraber yavaşça artar çünkü difüzyon çok az bir şekilde sıcaklığa bağlıdır. Pratik olarak reaksiyon direnci yoktur ve gaz katalizör yüzeyinde tam dönüşüme uğrar.

Toplam katalitik prosesin matematiksel uygulaması, fiziksel ve kimyasal reaksiyon basamaklarının zıtlığı ve kimyasal reaksiyonların reaksiyon ısıları nedeniyle zorlaşır. Bu ise sıcaklık ve basınç gradyanlerinin matematiksel olarak çözülmesini zorlaştırır.



Şekil 5.3 Etkin reaksiyon hızının sıcaklığa bağımlılığı (Hagen, 1999)

5.2 Heterojen Katalitik Reaksiyonların Kinetiği ve Mekanizması

Katalitik bir reaksiyonun kinetik parametreleriyle ilgili bilgiler çok önemlidir. Bu bilgiler şu şekilde sıralanabilir:

- 1) Reaksiyonun mekanizması hakkındaki çalışmalar için reaksiyon mertebesi ile ilgili bilgiler gereklidir. Tam bir reaksiyon mekanizması katalizörün bilimsel olarak optimize edilmesine olanak sağlar.
- 2) Katalizör partiküllerinin büyüklüğünü ve şeklini de içeren reaktör tasarımı direkt olarak reaktanların reaksiyon mertebesine ve termodinamik koşullara dayanır.
- 3) Reaksiyon hızı üzerine sıcaklığın tesiri, toplam katalitik prosesin en yavaş basamağı gibi çok yararlı göstergeler verebilir.

5.2.1 Heterojen katalitik reaksiyonlarda adsorpsiyonun önemi

Önce fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) ayırt edilmelidir.

Fiziksel adsorpsiyon van der Waals kuvvetlerinin bir sonucudur ve buradaki adsorpsiyon ısısının, adsorplanan maddenin buharlaşma ısısının büyüklüğüyle karşılaştırılması mümkündür. Kimyasal adsorpsiyonda katalizör ve başlangıç maddesi arasında kimyasal bağlar oluşur. Oluşan yüzey molekülleri serbest adsorplanmış moleküllerden daha reaktiftir ve

adsorpsiyon ısısının kimyasal reaksiyon ısıyla karşılaştırılması mümkündür. Bu olay şöyle örneklenebilir; Karbon üzerinde oksijenin adsorpsiyon sıcaklığı 330 kJ/mol'dür ki bu karbonun yanma ısısı kadar yüksektir (394 kJ/mol).

Çok etkin adsorplayıcı maddelerinde ayrıca iyi katalizör oldukları düşünülebilir fakat gerçekte bu durum bu kadar basit değildir. Çünkü katalitik reaksiyonlar özel olarak işler. Günümüzde adsorpsiyonun gerekli olduğu fakat katı yüzey tesiri ile moleküllerin bir diğeriyle tepkimeye girmesi için yeterli olmadığı bilinmektedir. Adsorplanmış madde miktarı ile adsorpsiyon hızı arasındaki ayrımın yapılması önemlidir. Her iki adsorpsiyonunda ekzotermik olmasından dolayı sıcaklığın artırılması adsorplanan maddenin denge niceliğini azaltır. Fiziksel adsorpsiyon hızlıdır ve düşük sıcaklıklarda bile dengeye hızlı bir şekilde ulaşılır. Kimyasal adsorpsiyon yüksek aktivasyon enerjisi gerektirir. Adsorpsiyon hızı düşük sıcaklıklarda düşüktür, fakat proses daha yüksek sıcaklıklarda hızlı olabilir.

Her iki adsorpsiyon tipinin de hızı, kuvvetli bir şekilde basınca bağlıdır. Kimyasal adsorpsiyon tek moleküllü tabaka, fiziksel adsorpsiyon ise çok moleküllü tabaka oluşturabilir. Çizelge 5.1 iki adsorpsiyon tipini karşılaştırmaktadır.

Çizelge 5.1 Fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması (Hagen, 1999)

	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Sebebi	Van der Waals Kuvvetleri, (elektron transferi yok)	Kovalent/elektrostatik kuvvetler (elektron transferi var)
Adsorplayıcı maddeler	Tüm katılar	Bazı katılar
Adsorplanan maddeler	Kritik noktanın altındaki tüm gazlar, bozulmamış moleküller	Bazı kimyasal olarak reaktif gazlar; atomlara, iyonlara, radikallere ayrışma
Sıcaklık aralığı	Düşük sıcaklıklar	Genellikle yüksek sıcaklıklar
Adsorpsiyon ısı	Düşüktür; ısı erime ısısı (10 kJ/mol), her zaman ekzotermiktir	Yüksektir; reaksiyon ısı (80-200(600) kJ/mol), genellikle ekzotermik
Hız	Çok hızlı	Sıcaklığa bağımlı
Aktivasyon enerjisi	Düşük	Genellikle yüksek
Yüzey kaplaması	Çok katmanlı	Tek katmanlı
Tersinirlik	Tersinir	Sıklıkla tersinir
Kullanımları	Yüzey alanının ve gözenek boyutunun belirlenmesi	Yüzey konsantrasyonu ve kinetiklerinin, adsorpsiyon ve desorpsiyon hızının belirlenmesi, aktif merkezlerin belirlenmesi

Ayrıca yüzey alanının, adsorpsiyon üzerinde önemli bir etkisi vardır. Fiziksel adsorpsiyonda sadece yüzey alan büyüklüğü önemlidir. Kimyasal adsorpsiyon kendine özgü bir durumdur.

Çizelge 5.2’de bazı kimyasal adsorpsiyon örnekleri verilmektedir.

Yüzey türünün de kimyasal adsorpsiyon üzerinde önemli bir tesiri vardır. Köşeler, kenarlar ve örgü bozuklukları gibi yüzey bozuklukları önemlidir.

Çizelge 5.2 Kimyasal adsorpsiyon örnekleri (Hagen, 1999)

Sistem	Kimyasal adsorpsiyon ısı [kJ/mol]	Aktivasyon enerjisi [kJ/mol]
Grafite H ₂ adsorpsiyonu	189	25
Cr ₂ O ₃ ’e CO adsorpsiyonu	38-63	0.8-3
Fe’e N ₂ adsorpsiyonu (Al ₂ O ₃ , K ₂ O promotörleriyle)	147	67
Pd’a CO adsorpsiyonu	72-76	9.6-38.0
W tozuna H ₂ adsorpsiyonu	84-315	42-105

Sonuç olarak reaksiyon kinetiğini etkileyen en önemli faktörler şu şekilde özetlenebilir;

- 1) Adsorpsiyon katı katalizör yüzeyindeki gerçek kimyasal reaksiyondan önce gerekli olan bir basamaktır.
- 2) Heterojen katalitik reaksiyonlar, başlangıç maddelerinin moleküllerinin katalizörün yüzey atomları ile tepkimeye girdiği kimyasal reaksiyonunun özelliklerini taşıyan kimyasal adsorpsiyonu içerir.
- 3) Katalizör yüzeyleri heterojen yapılara sahiptir ve kimyasal adsorpsiyon yüzey üzerindeki aktif bölgelerde meydana gelir.

Aşağıda heterojen katalitik reaksiyonlarının hız tanımlarının temelini sağlayan adsorpsiyonun temel kanunları gösterilecektir.

Adsorpsiyon dengesi normal olarak ampirik olarak tanımlanıyor. Freundlich denklemi olan eşitliği adsorpsiyonun genel pratik durumlarını tanımlar (5.1).

$$c_A = a p_A^n \quad (5.1)$$

$c_A =$ Adsorplanmış gazın konsantrasyonu

$p_A =$ Denge koşulları altında adsorplanmış gazın kısmi basıncı

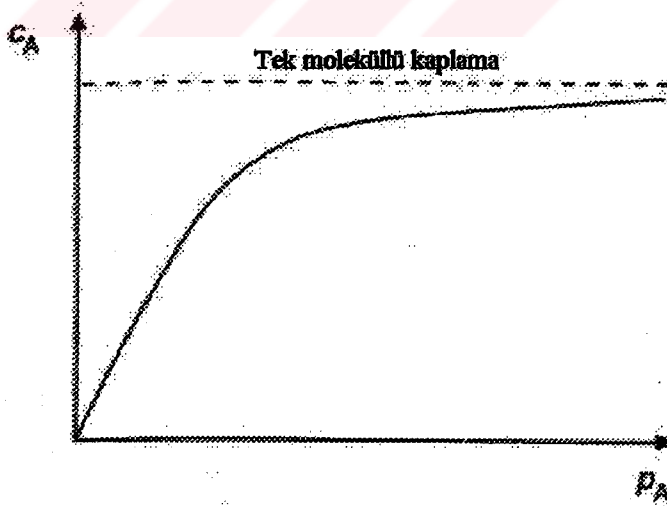
$a =$ Ampirik sabit

$n =$ 0 ve 1 arasında fraksiyon

Deneysel olarak katı tarafından adsorplanmış gaz miktarının, artan toplam basınç (P) ile arttığı bulunmuştur. Langmuir adsorplanmış gazın konsantrasyonunu kısmi basınç p_A ve iki sabitin bir fonksiyonu olarak vermiştir.

$$c_A = \frac{abp_A}{(1 + bp_A)} \quad a, b = \text{ampirik sabitler} \quad (5.2)$$

Adsorpsiyon izotermi, sınır tabakanın tek çekirdekli kaplanmasına denk gelen adsorplanmış madde miktarına kadar artar (Şekil 5.4).



Şekil 5.4 Langmuir izotermi (Hagen, 1999)

Sınır koşulları göz önüne alınır, b veya p_A 'nin büyük değerleri için, $c_A=a$; $n=0$ iken Freundlich denklemleri aynı olur. Çok düşük kısmi basınçta (p_A) veya b'nin çok küçük değerleri için (5.2) eşitliği, $n=1$ iken Freundlich denklemine dönüşür.

$$c_A = abp_A \quad (5.3)$$

Ara ürün basınç aralığı da böylece $n=0-1$ iken Freundlich denklemi ile tanımlanabilir.

Katalitik reaksiyonun daha iyi anlaşılabilmesi için Langmuir denklemini, katalizörün aktif merkezlerindeki kimyasal adsorpsiyon temel alınarak türetilir. Langmuir enerjik olarak homojen katalizör yüzeyindeki basit bir durumu ele almıştır ve böylece adsorpsiyon entalpisi, θ_A yüzey kaplama miktarından bağımsızdır.

Gaz fazdaki A molekülünün, F katalizör yüzeyinin serbest bölgesi ile reaksiyonu için;



$$K_A = \frac{c_{AF}}{c_F p_A} \quad (5.5)$$

c_{AF} = Birim katalizör kütlelerinde kimyasal adsorplanmış A'nın etkin konsantrasyonu

c_F = Birim adsorplayıcı maddede katalizör yüzeyindeki aktif merkezlerin etkin konsantrasyonu

Yüzey kaplama miktarına bakıldığında;

$$c_{AF} = \theta_A \quad \theta_A = A \text{ başlangıç maddesinin kaplama miktarı}$$

$$c_F = (1 - \theta_A)$$

Ve (5.5), (5.6) haline gelir

$$K_A = \frac{\theta_A}{(1 - \theta_A) p_A} \quad (5.6)$$

Kaplama miktarı θ_A cinsinden düzenlenirse;

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A} \quad (5.7)$$

Buradan türeyen Langmuir izotermi hız denklemlerinin formülasyonunda temeli oluşturur.

Tek çekirdekli gaz fazdaki $A \rightarrow C$ reaksiyonunu düşünelim. Burada A ayrışmadan adsorplanıyor ve C ürünü adsorplanmıyor. A 'ya göre reaksiyon hızı böylece sadece adsorplanmış A 'nın konsantrasyonuna bağlıdır yani kaplama miktarına bağlıdır.

$$-\frac{dp_A}{dt} = k\theta_A = \frac{kK_A P_A}{1 + K_A P_A} \quad (5.8)$$

Sınır koşulları şunu gösterir;

- 1) Eğer K_A veya p_A , ürün $K_{Ap_A} \ll 1$ olacak kadar çok küçük hale gelirse, $\theta_A \approx K_{Ap_A}$ ve reaksiyon A'da birinci mertebeden olur. Bu koşullar altında kaplama miktarı düşük olur.
- 2) Eğer K_A veya p_A , ürün $K_{Ap_A} \gg 1$ olacak kadar çok büyük hale gelirse, θ_A , p_A 'dan bağımsız hale gelir ve A için reaksiyon sıfırıncı mertebeden olur. Bu durum, kaplama miktarı tam sayıya (bire) yakın olursa geçerlidir.

Eğer bu tahminlerin hiç biri olmazsa A için reaksiyon mertebesi 0-1 arasında olur. Bu tip bir reaksiyonun reaksiyon mertebesini geniş bir basınç aralığında takip etme imkanı olursa, düşük basınçta tam sayılı (bir) reaksiyon mertebesi gözlenebilirdi ki bu daha yüksek basınçlarda sıfıra düşer.

Şimdi sık meydana gelen başka bir durumu düşünelim: karışık adsorpsiyon. Bu durumda A ve B gazları katalizör yüzeyindeki serbest bölgeler için rekabet ederler. Serbest bölgelerin sayısı $1 - \theta_A - \theta_B$ 'dir ve (5.9) ve (5.10) eşitlikleri iki başlangıç maddesinin kaplama miktarları için elde edilmiştir.

$$g_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \quad (5.9)$$

$$g_B = \frac{K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \quad (5.10)$$

Bazı moleküller aşağıda görüldüğü gibi ayrıştırıcı kimyasal adsorpsiyona maruz kalır. Aşağıdaki reaksiyon için;



aşağıdaki ifade çıkar;

$$g_A = \frac{K_A \sqrt{P_A}}{1 + K_A \sqrt{P_A}} \quad (5.12)$$

Gaz moleküllerinin adsorpsiyonu için diğer alternatifler benzer mantıkla tartışılabilir ve türetilen bağıntılar hız denklemleri için ve heterojen katalitik reaksiyonlarının mekanizmasının anlaşılması için temel oluşturur.

5.2.2 Kinetik davranış

Kimyasal reaktörlerin tasarımı ve işlemesi için önceden gerekli olan bilgi reaksiyon hızı r 'nin proses parametrelerine olan bağımlılığı ile ilgili olan bilgidir. Mikro- ve makrokinetikler arasında bir ayırım yapılmasının faydalı olduğu ispat edilmiştir. Oysa gerçek reaksiyon hızı (mikrokinetikler) sadece reaktanların konsantrasyonuna, sıcaklığa ve katalizöre bağlıdır. Endüstriyel sistemlerdeki makrokinetikler ise ek olarak reaktördeki kütle ve ısı transfer proseslerinden etkilenir.

Reaksiyon hızı tüm reaktanların konsantrasyonuna bağlı olabileceği gibi katalizörün konsantrasyonuna da bağlı olabilir.

Daha önce görüldüğü gibi sabit reaksiyon mertebesinin verilemeyeceği reaksiyonlar vardır ki burada reaksiyon hızı konsantrasyon kuvveti cinsinden tanımlanamaz. Bu durum daha çok heterojen reaksiyonlar için geçerlidir.

Heterojen reaksiyon varlığında reaksiyon hızı, reaksiyon hacmi yerine katalizörün spesifik yüzey alanına (m^2/kg) bağıntılı olarak açıklanabilir.

$$r_{A,S} = -\frac{1}{S} \frac{dn_A}{dt} = kf(c_A) kmol \cdot kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} \quad (5.13)$$

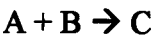
Fakat en pratik yaklaşım, etkin reaksiyon hızı ($r_{A,e}$) tanımının verilmesi için reaksiyon hızının katalizör kütlelerine (m_{kat}) bağlı olarak verilmesidir (5.14)

$$r_{A,e} = -\frac{1}{m_{kat}} \frac{dn_A}{dt} = kf(c_A) kmol \cdot kg^{-1} \cdot s^{-1} \quad (5.14)$$

Şu bir daha belirtilmelidir ki heterojen reaksiyonlarda etkin reaksiyon hızı sadece reaktanların sıcaklığına ve konsantrasyonuna bağlıdır değildir, ayrıca faz sınırı, yığın yoğunluğu ve katalizörün partikül büyüklüğü gibi makrokinetik parametrelere, gözenek yapısına ve difüzyon hızına bağlıdır.

Aşağıda basit heterojen katalitik gaz faz reaksiyonları için hız denklemlerinin kurulması gösterilmiştir.

Gaz faz reaksiyonuna bakıldığı zaman;



reaksiyon hızının bileşenlerin kısmi basınçlarına olan bağımlılığı genel olarak şu şekilde açıklanabilir;

$$r = kp_A^a p_B^b p_C^c \quad (5.15)$$

r katalizörün birim kütlesi başına etkin reaksiyon hızıdır, k hız katsayısıdır ve bunların boyutları a, b ve c üslerine bağlıdır. Üsler genelde tam sayı değildir. Homojen reaksiyonlarda ürün hız denkleminde görünmez (ör. C genelde sıfırdır). Heterojen reaksiyonlarda ürün yüzey üzerinde adsorplanmış olarak kalabilir ve böylece reaksiyon hızını etkileyebilir.

Bu tip yaklaşımların uygulanabilirliği, üslerin her zaman sabit olmaması ve sıcaklık ile basınca bağımlı olmaları ile sınırlanabilir. Böyle davranışlar genellikle dar basınç aralıklarında kalırlar ve böylece pek önemli olmazlar.

Hız denklemlerinin geliştirilmesi için en iyi prensip aktif merkezlerdeki reaksiyon partnerlerinin adsorpsiyon ve desorpsiyonunun modellenmesi ile elde edilebilir. Hız denklemleri, daha sonra reaksiyon karışımının bileşenlerinin kısmi basınçlarını içerir. Etkin reaksiyon hızı, kinetik terim ve itici kuvvetin direnç terimine oranı olarak açıklanabilir.

$$r_e = (\text{kinetik terim}) \cdot (\text{itici kuvvet}) / (\text{direnç terimi})^n \quad (5.16)$$

n üssü genelde 1 veya 2 değerini alır ve hız belirleyici basamak dahilindeki katalizör yüzeyinin katalitik olarak aktif merkezlerinin sayısına bağlıdır. Direnç terimi kimyasal adsorpsiyon terimi olarakta gösterilebilir.

(5-16)'daki terimler reaksiyon karışımındaki bağımsız bileşenler için katalizörün nispi adsorptivitesini içerir. Bir katalitik reaksiyonun kinetiğinin tam olarak türetilmesi için r ve konsantrasyon, sıcaklık ve basınç arasındaki fonksiyonel ilişki, reaksiyon mekanizması bilinmelidir. Bu genelde, kinetik denkleminin en yavaş, hız belirleyici başlangıç basamağı cinsinden formülasyonu için yeterlidir. Bu yolla, çok parametrelili denklemler yeterli doğruluk ile, en önemli deneysel değişkenlerin etkisini tanımlayan denk hız ifadeleriyle değiştirilebilir. Kütle transferi hızının kesin olduğu tersinmez reaksiyonlar için (5.17)'de gösterilen basit tanım genelde yeterlidir.

$$r_e = k p_A^n \quad (5.17)$$

$$r_e = \frac{k p_A p_B}{(1 + K_A p_A + K_R p_R)^n} \quad (5.18)$$

Bu tip hız ifadeleri aktif merkez teorisine dayanır.

Heterojen katalitik reaksiyonların mekanizmasını tanımlayan doğru hız denklemlerinin belirlenmesi için kullanılan metotlar ki bazıları yorucudur, burada daha detaylı olarak anlatılmamıştır. Kimya mühendisleri, reaksiyon kinetiği ile reaktör tasarımında kullanacakları kadar ilgilenirler.

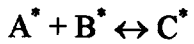
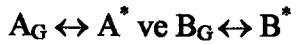
5.2.3 Heterojen katalitik gaz-faz reaksiyonlarının mekanizması

Bu bölümde heterojen katalitik reaksiyonlarda çok görülen iki moleküllü gaz-faz reaksiyonlarına temas edilecek. Bu tip reaksiyon için genelde iki mekanizma üzerinde çalışılır:



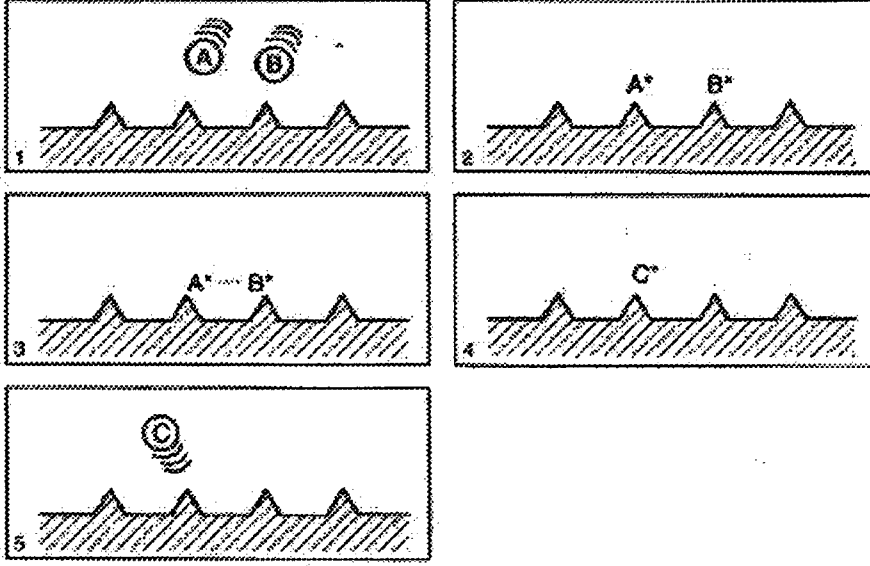
1- Langmuir-Hinshelwood Mekanizması (1921)

Mekanizma şu varsayımlara dayanır: her iki reaksiyon çifti katalizör yüzeyindeki farklı serbest bölgelerde ayrışmadan adsorplanır. Bunu daha sonra, kimyasal adsorpsiyona maruz kalmış komşu moleküller arasında yüzeyde adsorplanmış C ürününü verecek olan gerçek yüzey reaksiyonu takip eder. Son basamakta ürün desorpsiyona uğrar. Reaksiyon sırası şöyledir;



* adsorplanmış molekül

Langmuir-Hinshelwood mekanizması Şekil 5.5'te gösterilmektedir.



Şekil 5.5 Langmuir-Hinselwood mekanizması (şematik) (Hagen, 1999)

Yukarıda belirtilen her basamak hız belirleyici olabilir. Burada sadece iki adsorplanmış molekül arasındaki yüzey reaksiyonunun hız belirleyici basamak olduğu durum tartışılacaktır. Karışık adsorpsiyon ilişkisi temelinde aşağıdaki hız denklemi formüle edilebilir.

$$r_e = \frac{dp_c}{dt} = k\vartheta_A\vartheta_B = \frac{kK_A p_A K_B p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B)^2} \quad (5.20)$$

Çok sayıda olağan sınır koşulları için iki durum düşünülebilir;

1) Her iki başlangıç maddesi de zayıfça adsorplandığı zaman, hem K_A hem de $K_B \ll 1$ ve hız denklemi $r_e = k' p_A p_B$ ve $k' = k K_A K_B$ olur. Her iki reaktanda da reaksiyon 1. mertebeden ve bütünde ise 2. derecedendir.

2) A zayıfça, B ise kuvvetlice adsorplanırsa $K_A \ll 1 \ll K_B$ ve hız denklemi olarak;

$$r_e = \frac{k'' p_A}{p_B} \quad k'' = k \frac{K_A}{K_B}$$

olur.

Kısmi basınç, p_B , sabit durumdayken reaksiyon hızı A bileşeninin kısmi basıncının bir fonksiyonu olarak düşünülürse;

- 1) Düşük kısmi basınç p_A 'da; (5.20)'de paydada bulunan K_{AP_A} terimi $(1+K_B p_B)$ 'ye kıyasla ihmal edilebilir haldedir ve eşitlik şu duruma gelir;

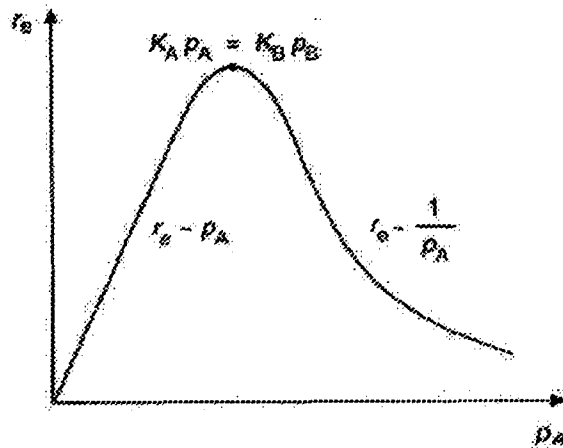
$$r_e \approx k K_A p_A \frac{K_B p_B}{1 + K_B p_B} \approx k' p_A$$

Bu durumdaki reaksiyon hızı p_A ile orantılıdır.

- 2) Reaksiyon hızı $\theta_A = \theta_B$ veya $K_{AP_A} = K_{BP_B}$ iken maksimuma ulaşır.
- 3) Yüksek kısmi basınç p_A değerlerinde (5.20)'de paydadaki $(1+K_B p_B)$ terimi K_{AP_A} 'ya kıyasla ihmal edilebilir durumdadır ve eşitlik şu duruma gelir;

$$r_e \approx \frac{k''}{K_A p_A} \approx \frac{1}{p_A}$$

Şekil 5.6'da üç durumda gösterilmektedir.

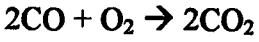


Şekil 5.6 Lanmuir-Hinselwood mekanizmasına göre çift moleküllü gaz-faz reaksiyonunun sınırlandırıcı durumları (Hagen, 1999)

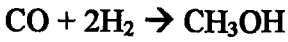
A bileşenin düşük kısmi basıncında kaplama miktarı θ_A düşüktür ve tüm kimyasal adsorplanan moleküller B bileşeni ile tepkimeye girebilirler. Yüzey, A ve B ile eşit miktarda kaplandığı zaman ($\theta_A = \theta_B$) reaksiyon hızı maksimuma çıkar. A bileşenin kısmi basıncının artması ile yüzey artan bir şekilde A ile kaplanmaya başlar ve kimyasal adsorplanmış B ile reaksiyon olasılığı azalır. Bundan dolayı yüzeyin A tarafından bloke edildiği söylenebilir.

Langmuir-Hinselwood mekanizması bir çok reaksiyon için ispatlanmıştır ve bazıları endüstriyel ölçekte uygulanmıştır.

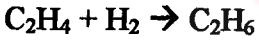
1) Pt katalizörleriyle CO oksidasyonu



2) ZnO katalizörleriyle metanol sentezi



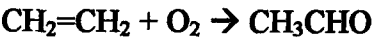
3) Cu katalizörleriyle etilenin hidrojenlenmesi



4) Pt veya Au katalizörleriyle H_2 ile N_2O 'nun indirgenmesi

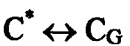
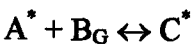
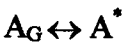


5) Pd katalizörleriyle etilenin oksidasyon ile asetaldehit oluşumu



2- Eley-Rideal Mekanizması (1943)

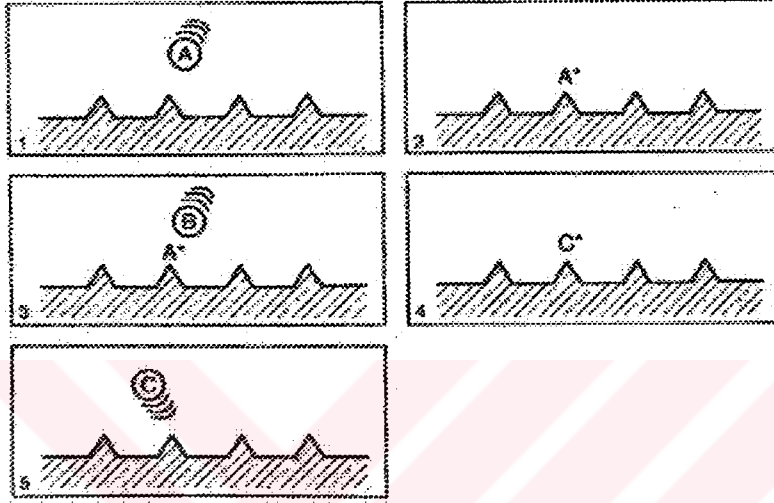
Bu mekanizmada sadece gaz haldeki reaksiyon çiftinin bir tanesi (ör. A) kimyasal adsorpsiyona maruz kalır. A bileşeni daha sonra gaz fazda bu aktifleşmiş halde, başlangıç maddesi B ile tepikemeye girer ve kimyasal adsorplanmış C ürününü verir. Son basamakta ürün katalizör yüzeyinden desorpsiyona uğrar. Reaksiyon sırası şöyledir;



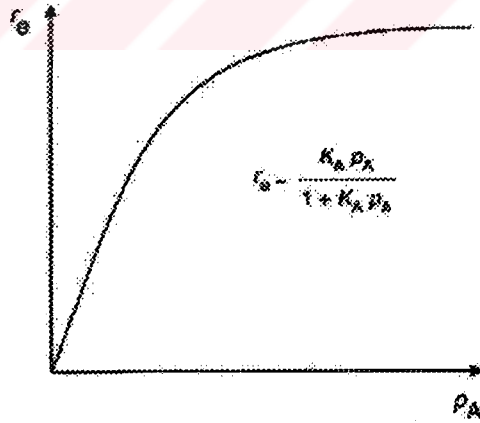
Bu durumda sadece A gazının kaplama miktarı reaksiyon kinetiği için kesindir ve Langmuir izotermine (5.7) dayanarak aşağıdaki hız denklemini formüle edilebilir.

$$r_o = k\theta_A p_B = k \frac{K_A p_A}{(1 + K_A p_A)} p_B \quad (5.21)$$

Eley-Rideal mekanizması Şekil 5.7'de gösterilmektedir.



Şekil 5.7 Eley-Rideal mekanizması (şematik) (Hagen, 1999)

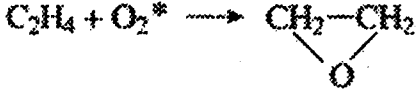


Şekil 5.8 Eley-Rideal mekanizması ile iki moleküllü gaz-faz reaksiyonu (Hagen, 1999)

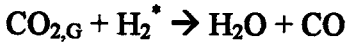
Reaksiyon hızı A'nın kısmi basıncının bir fonksiyonu olursa (p_B sabitken) Şekil 5.8'deki gibi en sonunda sabit bir değere ulaşır.

Eley-Rideal mekanizmasını izleyen birçok reaksiyon örneği verilebilir;

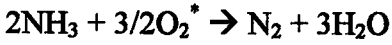
1) Etilenin oksidasyonu ile etilen oksit oluşumu



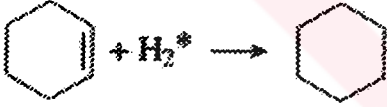
Bu önemli endüstriyel oksidasyon reaksiyonunda, başlangıç basamaklarında moleküler olarak adsorplanmış oksijenin gaz fazda etilen ile tepkimeye girerek etilen oksit verdiği görülür. Fakat aynı zamanda O_2 , çok reaktif atomik oksijen gibi ayrıştırıcı olarak adsorplanır ki burada istenmeyen yan reaksiyon ile yanma ürünleri CO_2 ve H_2O 'de artma meydana gelir.

2) H_2 ile CO_2 'nin indirgenmesi

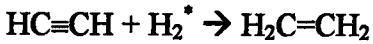
3) Pt katalizörleriyle amonyak oksidasyonu



4) Siklohekzenin hidrojenlenmesi



5) Ni ve Fe katalizörleriyle asetilenin seçimli hidrojenlenmesi



Yukarıda belirtilen mekanizmalar nispeten doğrudur. Fakat literatürde yüze yakın mekanizma ve bunların hız denklemleri açıklanmıştır. Heterojen katalitik reaksiyon mekanizması hakkındaki bilginin, reaksiyon hızı ve bunun bağlı olduğu değişkenler arasındaki fonksiyonel bağıntının elde edilmesi için önceden bilinmesi gereklidir.

Fakat pratik reaktör hesaplamaları için hız belirleyici başlangıç basamağına bağlı kinetik yaklaşımın kullanılması genellikle yeterlidir. Bir çok durumda, seçilen işlem aralığında yeterli doğrulukta, çoğu önemli değişkenlerin etkisini tanımlayan ampirik hız denklemi uygundur.

İstatistiksel metotları temel alan reaksiyon kinetiğinin matematiksel modellemesi de farklı modeller arasından seçim yapmaya ve en iyi hız ifadesinin elde edilmesine olanak sağlar fakat harcanan çaba hayli fazladır.

5.3 Katalizörlerin Destekler ve Katkı Maddeleri ile Etkileşimi

Destekli katalizörler heterojen katalizörlerin en geniş grubunu oluşturur ve özellikle rafineri teknolojilerinde ve kimya endüstrisinde ekonomik öneme sahiptir. Destekli katalizörler, metaller gibi katalitik aktif maddelerin az miktarlarda destek denen çoğunlukla katı inert gözenekli katıların yüzeyine uygulandığı heterojen katalizörlerdir. Destekler tane, halka, tanecik şeklinde özel yapılara sahip olabilirler.

Tipik katalizör destekleri alüminyum oksitler, silika peltesi(GEL), MgO, TiO₂, ZrO₂, aluminasilikatlar, zeolitler, aktifleştirilmiş karbon ve seramik ürünleri gibi gözenekli katılardır. Çizelge 5.3’de çoklukla kullanılan katalizör destekleri verilmiştir.

Çizelge 5.3 Önemli katalizör destekleri (Hagen, 1999)

Destek	Spesifik Yüzey Alanı (m ² /g)	Kullanım
γ -Al ₂ O ₃	160-250	Kraking reaksiyonları
α -Al ₂ O ₃	5-10	Asetilenin seçicili oksidasyonu; seçicili oksidasyon (etilen oksit)
Aluminosilikat	180-1600	Kraking reaksiyonları, dehidratasyon, izomerizasyon
Silika jel	200-800	NO _x indirgenmesi
TiO ₂	40-200	SiO ₂ ’li TiO ₂ : o-ksilenin fitalik anhidrite oksidasyonu
Aktifleştirilmiş karbon	600-1800	Asetilen ile vinilasyon, soy metal katalizörleriyle seçicili hidrojenleme

Endüstride destekli katalizörlerin kullanılmasının en önemli sebepleri şunlardır:

- **Maliyetler:** Destekli katalizörlerin katalitik olarak aktif bileşenleri genelde pahalı metallerdir. Bu aktif bileşen çok dağılmış şekilde uygulanacağından, metal toplam katalizör kütlelerinde düşük yüzdeye sahip olacaktır. Örneğin; Rh, Re ve Ru metalleri aromatik hidrokarbonlar için çok etkili hidrojenleme katalizörleridir. Bunlar bazen Al₂O₃ ve aktif karbon ile toplam kütlelerin %0,5’ine sahip olur.
- **Aktivite:** Yüksek aktivite, yüksek reaksiyon hızına, kısa reaksiyon zamanına ve maksimum üretime yol açar.
- **Seçicilik:** Maksimum verimlilik, yan ürünlerin elenmesi ve arıtma maliyetlerinin

azaltılmasını sağlar ki bunlar katalizör geliştirilmesinde en önemli hedef parametrelerdir.

- Yenilenebilirlik: Proses maliyetlerini en düşük seviyede tutar.

Bu özelliklere etki eden en önemli faktörler uygun destek malzemesinin seçilmesi ve desteğin gözenek yapısında metal atomlarının düzenidir. Katalizör desteğinin seçiminde çok sayıda fiziksel ve kimyasal durum hesaba katılmalıdır (Çizelge 5.4).

Çizelge 5.4 Katalizör desteklerinin seçimi (Hagen, 1999)

Fiziksel durum	Kimyasal durum
Özgül yüzey alanı (→ aktivite, aktif bileşenlerin dağılımı)	Özgül aktivite (→ ısı gelişimine adapte olmak)
Gözeneklilik (→ kütle ve ısı aktarımı)	
Partikül boyu ve şekli (→ gözenek difüzyonu, basınç düşüşü)	
Mekanik kararlılık (→ aşınma, mukavemet)	Aktif bileşenlerle etkileşim (→ seçicilik, çift fonksiyonlu katalizörler)
Isıl kararlılık (→ katalizör ömrü, yenilenebilirlik)	
Yığınsal yoğunluk (birim reaktör hacmi başına aktif bileşen içeriği)	Katalizör deaktivasyonu (→ sinterleşmeye ve zehirlenmeye karşı kararlılık)
Aşırı aktif fazların seyreltilmesi (→ ısı gelişimi, sıcak bölgelerden kaçınma)	
Ayrışabilirlik (→ toz katalizörlerin filtre edilebilirlikleri)	Reaktan ve çözücülerle etkileşim yok

Katalizör desteklerinin en önemli fonksiyonu aktif bileşimin yüzey alanının artırılmasıdır. Katalitik aktivite genel olarak katalizör yüzey alanı ile artar fakat reaksiyon hızının katalizör yüzeyinin yapısına bağlı olmasından dolayı doğrusal bir ilişki beklenmez. Bununla beraber bir çok reaksiyonda seçicilik katalitik yüzey genişledikçe azalır. Genel bir kural olarak, seçimli oksidasyonlar yan reaksiyonların bastırılması için küçük destek yüzeyi gerektirirken, hidrojen aktivasyonunda (hidrojenleme, hidrojenle kükürt giderilmesi, hidrojenle azot giderilmesi) kullanılan katalizörler yüksek destek yüzey alanlarına ihtiyaç duyar.

Belirli bir aktif bileşen için uygun olan katalizör desteğinin seçimi önemlidir çünkü birçok reaksiyonda destek reaksiyon hızını ve reaksiyon akışını önemli derecede etkiler. Reaksiyon

sisteminin yapısı büyük ölçüde katalizör desteğinin tipini belirler.

Aktifleştirilmiş karbon gibi geniş yüzey alanlı destek malzemesi kullanılırsa, metal birkaç tabakası kalın olacak şekilde çok yüksek yüzey alanlı farklı kristaller şeklinde bulunur.

Kesikli sıvı faz reaksiyonlarında toz destekler yalnız olarak kullanılır; gaz faz ve sürekli sıvı faz reaksiyonlarında (sızıntı kolonlar) taneli veya tanecikli desteklerde kullanılabilir.

Desteğin gözenek yapısı aktif bileşenin görevi üzerinde de bir etkiye sahip olabilir. Çünkü reaksiyon gidişi büyük oranda reaktanların difüzyon hızına bağlıdır. Ayrıca destek yüzeyinin büyüklüğü kullanılan metal konsantrasyonunu sınırlandırabilir.

Birçok ticari katalizör desteği, örneğin aktifleştirilmiş karbon ve alümin, değişik spesifik yüzey alanlarına ve gözenek büyüklük dağılımlarına sahip değişik partikül ölçeklerinde sunulur.

Katalizör desteğinin seçimi reaksiyon koşulları nedeniyle kısıtlanabilir. Böyle durumlarda proses koşulları altında destek kararlı olmalıdır ve çözücü ve başlangıç malzemeleri ile etkileşime geçmemelidir. Prosesle ilgili olarak destekli katalizör düşük (ör. %0.3 Pt/Al₂O₃, %15 Ni/Al₂O₃) veya yüksek (ör. %70 Ni/Al₂O₃, Fe/Al₂O₃) yükleme oranına sahip olabilir.

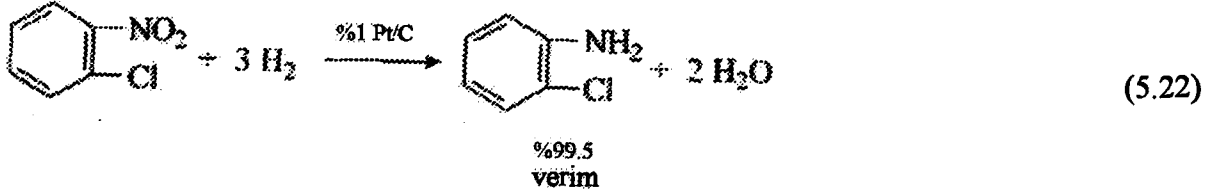
Destekli metal katalizörlerde, destek sadece metalin yüksek dağılımını sağlamayı amaçlamaz; değişik fiziksel ve kimyasal etkiler nedeniyle metal ve destek arasında da etkileşimler olur:

- Elektronik etkiler: kimyasal bağların oluşumu için elektron transferi.
- Bağlayıcı kuvvetler (Van der Waals kuvvetleri)
- Metal yüzeyinde destek türlerinin oluşumu
- Sınır yüzeyde yeni fazların oluşumu

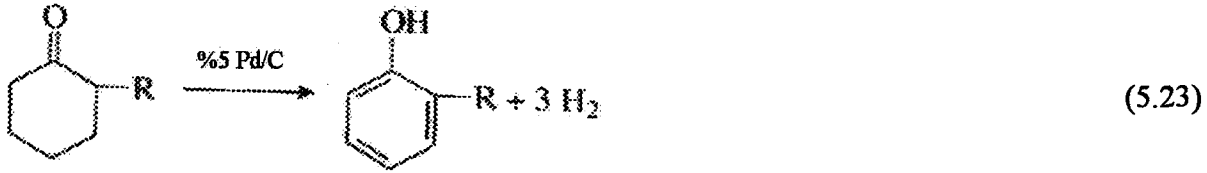
Elektronik etkiler destek malzemesinin n- veya p- tipi yarı iletken özelliklerinin sonucudur. Etkileşimler katalizörlerin kimyasal adsorpsiyon yeteneğini ve etkinliğini bozabilir, ayrıca dağılma fazının hareketliliğini kısıtlar ve sinterleşmeyi geciktirir.

Aşağıda, destekli katalizörlerin ve yukarıda belirtilen metal destek etkileşiminin endüstrideki örnekleriyle ilgili örnekleri açıklanacak.

Hidrojenleme, destekli katalizörler için en eski ve en geniş uygulamalardan biridir. Genel metaller; Co, Cu, Ni, Pd, Pt, Re, Rh, Ru ve Ag'dir. Özel uygulamalar için çok sayıda katalizör vardır. Çoğu hidrojenleme katalizörleri, aktifleştirilmiş karbon, Al₂O₃, alüminosilikat, zeolit, kiselgurlu aktif metallerin veya BaSO₄ gibi inert tuzların oldukça iyi dağılımına sahiptir. Örnek olarak klornitrobenzenin seçimli hidrojenlenmesi verilebilir.



Sikloheksanon türevlerinin hidrojen giderilmesi reaksiyonunda, destek yapısında üniform olarak dağılmış paladyum bulunan aktifleştirilmiş karbon desteği önerilir (5.23). Artan metal düzeni ile katalizör, yüksek metal dağılımı ve böylelikle de ısıl sinterleşmeye karşı daha yüksek direnç gösterir. Sinterleşme kristal gelişimine ve katalizörün deaktivasyonuna sebep olur.



Destekli nikel katalizörü ile etanın hidrojenle parçalanması metal dağılımının derecesinin etkisine güzel bir örnektir (Çizelge 5.5). Nikel, Al_2O_3 'e göre SiO_2 'de daha fazla dağılır ve aynı zamanda kristal yapı üzerinde bir etkisi vardır.

Sikloheksanın hidrojen giderilmesi ile benzen dönüşmesi elektronik etki ile açıklanabilir (Çizelge 5.6). Benzen seçiciliği TiO_2 'den SiO_2 'ye gidildikçe azalır ve bu da destek malzemesinin n karakterinin azalması demektir. Bu reaksiyon için zayıf n-tipi yarıiletken oksitler en etkili desteklerdir. Buna zıt olarak, TiO_2 'den daha fazla elektron konsantrasyonuna sahip kuvvetli n-tipi yarıiletken ZnO hiçbir reaksiyon vermez.

Çizelge 5.5 Destekli nikel katalizörleriyle etanın hidrojenle parçalanması (Hagen, 1999)

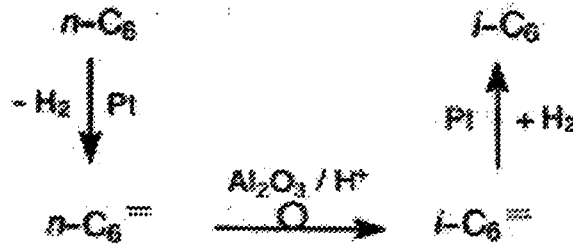
Destek	Reaksiyon hızı [$\text{mol m}^{-2} \text{ metal h}^{-1} \cdot 10^6$]
SiO_2	151
Al_2O_3	57
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	7

Çizelge 5.6 773 K'de destekli platin katalizörleriyle sikloheksanın hidrojen giderilmesi ile benzen oluşması (Hagen, 1999)

Katalizör	Benzen (%)
Pt/ZnO	-
Pt/TiO ₂	76.1
Pt/Al ₂ O ₃	59.8
Pt/MgO	32.3
Pt/SiO ₂	23.1

Diğer bir örnek destek malzemesinin katalizöre sağladığı iki fonksiyonluluğu gösterir. Platin metali, naftanın aromatik bileşikler vermesi için hidrojenini giderir fakat n-alkanları izomerleştirme ve halkalaştırma yeteneğine sahip değildir. Bu fonksiyon Al₂O₃ desteğinin asidik özellikleri ile sağlanır. Şekil 5.9'da n-hekzanın reformingi için iki katalizör bileşiminin işbirliği şematik olarak gösterilmiştir.

Şu görülmüştür ki ne Pt ne de Al₂O₃ başlangıç malzemesi alkanı izomerleştirmez. Fakat asidik Al₂O₃ merkezleri n-alkenleri izomerleştirir ve sonrada Pt ile izoalkanlara hidrojenlendirme yapılır. Katalizörün aktivasyon safhasında gerekli asitliği sağlamak için klor ilave edilir.



Şekil 5.9 Pt/Al₂O₃ destekli katalizörüyle n-hekzanın reformingi (Hagen, 1999)

5.4 Promotörler

Promotörler katalitik olarak aktif olmayan fakat katalizörlerin aktivitelerini arttıran maddelerdir. Katalizörlere yüzde birkaç oranlarında eklenen bu maddelerin fonksiyonları tam olarak açıklanamamıştır. Dört tip promotör vardır;

- Yapısal promotörler: katalizör yüzeyine etki ederek seçiciliği artırır ve böylece adsorplanmış moleküllerin olağan reaksiyon sayıları azalır ve istenen reaksiyon hakim olur.
- Elektronik promotörler: aktif fazda dağılır ve elektronik karakterine etki eder ve bu nedenle adsorplanan maddenin kimyasal olarak bağlanmasına tesir eder.
- Dokusal promotörler: reaksiyon sırasında daha büyük ve az aktif yapı oluşumu için katalizörün büyümesine engel olur. Böylelikle sinterleşme ile aktif yüzey kaybını önler ve katalizörün ısıl karahlığını artırır.
- Katalizör-zehir-dirençli promotörler: Başlatma maddelerinde ya da yan reaksiyonlarda oluşan safsızlıklar nedeniyle oluşan zehirlenmeye karşı aktif fazı korur.

Bir katalizör tek aktif bileşen ve bir veya daha fazla promotör içermelidir. Aktif bileşenin oranı genellikle %75'i aşar. Yukarıdaki dört etkinin pratikte üst üste gelme eğilimi nedeniyle bazen promotörün fonksiyonunun belirlenmesi zordur.

Promotörler katalizör araştırmalarında, endüstriyel katalizörlerin aktivite, seçicilik ve kararlılığına olan etkileri nedeniyle büyük ilgi görürler. Birçok promotör tesadüfen bulunmuştur, birkaç tanesi ise sistematik araştırmalar sonucunda bulunmuştur. Katalizör araştırmalarının bu alanı sıklıkla sürpriz buluşlara sahne olur.

Aşağıdaki çizelgede (Çizelge 5.7) endüstriyel katalizör promotörleri verilmiştir (Hagen, 1999).

Çizelge 5.7 Kimya endüstrisindeki promotör örnekleri (Hagen, 1999)

Katalizör (kullanımı)	Promotör	Fonksiyonu
Al ₂ O ₃ (destek ve katalizör)	SiO ₂ , ZrO ₂ , P	Isıl karahlığı artırır
	K ₂ O	Aktif merkezlerde kok oluşumunu azaltır
	HCl	Asitliği artırır
	MgO	Aktif bileşenlerin sinterleşmesini yavaşlatır
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (kraking katalizörü)	Pt	CO oksidasyonunun artırır
Pt/Al ₂ O ₃	Re	Hidrojenle parçalama aktivitesini ve sinterleşmeyi azaltır
MoO ₃ /Al ₂ O ₃ (hidrojenli reaksiyonlar)	Ni, Co	C-S ve C-N bağlarının hidrojenle parçalanmasını artırır
	P, B	MoO ₃ 'ün artan dağılımı
Ni/seramik desteği (buhar reformingi)	K	Kokun uzaklaştırılmasını kolaylaştırır
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (düşük sıcaklık dönüşümü)	ZnO	Cu sinterleşmesini azaltır
Fe ₃ O ₄ (NH ₃ sentezi)	K ₂ O	Elektron verici, N ₂ ayrışmasını artırır

	Al_2O_3	Yapısal promotör
Ag	Alkali metaller	Seçiciliği arttırır, kristal gelişimini engeller



6. KATALİZÖR TASARIMI VE SEÇİMİ

6.1 Katalizör Tasarımı ve Seçimi

Bir katalizörün ticari olarak kullanışlı olması için aktivite, seçicilik ve kullanım süresinin gereklilikleri yerine getirilmelidir. Bazı durumlarda seçicilik hesaba katılmaz. Mesela hidrokarbonların tam yanması ile karbondioksit ve su oluşması için kullanılan katalizörde seçicilik gerekli değildir. Bununla beraber son yıllarda aktivite ve kullanım ömründe fedakarlık yapmak pahasına da olsa seçicilik üzerindeki önem artmaktadır. Bundaki önemli faktörler artan besleme stoklarının, artan enerji maliyetlerinin ve istenmeyen yan ürünlerin uzaklaştırılmasıdır.

Genellikle katalizör aktivitesi, seçiciliği ve kullanım ömrü uyumaktadır. Çok yüksek yüzey alanı nedeniyle yüksek aktiviteye sahip olan bir katalizör, kullanım ömrü ve seçicilikle ilgili doğasında olan bazı sorunlara sahip olur. Genelde en aktif katalizörler şekilsiz veya zayıf kristalsi maddelerdir. En yüksek seçicilikli katalizörler de kristalsi olma eğilimi gösterirler ve aktif bölgeleri daha üniform dağılıma sahiptir.

Prensip olarak çok sayıdaki katalizör aktivite ve seçicilik yönünden hemen elenebilir. Kullanım ömrü zaman içindeki tüketim ile belirlenir. Birçok yayında katalizör ömrüne çok az veya hiç değinmeyerek katalizör aktivitesi ve seçiciliği üzerinde durulmuştur. Kullanım ömrünün belirlenmesindeki zorluklarla beraber katalizör tasarımında ve seçiminde katalizör ömrü daha önemli hale gelmektedir.

6.1.1 Tasarım ve seçim prensipleri

Katalizörün seçilmesinde önce katalizörün reaktörde maruz kalacağı koşulların düşünülmesi gerekir. İstenen reaktanlar ve ürünler için termodinamik koşullar, uygun sıcaklık aralıkları, basınç ve besleme bileşimi belirlenmelidir. Yan reaksiyonlar ve ürün bozulma reaksiyonları da düşünülmelidir. Genellikle bazı pratik düşünceler vardır. Oksidasyon reaksiyonlarında reaktanların patlayıcı karışımları uzak tutulur ama her zaman bu olmaz. Reaktördeki korozyon sorunları reaktör koşullarının seçimine tesir eder.

Makul reaksiyon koşullarının bulunması için birçok ekonomik faktör vardır. Optimum enerji kullanımı, besleme maddesi ve reaktörün kendisinin maliyeti kadar önemlidir. Sık sık reaktöre yapılan beslemenin, stokiometrik reaksiyonda gerekli olandan fazla miktardaki en ucuz reaktanı içermesi istenir. İstenen reaktör koşulları, farklı yan ürünlerden ve farklı

reaksiyon ürünlerinin uzaklaştırılmasındaki zorluklardan etkilenir.

Uygun reaksiyon koşullarına karar verildikten sonra katalizör seçimindeki bir sonraki safha hangi tür maddelerin çok zor şartlarda bile varolabileceğinin düşünülmesidir. Hidrojenleme reaksiyonlarında kararlı maddeler genellikle hidrojenle indirgenmemiş oksitler veya metallerdir (ör. Cr_2O_3). Oksidasyon reaksiyonlarında kararlı maddeler normalde oksitler veya soy metallerdir.

Katalitik reaktörlerde katalizör kararlılığının önündeki engel reaktör içindeki koşulların bir reaktör bölgesinden diğerine olan şiddetli değişimidir. Uygun bir katalizör bu değişik koşullarda varlığını sürdürür. Akışkan yataklı veya kolon reaktörlerde katalizör partikülleri değişik koşulların bulunduğu reaktörün değişik bölümleri boyunca hızlı bir şekilde hareket eder. Sabit yataklı reaktörde giriş koşulları genellikle çıkış koşullarından farklılık gösterir. Sıcaklık önemli derecede farklı olabilir ve gaz fazı bileşimi farklılık gösterebilir. Örneğin, patlayıcı bölgelerden korunmak için fakir oksijen koşullarında yapılan bir oksidasyon reaksiyonunda çıkışta hiç oksijen olmayabilir. Bu durumda katalizör yatak başlangıçta oksijen basıncına maruz kalır fakat yatak bitiminde hiç oksijen yoktur. Eğer katalizör metal oksit ise metalin oksidasyon hali ve katalitik özellikleri yatağın değişik bölgelerinde değişim gösterir.

Reaksiyon koşullarında hangi tip maddenin kararlı olduğunun düşünülmesi durumunda bu maddelerden hangisinin istenen reaksiyon için gerçek bir katalizör olduğu düşünülmelidir. İlk olarak daha önceki benzer reaksiyon deneyimleri düşünülmelidir. Örneğin, molibdat ve vanadat, seçicili oksidasyon reaksiyonlarının çoğu için iyi birer katalizördürler ve paladyum ise hidrojenasyon reaksiyonlarının çoğu için iyi bir katalizördür.

Zeolitler, rasyonel katalizör tasarımı ve seçicilik kabiliyetleri yönünden özel durum teşkil ederler. Zeolitlerde gözenekler iyi tanımlanmıştır ve moleküler boyutlardadır. Bu nedenle, katalizör seçiciliği ürün boyutları, reaktanlar veya geçiş ara ürünlerine bağlı olarak tasarlanabilir. Böylece çok yüksek olabilen asitlik üzerinde önemli derecede kontrol sağlanabilir.

Katalizör seçiminde, değişik katalizörün neden olduğu istenmeyen yan reaksiyonlarda göz önüne alınmalıdır. Ürünün bilinen kimyası da test edilmelidir. Ürünün katalizör varlığında reaktör koşullarını sürdürebilir sürdüremeyeceği araştırılmalıdır.

Katalizör seçimi ve seçiciliğinde bu noktada katalizörün desteklenip desteklenmeyeceği belirlenmelidir. Dağılma veya mukavemet gibi sebeplerden dolayı destek gerekirse, bu çok dikkatlice seçilmelidir. Olası destekler önce kararlılık yönünden araştırılmalıdır. Örneğin

aluminyum oksit (alümin) asit içinde çözündüğü için, düşük pH'larda bulamaç yataklı reaktörde destek olarak kullanılamaz. Benzer şekilde silis, SiF₄ uçucu olduğundan florlama reaksiyonu için destek olarak kullanılamaz. Uygun desteğin seçilmesinde bir diğer durumda desteğin kendisinin katalitik aktivitesidir. Silis genellikle alüminden daha inert olarak görülür; ama alüminin katalitik aktivitesi bazen avantajlı olabilir, örneğin reforming reaksiyonlarında.

Katalizörün fiziksel gereksinimleri de göz önüne alınmalıdır. Örneğin; fiziksel mukavemet gereksinimlerinin neler olduğu araştırılmalıdır. Eğer katalizör tane şeklinde kullanılacaksa kırılma mukavemeti çok önemli olur. Eğer katalizör akışkan yatak veya bulamaç yataklı reaktörde kullanılacaksa aşınma direnci önemli olacaktır. Laboratuarda kullanılacak katalizörlerin fiziksel yapıları uygulamadaki beklenen duruma benzemelidir.

Ne tip katalizörlerin elde edileceği ve hazırlanacağını düşünerek, katalitik özelliklerin nasıl değerlendirileceği düşünülmelidir. İki değişik strateji uygulanabilir. Birincisi, planlanan uygulamaya en iyi şekilde uyan laboratuvar reaktörünün tasarlanması. Fakat böyle bir reaktörle esas hız ve kinetik bilgilerin elde edilmesi mümkün değildir. Genellikle tesis reaktörüne (büyük ölçek) benzer olarak tasarlanmayan, fakat tercihen esas kinetik ve mekanik bilgiyi üretmesi istenerek tasarlanan laboratuvar mini reaktörü başlangıçta tercih edilir. Bunun sayesinde reaksiyonun daha iyi anlaşılması sağlanır.

Bir katalizör belirleme programında genellikle her bir katalizör birkaç koşul altında test edilir ve elde edilen bilgi, reaktan dönüşümü ve bu dönüşümdeki seçiciliktir. Bu yaklaşımla ilgili bir çok sorun vardır. Bunlardan birincisi, iyi bir katalizör gözden kaçırılabilir çünkü katalizör için uygun olan koşullar kullanılmamış olabilir. Bir diğer sorunda, katalizör tasarımı ve seçiminde bir sonraki aşamada kullanılacak az miktarda faydalı bilginin bulunmasıdır. Katalizörün belirlenmesi için laboratuvar reaktörlerinin otomasyonundaki artış her bir katalizörün birçok koşul altında test edilmesini mümkün kılmıştır. Kullanılan koşulun, katalizörün optimum çalışma koşullarında değerlendirilmesinden önce uygun olmayan durumlardan tersi yönde etkilenmeyecek şekilde olması esastır. Örneğin; işlemler sırasında sıcaklık azalmadan çok, normal olarak artma eğilimi gösterir. Reaktördeyken katalizörde meydana gelen değişimlerin kontrol edilmesinde son reaktör koşulları daha önceki reaktör koşulları ile aynı olmalıdır.

İstenen reaksiyon için uygun katalizör bulunduğu zaman bazı mekanik bilgilerin de elde edilmesi istenir. Bu tip bilgiler katalizörün en iyi şekilde kullanılması için çok faydalı olabilir ve ayrıca reaktör işlem koşullarının optimizasyonunu da etkileyebilir.(Leach, 1983b)

6.2 Katalizörlerin Planlanması, Geliştirilmesi ve Test Edilmesi

Endüstriyel kullanım amaçlı katalizör geliştirilmesi üç kademededen oluşur;

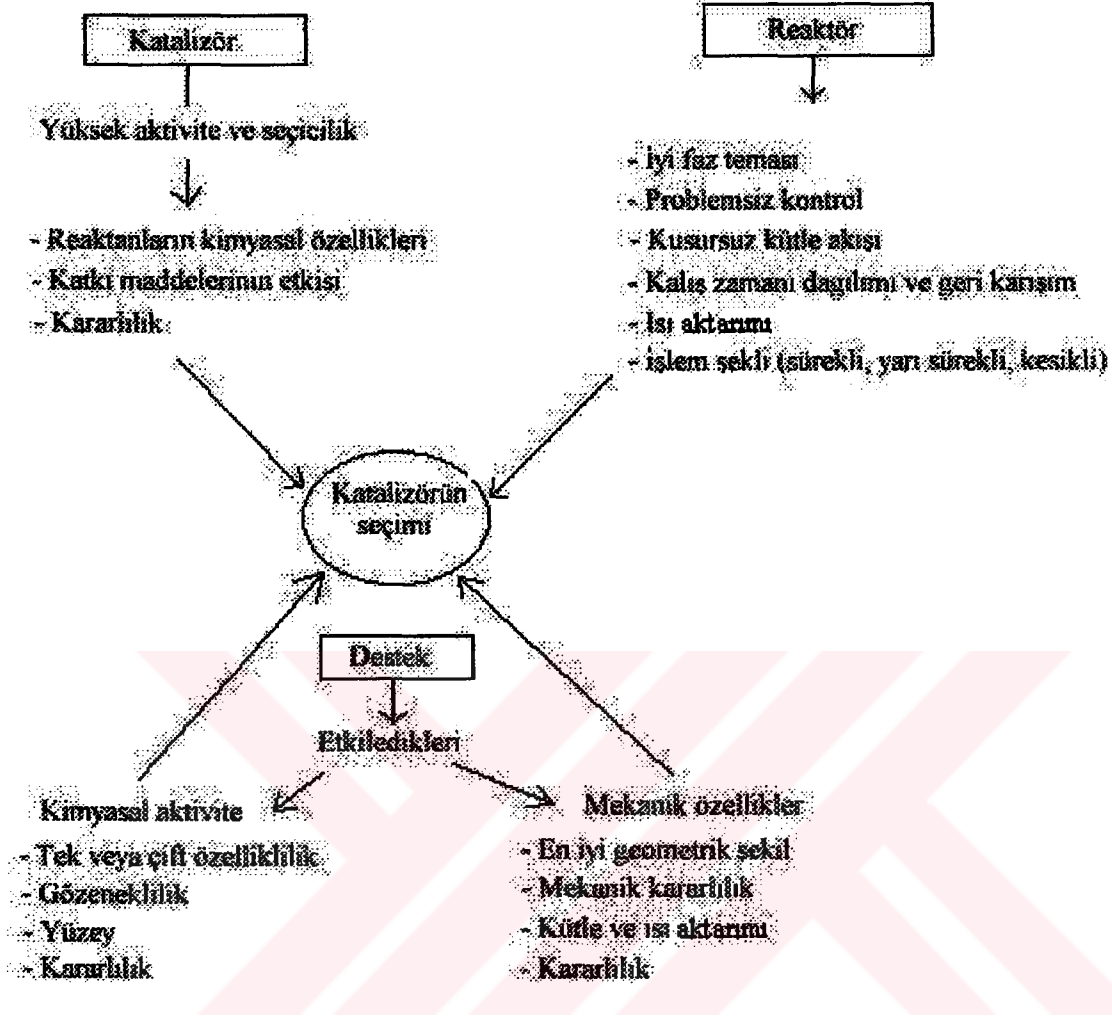
- araştırma kademesi
- laboratuvar ve pilot tesis ölçeğinde test etme
- endüstriyel kademe

Araştırma kademesinde ilk basamak olarak problem formüle edilir. Bu, pazar ihtiyaçları hakkında bilgi toplamayı ve katalizör sisteminin gelecekte herhangi bir zamandaki değerinin tahmin edilmesini de içerir.

Daha sonra kavram, kimyasal terimler cinsinden tanımlanır ve projenin teknik ve ekonomik olarak uygun olup olmadığı anlaşılır. Tahminler, eğer karlı bir verim ve seçicilik elde edilecekse ve hammadde kaynağı ve ürünün gelecekteki talebi garanti altına alındıysa yapılmalıdır. Bu tahminlerin sonuçları tatmin edici ise katalizör planlamasına başlanabilir.

Eğer birçok seçici katalizör uygunsa pilot tesis olarak bilinen test laboratuvarında bu katalizörlerin uygunlukları ve ömürleri araştırma altına alınır. Son basamak endüstriyel tesisin kurulması ve çalıştırılmasıdır. Endüstriyel tesisteki gerçek üretim başlamadan önce detaylı testler yapılarak başlangıçtaki sorunlar belirlenir ve yok edilir.

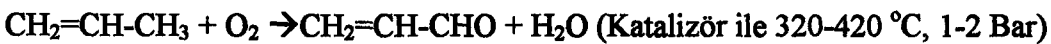
Bir endüstriyel katalizörün geliştirilmesinde destek maddeleri ve katalizörün kullanılacağı reaktör tipi gibi diğer parametrelerde hesaba katılmalıdır. Katalizör seçimi birçok faktöre bağlıdır, bunlar Şekil 6.1’de gösterilmektedir.



Şekil 6.1 Hedef özellikler ve katalizör seçimine olan etkileri (Hagen, 1999)

Katalizör morfolojisi hususunda mikro etkiler ve makro etkiler arasında bir ayırım yapılır. Mikro etkiler, kristalsiliği, yüzey özelliklerini ve gözenekliliği içerir. Makro etkiler, partikül büyüklüğünü ve kararlılığı içerir. Makro etkiler genelde yeteri kadar hesaba katılmaz. Halbuki mekanik yıkım endüstriyel katalizörlerin değiştirilmesinde en önemli sebeplerden biridir.

Mikro etkilerin ve makro etkilerin kendine has özelliklere sahip olmalarına rağmen birbirlerine yakın hareket ederler. Çok başarılı bir katalizör geliştirilmesi örneği, hava ile propenin oksidasyonu ile akrolein üretilmesidir.



(6.1)

Bizmut/molibden oksit katalizörlerinin kullanıldığı ilk akrolein tesisi Degussa tarafından 1967 yılında işletilmeye başlanmıştır. Katalizörün geliştirilmesinde katalizörün aktif fazı ve şeklinin optimizasyonu üzerinde yoğunlaşmıştır. Geliştirme çalışmaları boyunca katalizörün seçiciliği daima yükselmiş ve akrolein verimi %40'tan %80'e yükselmiştir (Çizelge 6.1).

Çizelge 6.1 Propenin oksidasyonu ile akrolein oluşumu için gerekli katalizörün geliştirilmesi (Hagen,1999)

	1967	1972	1982	1988
Şekil	Tablet	Preslenmiş	Tabaka katalizörü	Preslenmiş
Kimyasal bileşim	Bi, Mo, Fe, P, Ni, Co, Sm oksitleri	Bi, Mo, Fe, P, Ni, Co, W, Si, K oksitleri	Bi, Mo, Fe, P, Ni, Co, Sm, K, Al, Si oksitleri	Bi, Mo, Fe, P, Ni, Co, Sm, K, Al, Si oksitleri
Akrolein verimi	%40	%70	%76	>%80

Promotörlerin kullanılması ile katalizörün aktivitesini artırarak akrolein oluşumu için işlem sıcaklığı 450-500'den 300-330 °C'ye düşmüştür. Bu şekilde katalizör ömrü birkaç yıl daha uzamıştır.

Bu örnek, modern katalizörlerin bileşiminin ne kadar karmaşık olduğunu ve üretilen katalizörün verimlilik üzerinde ne kadar önemli bir tesire sahip olduğunu gösterir (Hagen,1999).

6.3 Katalizörlerin Hazırlanması

Ticari katalizörler, gelişmiş hazırlama teknikleri gerektiren pahalı kimyasallar arasında yer alır. Çoğu durumda, katalizörlerin ticari olarak üretimi oldukça ufak tonajlarda gerçekleştirilir. Böylelikle çok yönlü üretim tesislerine ihtiyaç duyulur. Bir katalizörün hazırlanması bir dizi temel işlem gerektirir. Bu yüzden, bu tip temel işlemleri gerçekleştirebilecek ekipmanlar bir araya getirilerek herhangi bir ticari katalizörün üretimi sağlanmış olur (Leach,1983c).

Çağdaş katı katalizörler çok iyi artılmış ürünlerdir, aynı zamanda komplekstirler ve ticari kimyasallardan elde edilebilirler. Örneğin, hidrojenle kükürt giderilmesi işlemi için endüstriyel bir katalizör, alümin, kobalt sülfür (Co_9S_8) ve molibden sülfür (MoS_2)'den

oluşmaktadır. Alümin; ticari olarak çok miktarda bulunabilen ,alüminyum nitrat, alüminyum sülfat, metalik alüminyum, sodyum alüminat veya alüminanın çeşitli hidratları gibi çeşitli alüminyum bileşiklerinden oluşur. Kobalt; nitrat, sülfat, asetat, karbonat veya amin kompleksleri şeklinde konulmalıdır. Son olarak da molibden, molibdik anhidrit veya amonyum paramolibdat şeklinde bulunmalıdır. Kobalt ve molibdenin sülfid şekli genellikle fabrikanın çalıştırılması esnasında endüstriyel reaktörde bulunan molibden ve kobalt oksitlerinin hidrojen sülfitle (hydrogen sulfide) işlenmesiyle elde edilir. Bu yüzden bu örnek, katalizör hazırlanmasına başlarken çeşitli temel maddeler arasından ilk olarak seçim yapılmasının önemine tipik bir örnektir ve bu seçim, hazırlama metodunun seçimini de önemli kılmaktadır. Bu, temel maddelerin seçimiyle hazırlama metodunun değiştirilebileceğini kolaylıkla anlatır ve deneyimler şunu gösterir: katalizör hazırlanmasında bir çok farklı yol düşünülebilir.

Bu olasılıklar deneyi yapanı, katalizörü mükemmelleştirme görevinde cesaret kırıcı gibi görülebilir; fakat bunların çoğu, bir dizi basit adımlarla veya aynı şekilde tekrarlanmayan birim işlemlerle, bir katalizörden diğerine gidildiğinde çok kuvvetli belirli paralellikler gösterir ve bu yüzden genel yolla tanımlanabilirler. Böylece bütün katalizörler için her bir işlem şunlarla tanımlanabilir:

- Kimyasal veya fiziksel dönüşüm içerenler
- Bu dönüşümleri idare eden; inorganik kimya veya katı kimyası esasları temelinde mi yoksa deneysel kanunlar temelinde mi olacağını dikkatlice cevaplayan bilimsel kanunlar.
- Birim işlemlerin bağlı olduğu, sıcaklık, basınç, pH, zaman gibi birincil değişkenler. Bazı durumlarda bu değişkenler, sadece farklı katalizörler için değerlerin çok sınırlı aralıkları içinde birbirlerinden farklıdır.
- İşlem ürünlerinin genel karakteristikleri
- Gerekli ekipman cinsi

Çizelge 6.2 çeşitli temel işlemleri listeler. Belli katalizörün hazırlanması, bu karakteristik usullerin kullanılmasını gerektirerek, imal prosesi gibi endüstriyel üretim esnasında sabit olacaktır. Bu imal prosesleri bir katalizörden diğerine oldukça değişken olmakla beraber, imal edilen endüstriyel katalizörlerin çoğu prosesleri, ürünlerine göre üç genel grup altında toplanabilirler:

- 1) Yığımsal katalizör ve destekler
- 2) Emdirilmiş katalizörler
- 3) Karışık-yığışmış katalizörler.

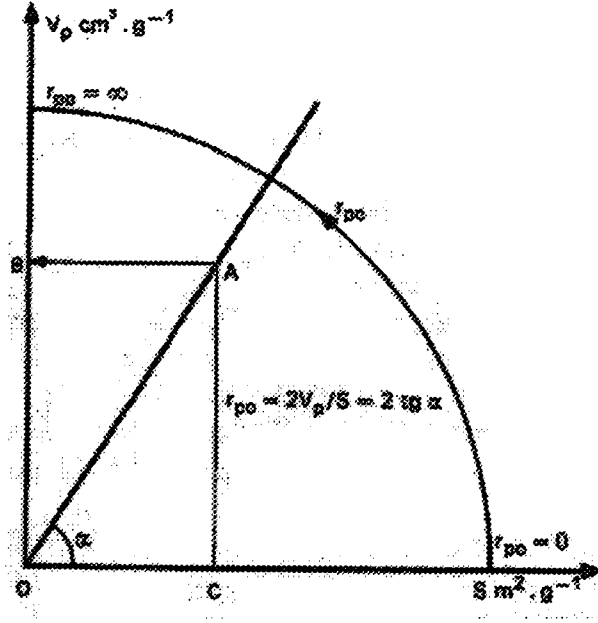
Çizelge 6.2 Katalizör imalatında temel işlemler (Le page,1987)

1. Çöktürme	7. Şekillendirme işlemleri
2. Hidrotermal dönüşümler	8. Kalsinasyon
3. Dekantasyon, filtrasyon, santrifüj	9. Emdirme
4. Yıkama	10. Karıştırma
5. Kurutma	11. Aktivasyon
6. Parçalama ve öğütme	12. Özel işlemler

Yığınsal katalizörler genellikle aktif maddeleri içerirler. Emdirilmiş katalizörlerde destek, katalizöre karakterini, mekanik direncini, fiziksel şeklini ve iki fonksiyonlu katalizörlerde olduğu gibi kesin aktivitesini verir. Etilen oksit sentezi, sülfür dioksitin trioksite dönüşümü ve pek çok hidrojenleme katalizörleri bu kategoride yer alırlar.

Karışık-yığılmış katalizörlerin kategorisi, az tanımlanmıştır ve bu katalizörler bundan önceki kategorilerin birinde veya diğerinde sıklıkla sınıflandırılmıştır. Temelde, bu katalizörler aktif maddelerin toz destekle veya destek öncüsüyle karıştırılmasıyla elde edilir ve sonra karışım yığılmaya tabi tutulur. Hazırlama teknikleri, yığınsal katalizörlerdekine çok yakındır. Fakat aktif maddelerin tuz öncülerinin çözeltisiyle birlikte özellikleri iyi bilinen bir toz maddenin emdirilmesini içeren karışım işlemlerinden dolayı, elde edilen katalizörler emdirilmiş katalizörlere daha yakındırlar.

Şekil 6.2'de gözenekli bir katı için gözenek hacmi, partikül büyüklüğü ve ortalama gözenek çapı arasındaki teorik bağıntılar gösterilmiştir. Bu bağıntılar sıklıkla kullanılmaktadır (LePage,1987).



Şekil 6.2 Gözenekli bir katının gözenek hacmi, partikül büyüklüğü ve ortalama gözenek çapı arasındaki teorik bağıntı (Le Page, 1987).

Tek tip gözeneğe sahip gözenekli bir katalizör için teorik olarak ilk yaklaşım gözeneklerin silindirik olduğudur. Böylece gözenek yüzeyi S , Hacim V_P ve ortalama gözenek yarıçapı r_{po} arasındaki bağıntı şu şekilde hesaplanabilir; $S = 2V_P / r_{po}$ Benzer olarak katalitik kütlelerin küresel partiküllerden oluştuğu varsayılırsa yüzey ve partiküllerin ortalama yarıçapı arasındaki bağıntı şu şekilde hesaplanır; $S = 3 / \rho r_p$ ρ maddenin yoğunluğu, r_p ise partikülün yarıçapıdır. AB doğrusu boyunca sabit gözenek hacminde r_{po} değiştikçe S değişir. r_{po} sabit kalırsa AO doğrusu boyunca V_P ve S birlikte değişirler.

6.3.1 Çöktürme

Çöktürme sıvı çözeltilerden katı elde etmek olarak bilinir. Çöktürme oksit temelli katalizörlerin endüstriyel üretimleri için kullanılan en yaygın yöntemdir. Çok karmaşık bir olay olmasına rağmen, çalışma prosedürleri oldukça basittir. Kullanılan ortam ekonomik şartlardan dolayı genelde sudur.

Bileşikler çok dikkatli bir şekilde seçilmelidir. Uygulamada çökelmeyen ve yıkamadan sonra eser miktarda bulunan iyonların, en son katalizörü zehirlemediklerinin bilinmesi gerekir. Eğer bir zehirlenme söz konusu ise bunlar ısı bir işlem ile giderilmelidir. Anyon kaynakları olarak nitratlar tercih edilmektedir. Mümkün olduğunda da sülfatlarda kullanılmaktadır. Katyon kaynakları olarak alkali bileşikler yaygın bir şekilde kullanılır, amonyum bileşikleri bazların zehirlenme riski taşıdığı durumlarda kullanılır.

6.3.1.1 Çöktürmeyi etkileyen ana değişkenler

Çöktürmenin sonucunu etkileyebilecek değişkenler sıcaklık, karıştırma işlemi ve karıştırma hızı, çökeltici maddelerin hızı ve kademesi, çözeltilerin iyonik konsantrasyonu, pH, yaşlanma zamanı ve koşullardır.

Bu değişkenlerin tümü çökeltinin parçacık ebadını etkileyebilir. Katalizör yüzey alanının çok fazla olması istendiğinde, ufak parçacık ebatları elde edilmelidir (ancak bu durumda filtrasyon işlemi zorlaşır); örneğin bu durumda daha düşük sıcaklık, daha yüksek karıştırma hızı ve daha kısa yaşlanma zamanı uygulanmalıdır.

İki veya daha fazla sayıda bileşik içeren karışık çökelti hazırlanmak isteniyorsa homojenlik önemli bir özellik halini alır. Aşlında, çoğu durumda, farklı bileşiklerin çöktürülmesi aynı anda gerçekleşmez. Karıştırma hızı, pH kontrolü, çözelti eklenme kademesi ve yaşlanma sıcaklığı ve süresi bu durumla ilgili faktörlerdir. Çözeltilerin aynı anda eklenmesi sabit Ph değerinde homojen bir çözeltinin hazırlanmasının başka işlemlerle elde edilmesinin mümkün olmadığı durumlarda kullanılır.

6.3.1.2 Endüstriyel prosedürler ve ekipmanlar

Çöktürme genelde büyük bir tank içinde gerçekleştirilir. Genelde bir adet yardımcı tank (bazı özel durumlarda iki tane) çökeltici ajanın çözülmesi için gerekir. Aşırı büyük tanklar sorun çıkarabilir (kabul edilebilir hacimler 20 –50 m³). Korozyif çözeltiler oldukça yaygın olduklarından, paslanmaz çelik veya reçine bağlı fiberglas tanklar kullanılır (bazen cam veya Teflon bağlantılı demir tanklar). Sıcaklık genelde istenilen değere çıkartılır ve daha sonra sıvı fazın içinde doğrudan buhar enjeksiyonu ile sabit tutulur. Sulu çözeltinin hacminin artışı hesaba katılmalıdır. Bu buhar enjeksiyonu bir karıştırma (çalkantı) oluşturabilir. Eklenen buharın ayarlanması yoluyla gerçekleştirilen otomatik sıcaklık kontrolü, kolay bir şekilde düzenlenebilir. Buharla ısıtılan bobinler ile dolaylı ısıtmada mümkündür ancak bu daha az etkilidir.

Genelde çöktürme sıcaklığı 100 °C değerini geçmez. Arzu edilen değerler 50-70 °C arasındadır. Kapalı kap içinde ve basınç altında çöktürme işlemi yapılmadıkça daha yüksek sıcaklıklarda oda içinde havalandırma gerekir.

Karıştırma için sabit güçlü karıştırıcılar kullanılır. Genelde tankın duvarlarında perdeler kullanılır. Karıştırıcı şekli laboratuvar deneylerinde belirlenir. Çok kuvvetli bir karıştırmaya ihtiyaç duyulduğunda turbo karıştırıcılar kullanılır.

Çökeltici ekleme hızı, pompanın çıkışına kalibre edici bir diskin yerleştirilmesi ile veya bir vananın el ile ayarlanması ile sabit tutulabilir. Eğer sabit pH değerinde bir çökeltme isteniyorsa, üçüncü bir çözeltinin ufak miktarlarda kontrollü bir şekilde eklenmesi gerekir. Çökeltinin yaşanması buhar enjeksiyonu veya karıştırma olsun ya da olmasın çok uzun bir zaman alabilir (Leach, 1983c).

6.3.1.3 Jeller

Hidrojeller ve pıhtılar aynı kaynaktan meydana gelirler. Yüzeylerindeki ve buldukları çözeltideki elektrik yüklerinden dolayı misel oluşumu sol ayrışık olarak kalır. Yükler, misellerin çoklu-misel parçacıklarına pıhtılaşmasını engelleyen itme kuvvetleri yaratırlar. Bu tip bir sol, miselleri 5 μ m-100 μ m boyutlarında değişiklik gösteren (silis için) ve polimerleşme ve polikondenzasyon kimyasal reaksiyonlarıyla oluşan kolloidal bir çözelti şeklinde meydana gelir. Bu suretle sodyum silikata asit eklenmesi ile, ilk olarak hidrojen bağlarının formasyonu polimerleşen, sonra yüzeyinde negatif yük bulunan misel oluşuna kadar siloksan bağlarının formasyonu üç boyutlu iskelet haline çoklu yoğunlaşan silisik asiti verir. Bu misel sonra, kendisini çevreleyen misellerle pıhtılaşmasını engelleyecek kalınlıktaki çift tabakalı anyonlar ve katyonlar tarafından çözelti içinde sarmalanır.

Hidrojel, bu misellerin su moleküllerini hapseden üç boyutlu ağlaşmasından meydana gelir .

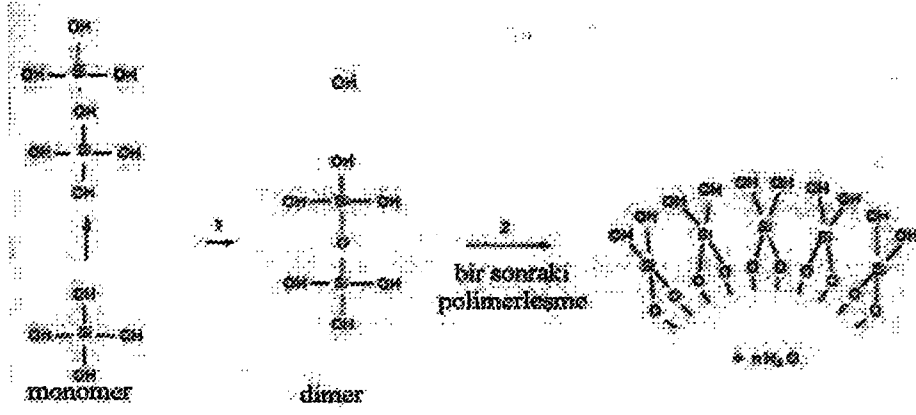
Misellerin ağlaşması miselleri üreten polikondenzasyona benzer polikondenzasyon proseslerini takip eder; hızının takip edilebileceği veya jel oluşum zamanının ölçülebileceği kadar yavaş ilerler. Bu zaman, orijinal tuzların kimyasal yapısına bağlıdır ve bir tuz çözeltisi için misellerin konsantrasyonuna, sıcaklığına, çözeltinin iyonik gücüne ve özellikle pH'a bağlıdır. Silis solü için jelleşme süresi, pH değerleri 2'den 7'ye değişiklik gösterirken, birkaç dakikadan yüzlerce saate kadar değişiklik gösterebilir. Jel yoğunluğu çözeltideki orijinal tuzların konsantrasyonuyla ve jel oluşum hızıyla artar. Ağlaşmış miseller tekparça hidrojel şeklindeyken bile çevrelerindeki elektriksiz yükü muhafaza ederler ve bir arada meydana gelen itici kuvvetler ağlaşma kuvvetlerine karşı koyarlar ki daha sonraları miseller arası suyu dışarı çıkararak jelin büzülme eğilimi göstermesini sağlar.

Sol pıhtılaşması, misellerin yüklerinin azalması veya nötralizasyonundan sonra Van-der-Walls kuvvetlerinin etkisi altında pıhtılaşmasıyla sağlanır. Pıhtılaşma, serbest çökelti oluşum hızıyla karşılaştırılabilecek kadar hızlı bir olaydır. Bir sol için, pıhtılaşmanın kontrolü için en önemli değişkenler çözelti konsantrasyonu, iyon konsantrasyonu ve pH'dır. Pıhtıların fiziksel karakteristikleri, pıhtılaşma hızına bağlıdır, fakat özellikle başlangıç solündeki misellerin

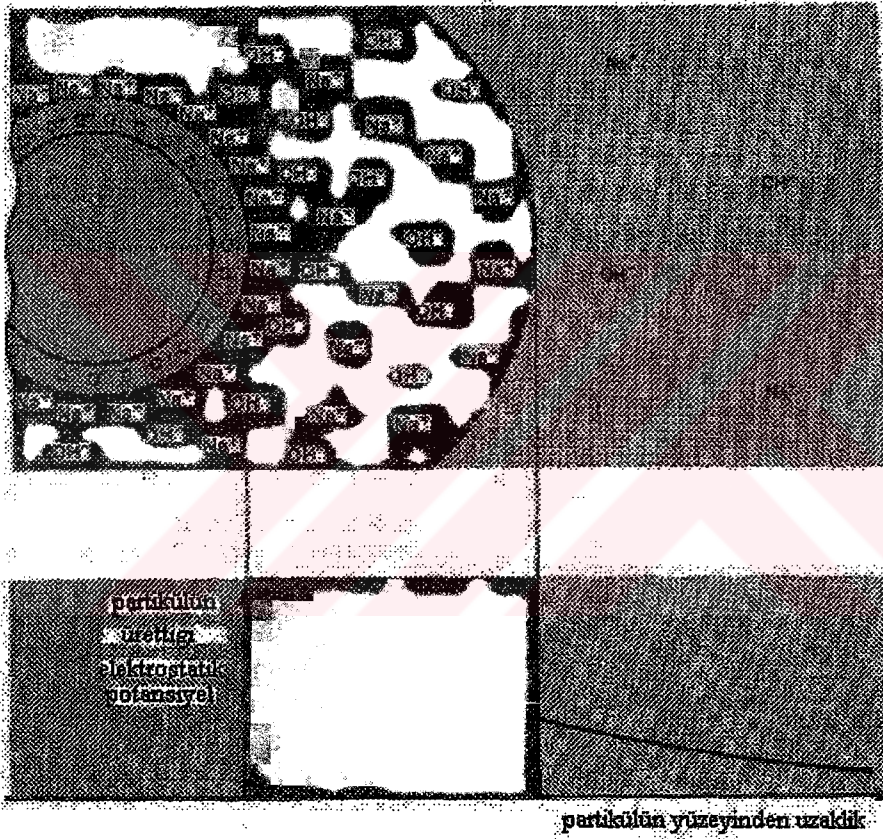
aplarına da bağlıdır.




Pıhtılar hidrojellerden daha yoğundurlar, fakat her durumda başlangıç katı parçacığı orijinal misel çapına sahiptir. Katı yüzeyi, orijinal misel byklğyle önceden belirlenebilir ve ideal koşullar altında kurutma uygulaması bu yüzeyin ağa çıkmasını sağlayacaktır. Örneğin, eğer Şekil 6.2'deki 1 numaralı formül uygulanırsa, 5nm yarıçaplı miseller için hidrojel yüzeyi 200 m²/g olabilir. Pıhtı veya hidrojelin yüzeyini değiştirmek için, olgunlaştırma operasyonu esnasında misellerin veya topakların boyutlarında büyütme yapmak gereklidir.





a. silisik asit moleküllerinin polikondenzasyonu ile silis partiküllerinin oluşumu

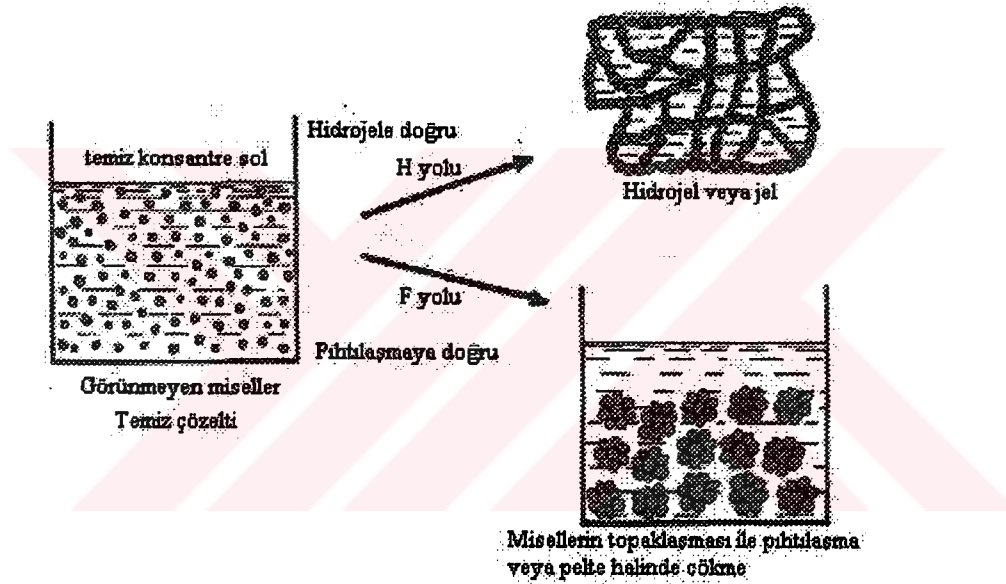


-  yüklü partikül
-  dağılım iyonların çift tabakası
-  miseller arasındaki sıvı

b. Bir misel ve çevresi

Şekil 6.3 Silis solunun oluşumu (Le Page, 1987)

$\text{Si}(\text{OH})_4$ monomerlerinden oluşan bir çözelti bulunmakta. Bu silikal monomerler önce su çıkmasıyla ikizleşir (dimerleşir) veya yoğunlaşır sonra suyun stokiometrik moleküllerinin çıkmasıyla çoklu yoğunlaşır ve silikal çoklu yoğunlaşmış partiküller veya sulu çözeltide miseller oluşur (Şekil 6.3a). Bu miseller veya çoklu yoğunlaşmış silis sulu çözeltide iyonlaşma eğilimine girer. Karşı iyonun genelde pozitif yüklü metal olduğu durumda (NaOH 'dan Na^+ gibi) iyonlaşma pH arttıkça artar (Şekil 6.3b). Bu tip çözeltilerde çoklu yüklü misel iyonları her biri difüze olmuş iyonların çift tabakası ile izole olmuştur ki buda partiküllerin topaklaşmasını önler. pH'daki bir düşüş (veya tuz eklenmesi nedeniyle iyon mukavemetindeki bir artış) difüze olmuş iyonların çift tabakalarında düşüşe neden olur ve bu tabaka yeteri kadar incelmediği zaman jel oluşur veya pıhtılaşma meydana gelir.



Şekil 6.4 Jel ve pıhtı oluşumu (H yolu, elektrostatik yüklerinin çift tabakaları ile sarılmış misellerin kimyasal ağlaşması ile soldan hidrojele gidişi gösterir. F yolu soldan, yüklerinin nötralleşmesi ile misellerin pıhtılaşmasını gösterir) (Le Page, 1987)

6.3.1.4 Kristallenmiş Çökeltiler

Kristallenmiş çökeltiler H_2O ve NH_3 gibi moleküllerin bağlı olduğu ve fazla gözeneklilik içermeyen düzenli partiküllerden oluşur. Boyutları mikron seviyesindedir. Bu nedenle de çok küçük spesifik yüzeylere sahiptirler.

Kristalsi çökeltiler aşırı doymuş çözeltilerden iki basamakta oluşur; çekirdeklenme ve büyüme. Ana çözeltide çekirdek kristallerinin ortaya çıkmasına benzeyen çekirdeklenme homojen veya heterojen olabilir. Homojen çekirdeklenmede, çekirdekler saf çözeltide aşırı

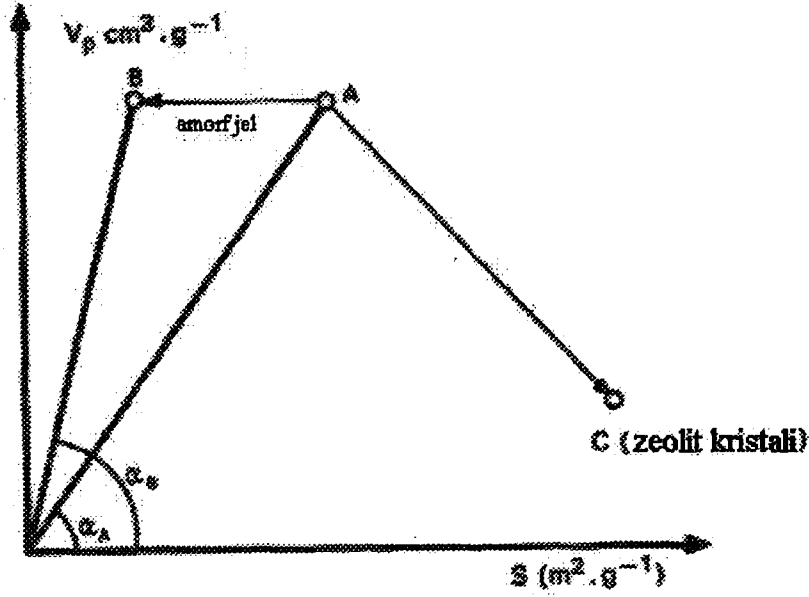
doygunluk koşullarında topaklar oluşturarak tersinmez kristallenmeyi başlatan iyonların veya moleküllerin kendi aralarında meydana gelen etkileşimden dolayı oluşur. Daha çok görülen heterojen çekirdeklenme herhangi bir katı ile temastan oluşan çekirdekler nedeniyle meydana gelir. Bu katı bir safsızlıkta olabilir.

Çekirdeklerin büyümesi, aşırı doygunluğun miktarına bağlı olan hızda, katı-çözelti ara yüzeyinde meydana gelen heterojen fiziko kimyasal bir olaydır. Oluşan kristallerin boyutları çekirdeklenme hızının kristal büyümesine olan oranına bağlıdır. Bu oran ne kadar büyürse kristaller o kadar küçülür.

6.3.2 Hidrotermal Dönüşümler

Bu dönüşümler, genellikle temel işlemler vasıfları kadar göz önüne alınmazlar, çünkü farklı teknoloji gerektirmezler ve fabrikasyon proseslerinin farklı aşamaları olarak nadiren işlem görürler. Hidrotermal dönüşümler, mekanizmalarına göre farklı işlemler olarak işlenebilirler. Bunlar; çözelti suyundaki küçük katı miktarlarının çözünmesi, çözülmüş maddelerin difüzyonu ve çözülmüş katılardaki farklı bileşiklerin çökmesi. Bu işlem, düşük sıcaklıklarda (100-300 °C) ya tek adımlı olarak basınçlı kaptan, 100 °C'in üzerinde yada bu sıcaklığın altındaki olgunlaştırma veya yıkama, kurutma, şekillendirme ve tekrar olgunlaştırma gibi birbirini takip eden işlemler şeklinde uygulanır.

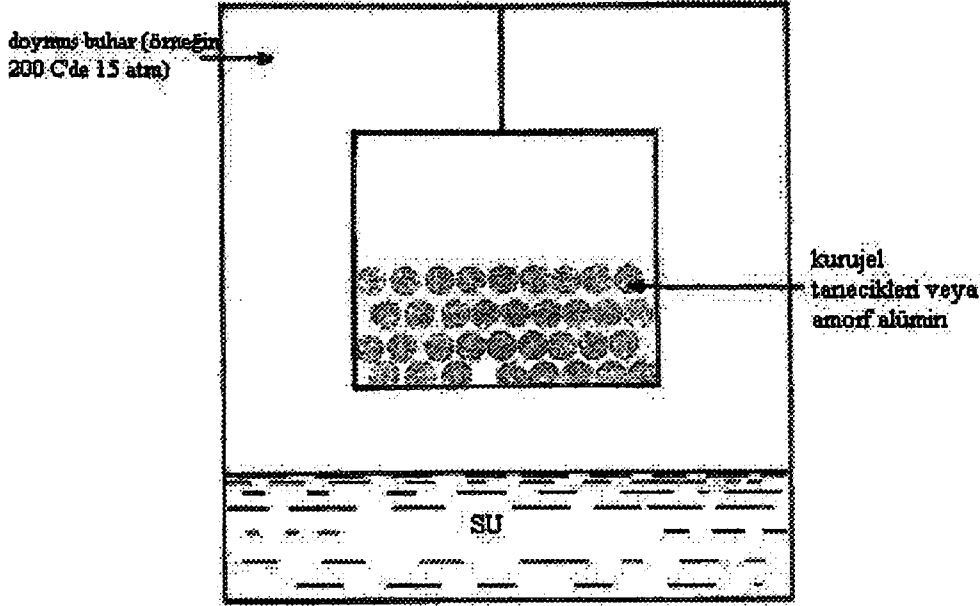
Hidrotermal dönüşümler katıların karakterlerinde ve yapılarında değişiklikleri içerebilir. Elbette termodinamik yasalara ve sistemin serbest enerjisindeki düşüşe karşılık olarak bu kanunların çerçevesinde ilerlerler. Yalnızca dokusal dönüşümler, parçacıkların boyutlarında ve dolayısıyla gözeneklerdeki artıştan dolayı yüzey azalması sergileyecektir (Şekil 6.5). Örneğin büyük kristaller, daha küçüklerle özümlelenerek daha büyük hale getirilir. Bu kuşkusuz sistem düzenini az da olsa iyileştirir ($\Delta S \leq 0$), fakat bu, kapsamlı serbest enerji düşüşünde rol oynayan yüzey gerilim kuvvetleri üzerinde önemli çalışmalar gerektirir ($\Delta H < 0$).



Şekil 6.5 Gözenek hacmi ile hidrotermal dönüşüm ürünlerinin yüzeyi arasındaki teorik bağıntı
 A= başlangıç jeli, AC= kristalsi zeolite hidrotermal dönüşüm. AB = saf dokusal dönüşüm
 (LePage, 1987)

Sıklıkla olgunlaştırma için kullanılan hidrotermal dönüşümler sıvı faz içinde ya da örneğin otoklavda gerçekleşen buhar atmosferinde çalışabilir. Bir katı için işlem türünün dayandığı değişkenler pH, sıcaklık, basınç, zaman, konsantrasyon, mineralleşmiş ajan yapısına ve belki de kalıptan çekme sırasındaki kesme kuvvetleridir.

Hidrotermal dönüşümler, diğer operasyonlardan farklıdır. Şekil 6.6'da gösterilen örnek reaktörde olduğu gibi, olgunlaştırma için karıştırıcı olarak hazırlanmış spesifik reaktörlerde yapılır. Diğer durumlarda hidrotermal dönüşümler, çöktürme, yıkama, kurutma, kalıptan çekme ve belki de kalsinasyon işlemleri sırasında uygulanır (Le Page, 1987).



Şekil 6.6 Tipik otoklav işleminin ana bölümleri (Le Page, 1987)

6.3.3 Filtrasyon

Filtrasyon çöktirmeden sonra ve bazen emdirmeden sonra da gerçekleştirilen zorunlu bir adımdır. Endüstriyel ortamlarda gerçekleştirilen bu işlemin kuralları, kontrollü laboratuvar filtrasyonu ile benzerlik taşır. Katalizör üretiminde kullanılan ana ekipman şunları içerir;

1- Filtre pres – çok yaygın olarak kullanılır. Her plakamın alanı yaklaşık olarak $1m^2$ dir ve 40 –50 adet plaka kullanılır. Kek içinde herhangi bir çatlamanın olmaması sağlandığında ters akımlı yıkama içinde kullanılır. Filtre keki su içeriğinin artırılması için hidrolik olarak preslenebilir.

2- Döner filtre – vakum filtrasyonunda etkilidir. Sürekli bir işlem sağlaması avantajına sahiptir ancak hızlı sedimentasyonun olduğu durumlarda etkin bir şekilde çalışmaz; bazı durumlarda yıkamada etkin değildir. Ardı ardına tekrar çamurlaştırma işleminin gerektiği durumlarda avantajlı olabilir.

3- Santrifüj – hızlı, etkin bir yıkamanın gerektiği durumlar için önerilir. Ancak kapasitesi kısıtlıdır (aynı ebatlardaki bir filtre pres den çok daha azdır). Sürekli santrifüjde kullanılabilir. Genelde filtrasyonun başında geri kazanım gerekir.

4- Vakum filtresi – laboratuvar ortamında kullanılanlara oldukça benzer. Genelde 1 metre çapındaki filtreler kullanılır. Kek derinliği 50 ile 60 cm değerine kadar ulaşabilir. Bu tip bir

filtrenin kapasitesi nispeten ufaktır ancak özenli bir şekilde işletilirse, iyi bir yıkama etkinliği sağlar.

Kolloid benzeri çökeltiler ile çalışıldığında, hızlı ve etkin bir yıkama elde edilmesi zordur. Bu durumlarda kek içindeki safsızlıkların uzaklaştırılması için bir veya daha fazla sayıda yeniden dağıtıcı adım gerekebilir. Bu da işletme maliyetlerini artırır.

Sedimentasyonun yeterince hızlı olduğu durumlarda çökeletiyi dekantasyon ile yıkamanın uygun olduğunu ve böylelikle filtrasyondan sonra yapılacak olan yıkamanın tamamen ortadan kaldırılmasa bile en aza indirgeneceğini belirtmek gerekir. Bu işlem için daha fazla sayıda tank gerekir ancak yapılacak olana göre daha fazla yatırımla daha kısa bir filtrasyon süresi elde edilmiş olur. Ana çözelti ya sifon yoluyla ya da tank duvarının çeşitli seviyelerine yerleştirilmiş olan çıkış borularıyla uzaklaştırılır. Daha sonra genelde karıştırma ile su eklenir (pH çeşitli bileşiklerin eklenmesi ile değiştirilebilir).

Sedimentasyon hızı eğer katalizör ile uyumluysa, ortama daha fazla ısı verilmesi ile veya amonyak ve pıhtıların eklenmesi ile artırılabilir. Dekantasyon adımlarının sayısı genellikle ulaşmak istenen safsızlık ve çöktürme-dekantasyon-filtrasyon sırasının gerçekleşme süresi ile belirlenir.

Jel yıkamasında özel bir durum söz konusudur. Burada jel karıştırma ile ayrıştırılır ve daha sonra su eklenmesi gerçekleştirilir. Yıkama işleminin çoğu dekantasyon ile gerçekleştirilir (Leach,1983c).

6.3.3.1 Yıkama

Yıkama başlıca üç hedefe ulaşmalıdır:

- Gözeneklerdeki ana çözeltideki ve parçacıklar arası boşluklardaki birçok kullanışsız veya istenmeyen iyonik veya moleküler çözeltilerin saf su ile giderilmesi için.
- Çöktürme veya olgunlaştırmadan sonra, iyonlar veya katı yüzeyinde veya katıya karışmış olarak bulunan adsorplanmış moleküllerin seyreltmeyle ayrılması.
- İstenmeyen veya kullanışsız iyonların, kalsinasyonla kolaylıkla ayrıştırılabilen diğer iyonlarla değişimi.

Gözeneksiz çökeltilerde nispeten küçük yüzey alanlarının varlığından dolayı yıkama kolaydır, fakat gözenek içeren jellerde çözünmüş türler difüze olduklarından daha zordur ve potansiyel olarak adsorplanmış bileşik tutabilecek geniş spesifik yüzey bulur.

Yıkamada, fiziksel olaylar (çözünme) ve kimyasal olaylar (desorpsiyon) birlikte kullanılır, fakat genellikle akış hidrodinamikleri tüm prosesi sınırlar (Le Page,1987).

6.3.4 Kurutma

Kurutma, absorplanan suyun giderilmesi için ısı bir işlemin gerçekleştirilmesidir. Kurutma esnasında bazen hidrasyon suyunun da kısmen veya tamamen giderildiği de olur. Kurutma genelde hava içinde, inert bir gaz ortamında ve 100°C değerinin altında vakum altında gerçekleştirilir. Kurutma işleminde göz önünde bulundurulması gereken ana değişkenler ısıtma hızı, son sıcaklık, gaz ortamın tipi ve son sıcaklık değerinde kalma süresidir. Bu değişkenlerden her biri katalizörün son özellikleri üzerinde etkiye sahiptir; bu yüzden kurutma şartlarının sadece etraflı bir laboratuvar çalışmasından sonra belirlenmesi gerekir.

Sprey-kurutma toz haline getirilmiş taşıyıcıların ve akışkan yatak katalizörlerinin (parçacık çapı 20-150µm) üretilmesinde uygulanan özel bir işlemdir. Çözeltiler veya çamurlar bu yolla doğrudan kurutulabilir (Leach,1983c).

Sanayide katalizör kurutması için büyük tavalı fırınlar kullanılır. Ekonomik şartlardan dolayı genelde buhar tercih edilir. Çoğu durumda hava sirkülasyonu elektrikli fanlar ile sağlanır. Oksijenin katalizöre zarar verebileceği durumlarda bir azot beslemesine ihtiyaç duyulur. Diğer durumlarda fırının alt kısmında içeriye sıcak hava üflenir ve böylelikle katalizör alt tavalardan başlayarak farklı kurutma zamanlarına maruz kalır. Toz madde olması durumunda, akışkan yataklı kurutma daha yaygın olarak kullanılır.

Kurutma, kristal bileşikler için sıradan bir işlemdir, fakat bu işlem, bazen %90 su içeren jeller için çok önemli ve kritik hale gelmektedir. İlk olarak, hidrotermal dönüşüm ve parçacığın spesifik yüzeyinde ve çapında değişiklik olmaksızın yapılan jel kurutması üzerinde durulacaktır (Le Page,1987).

6.3.4.1 Normal kurutma ve kuru jeller

Bu tip bir kurutma geleneksel kurutuma fırınında 100-200 °C'de yapılır. Buna fiziko-kimyasal ve fiziko-mekanik dönüşümler eşlik eder. Jelin yapısında bir değişim meydana gelir.

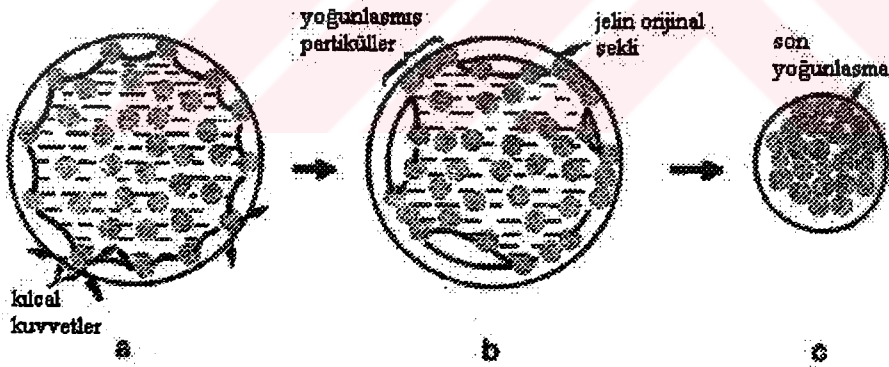
Kurutma sırasında jelin partikülleri çok büyük bir kılcal gerilime uğrar ve bu da gözenek çapı arttıkça azalır. Bu kılcal kuvvet partikülleri birbirine daha yakın hale getirmeye çalışır. Fakat buradaki partikülleri bağlayan kimyasal bağlar ve bazen elektrostatik yüklerin itme kuvveti yapıyı ilk halinde tutmak ister. Genelde küçük çaplı miseller ve gözenekler için kılcal

kuvvetler galip gelir ve kurutma işlemlerine gözenek çapıyla ters oranda değişen jel yapısındaki büzülme eşlik eder. Laplace Kanunu'na göre $\Delta P=2\sigma/r$ 'dir. σ sıvının yüzey gerilimi veya su için 70 dyn.cm^{-1} 'dir, r ise kılcalların yarıçapıdır.

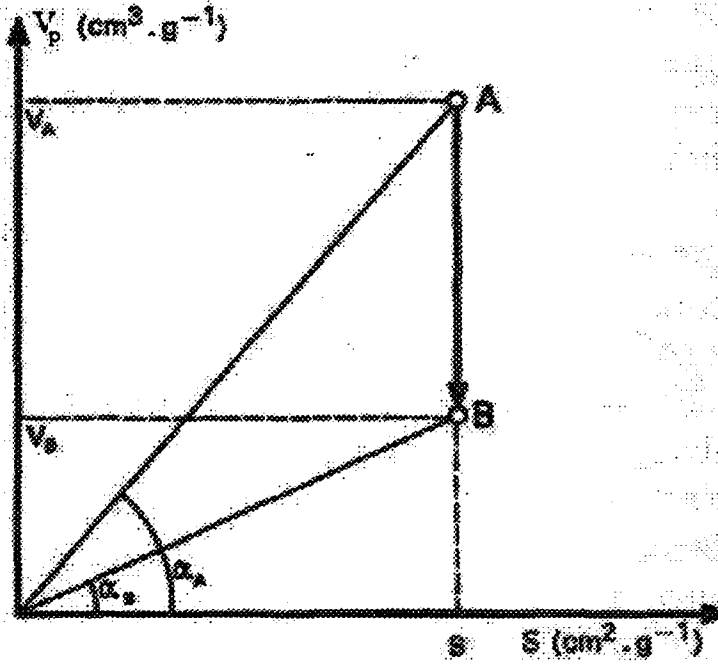
Normal kurutma işleminden sonra elde edilen kuru jeldir. Hidrotermal dönüşüm yokluğunda partiküllerin toplam hacmi sabit kalır ve böylece kurutma işlemi sırasında yüzeyde az bir değişim meydana gelir; gözenek hacmi azalır ve hidrojelde veya pıhtıdaki gözenek boyutu ne kadar küçük olursa gözenek hacmi azaldıkça yoğunluk artar. Şekil 6.7, kuru jelin oluşumunun kademelerini gösterir ve Şekil 6.8'de bu işlem sırasındaki doku değişimini gösterir.

Kılcal kuvvetlerin azaltılması mümkündür ve böylece kuru-jel oluşumu sırasında gözlenen dokunun değişiminin de azaltılması mümkündür. Hidrojeldeki partikülün büyüklüğü olgunlaştırma ile artırılabilir veya suyun yerine daha düşük yüzey gerilimli bir sıvı konarak (alkol) kuru jelin gözenek hacmi artırılabilir.

Sonuç olarak itme kuvvetlerinin (kimyasal bağlar, elektrostatik yükler) yüzey gerilimini yendiği durumlar vardır. Bu nedenle alümino-silikat jellerinde kurutma sırasında gözenek hacminde artma gözlenir.



Şekil 6.7 Suyun buharlaşması ile kuru jel oluşumu; (a) ilk jel su ile doludur (partiküller arası bağlar gösterilmiyor) (b) suyun ilk tabakasının kaybindan sonraki ara faz (c) Son faz, kuru jel (Le Page, 1987)



Şekil 6.8 Jel kurutulmasıyla kuru jel oluşması durumunda gözenek hacmi ve yüzey arasındaki teorik bağıntı (V_A = başlangıç jelinin tam olarak belirlenememiş hacmi, V_B = kuru jelle kurutulma ile varılan gözenek hacmi, B. A noktası bir hidrojel veya pıhtı olabilir. Partikül yarıçapı değişmez fakat gözenek yarıçapı r_{po} , kurutma sırasında partiküller arası gözenek hacmindeki (V_p) düşüş ile azalma gösterir $r_{po} \approx 2V/S = 2tg\alpha$) (Le Page, 1987)

6.3.4.2 Parçacık kurutma ve aerogeller

Bu tip kurutma, ya suyun kritik sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda çalışmayla ya da suyu vakum altında -50 - (-5) °C aralığındaki düşük sıcaklıklarda buharlaştırma vasıtası ile kapiler güçlerin yok edilmesinden oluşur. Bu işlemler sırasında katı yapı, Şekil 6.9'da gösterildiği gibi, yalnızca birkaç değişikliğe uğrar ve yüksek derecede gözenekli olan ve havalandırılmış ürün aerogel olarak bilinir.



Şekil 6.9 Bir hidrojelden aerojel oluşumu (Le Page,1987)

Önceki tanımlamalar gösteriyor ki verilen bir katı için bu işlemin bağlı olduğu önemli değişkenler: sıcaklık, basınç, suyun kısmi basıncı, zaman, kurutmada geçen granüllerin boyutu, ve miseller arası çözücünün yapısı.

Kurutma bir fırının tepsileri üzerinde kesikli şekilde veya bir fırın tüneli boyunca kontrol edilen veya edilmeyen bir atmosfer içerisinde hareketli bantlar üzerinde sürekli olarak gerçekleştirilebilir. Sprey kurutmada, kurutma dönüşümü jelin oluşumu ile birlikte düşünülmüştür (Le Page,1987).

6.3.5 Kalsinasyon

Kalsinasyon öncü bileşiklerin ayrışması için ve/veya farklı katalizör bileşiklerinde katı hal reaksiyonlarının meydana gelebilmesinin sağlanması ve/veya katalizörü sinterleştirmek için ısı işleminin uygulanmasıdır. Kalsinasyon sıcaklığı endüstriyel tesisteki işletme sıcaklığından daha az değildir. Kalsinasyon esnasında, elde edilen son gözenekli yapı ve mekaniksel güç gelişir. Bu yüzden katalizör üretiminde önemli bir yere sahiptir. Kalsinasyon da göz önünde bulundurulması gereken ana değişkenler kurutmada olduğu gibi, ısıtma hızı, son sıcaklık ve kalma zamanı ve gaz ortamının tipidir. Kurutmada olduğu gibi daha önceden elde edilmiş laboratuvar deneyleri her katalizöre ait kalsinasyon koşullarının belirlenmesi için önemlidir.

Bazı durumlarda kalsinasyon esnasında, katalizör aktivasyonu fırın içine uygun gazların verilmesi ile sağlanabilir (örneğin sülfürik asit katalizörleri için SO_2 gibi).

Endüstriyel uygulamalarda yüksek sıcaklık değerlerine ihtiyaç duyulmayan yerlerde (en fazla $500-600^{\circ}C$) elektrikli fırınlar kullanılır. Gaz ortamı fan yardımıyla içeride sirküle ettirilebilir (gerekliğinde inert gaz olarak azot kullanılır). Daha yüksek sıcaklıklar için (özel

katalizörlerin hazırlanmasında kullanılan), metan yakıcılar ısı sağlamak için kullanılabilir (bu tip fırınlar seramik üretiminde kullanılanlara benzer) (Leach, 1983c).

Kurutma ile olduğu gibi, bu temel işlem duruma bağlı olarak şekillendirme işlemlerinden önce veya sonra yapılabilir. Kalsinasyonun amaçları: (1) aktif ajanlar veya destekler için çok iyi-tanımlanmış bir yapı (2) yüzeye ve gözenek hacmine paralel olarak dokunun düzenlemesi ve, (3) eğer hali hazırda yoksa iyi bir mekanik direnç sağlamaktır.

Kalsinasyon esnasında meydana gelen çeşitli tiplerdeki kimyasal veya fiziko-kimyasal dönüşümler arasından, aşağıdakiler en önemlileridir:

- Daha önce şekillenmesi esnasında katıya eklenen maddelerin ayrışması ve buharlaşması süresince genel olarak makro gözenekli dokunun oluşması.
- Sinterleşme süresince dokunun değişiklikleri: küçük kristaller veya parçacıklar büyür.
- Sinterleşme süresince yapının değişimi: örneğin, alümin kristallerinin aşağıdaki şekilde dönüşümleri:

Al_2O_3 η kübik \rightarrow θ monoklinik \rightarrow α hegzagonal

- Aktif ajanlar veya aktif ajanların öncülerinin oluşumu kadar doku oluşturan gaz ürünlerine ve ayrışma sonucu oluşan katı ürünlerin dokusal ve yapısal olarak tekrar organize olmasına neden olan ayrışma reaksiyonları:

$Co(NO_3)_2 \rightarrow CoO$ ve Co_3O_4 + azotlu gaz

$MoO_4(NH_4)_2 \rightarrow MoO_3 + 2NH_3 + H_2O$

Amorf kurujel $Al_2O_3 \cdot 3H_2O \rightarrow Al_2O_3$ γ kübik $\rightarrow Al_2O_3$ α hegzagonal

- Uçucu bileşenlerin giderilmesiyle veya giderilmeksizin ısıl sentez reaksiyonları, genellikle sentezlenen üründeki yapının modifikasyonu ve sonuç olarak da doku değişikliği ile devam eder, örnek olarak:

$Al_2O_3 \cdot 1.2H_2O + Co(NO_3)_2 + MoO_4(NH_4)_2$

$\xrightarrow{\text{hava}} Al_2O_3 + CoO + MoO_3 + 2.2H_2O + 2NH_3 + NO_x$

$Al_2O_3 + CoO \rightarrow Al_2O_3, CoO$ (kobalt alüminat)

$MoO_3 + CoO \rightarrow MoO_3, CoO$ (kobalt molibdat)

Yukarıda bahsedilen kalsinasyon dönüşümleri termodinamik kanunlarına uyar. Uçucu ürünlerin eliminasyonu vasıtasıyla ayrışma ve sentez yalnızca eğer kinetik elverişli ise tamamlanır (Le Page, 1987).

6.3.5.1 Bir kurujelin kalsinasyonu

Kalsinasyon süresince parçalanmayan ve madde kaybetmeyen yani ideal bir kurujel varsayılacaktır. Daha önce dokusu ile birlikte tanımlanan bir kurujel, spesifik yüzey biriminde S , spesifik gözenek hacmi V ve gerçek gözenek çapı r_p , Şekil 6.10 de A noktası ile gösterilmiştir. Böyle bir kurujel bozan etkenlere uğramaksızın düşük serbest enerjiler boyunca, özellikle mekanik dirençlerin de bulunduğu bir durumda, dokudaki değişikliklere maruz kalarak sinterleşme olayını gösterecektir. Şekil 6.11 iki aşırı durumla çeşitli tiplerdeki sinterleşmeyi göstermektedir.

Sabit gözenek çapında sinterleşme (Şekil 6.10'da AB çizgisi)

Sabit gözenek hacminde sinterleşme (Şekil 6.10'da AC çizgisi)

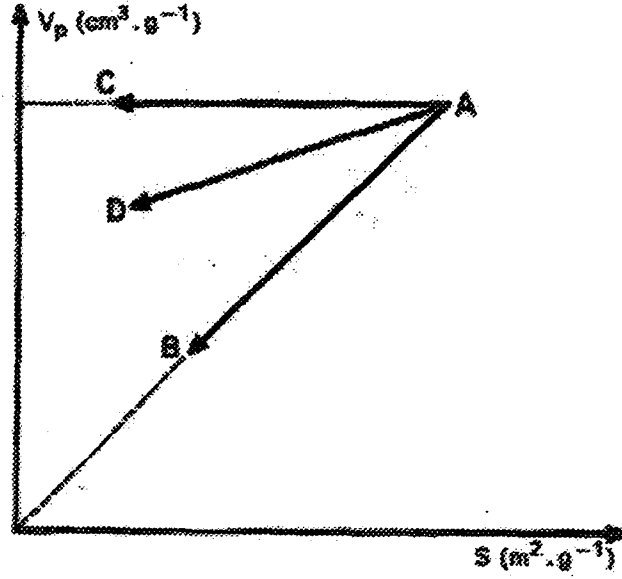
- Sabit gözenek çapında sinterleşme

Bu sinterleşme, örneğin, bir kurujelin kuru havada kalsinasyonu sırasında silis veya alümino silikat benzeri kovalent bağlar ile yapılabilir. Dokusal değişim, yüzeyi hala değişmemiş kalan büzülmüş (küçülmüş) kurujeller etrafındaki kristallenme uç noktalarından meydana gelir. Bu değişim Şekil 6.10'da AB çizgisi ile gösterilmiş ve Şekil 6.11'de canlandırılmıştır. Şekil 6.12'deki 1 eğrisi operasyon süresince gözenek yüzeyi azalmasını, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak gösterir. Bu tip bir sinterleşme ile katı üzerinde parçacıklar arasındaki bağları azaltmayan fakat bazen onları güçlendiren çok büyük bir ısı direnç verildiğini belirtmek gerekir.

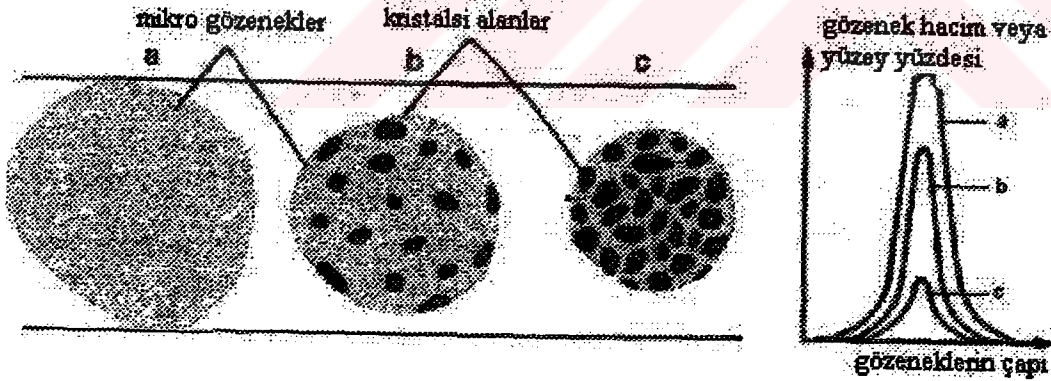
- Sabit gözenek hacminde sinterleşme

Ferrik hidroksit bu durumun tipik bir örneğidir, iyonik bağlı bir kurujel, şekil 6.10'da AC yolu şeklinde gösterilmiştir. Bu tip sinterleşme genellikle kuru havada bile mekanik bir kalite düşüşü içerir (Şekil 6.13).

İki aşırı uç arasında ara durumlar gözlenir. Kovalent bağlı kurujelleri buhar varlığında yakmak sabit gözenek hacminde sinterleşmeye neden olur (Şekil 6.10'daki AD çizgisi ile gösterildiği gibi).

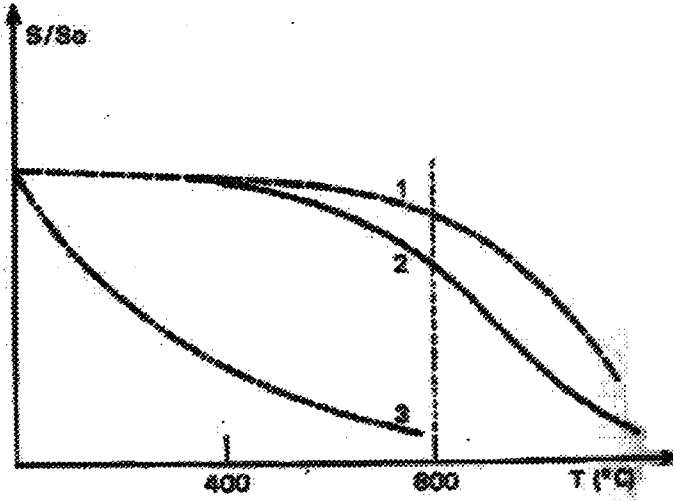


Şekil 6.10 Sinterleşme süresince gözenek hacmi, V_p , ve yüzey, S , arasındaki teorik ilişki. A= başlangıç kurujeli AB= sabit gözenek çapında sinterleşme. AC= sabit gözenek hacminde sinterleşme. AD= ara sinterleşme, kuru iken veya buhar varlığında, hidrotermal dönüşüm olayları sırasında değişimi AB yolundan AC yoluna doğru yönlendirme eğilimindedir (LePage, 1987)



Şekil 6.11 Bir silika kuru jelde ısıtma esnasında meydana gelen değişiklikler. (spesifik granül hacminin azalması büyütülmüştür) (Le Page, 1987)

Sinterleşme hızı yavaş olduğu sürece, yeni siloksan bağları oluşumu süresince jel küçülmesini sağlayan tanenin mekanik dayanımı artar. Yüksek sinterleşme hızlarında, mekanik dayanım kalabilir veya kaybolabilir.



Şekil 6.12. Kuru kalsinasyon sıcaklığının bir kurujelin gözenek yüzeyi üzerine etkisi. S = gözenek yüzeyi. S_0 = orjinal gözenek yüzeyi. (1) bir alumino silikat kurujeli (2) buhar olmadığında bir silika kurujelin insabit gözenek çapında sinterleşmesi. (3) bir ferrik hidroksitin sabit gözenek hacminde sinterleşmesi (Le Page,1987)

Verilen bir jel için, kalsinasyonu kontrol eden operasyon değişkenleri, ya katıya yada yanma atmosferine belirli safsızlıkların eklenmesinin yanında, zaman ve sıcaklıktır. Buhar bir başka safsızlıktır (Le Page,1987).



Şekil 6.13 Sabit gözenek hacminde sinterleşme (Le Page,1987)

6.3.6 Şekillendirme işlemleri

Kalsinasyon ve şekillenme reaksiyonlarının derecesi durumdan duruma göre değişir. Eğer

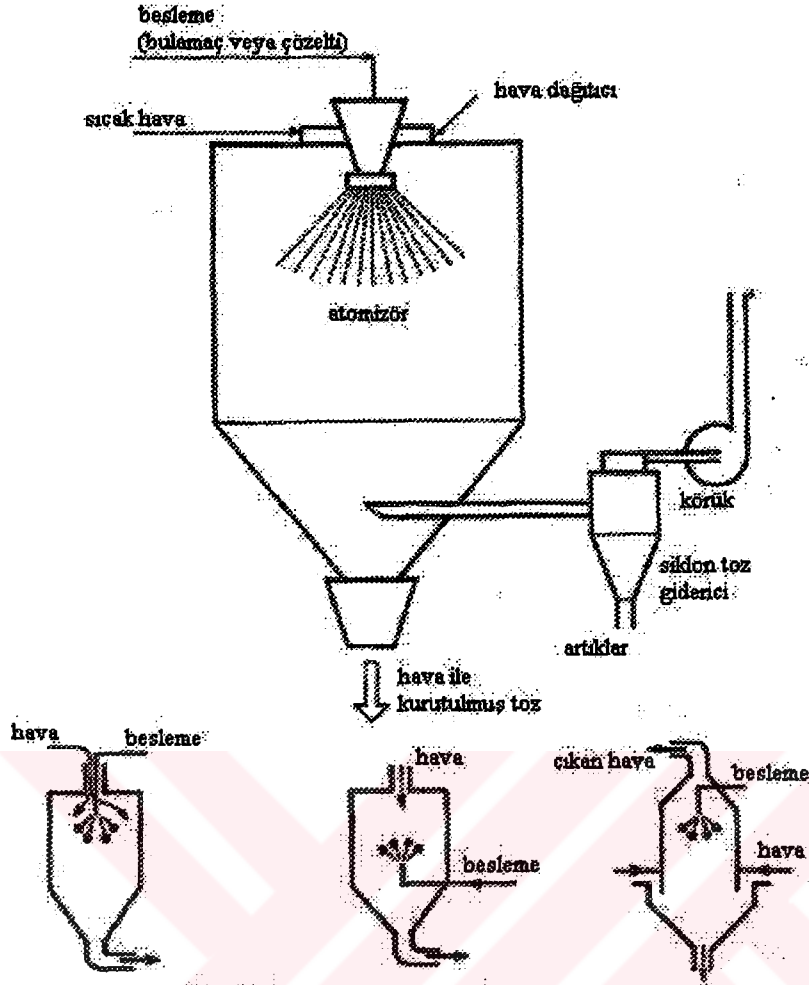
kalsinasyon çok fazla dokusal değişime sebep olursa, bu daha önce yapılan şekillendirme operasyonunun sonuçlarını yok eder. Eğer kalsinasyon dokuyu radikal bir şekilde değiştirmiyorsa, şekillendirme devam edebilir.

İki şekillenme tipi olabilir; ya istenen ürün toz mikro-taneciklere ya da bir veya birkaç milimetre arasındaki taneciklere göre ayrılabilir (Le Page,1987).

6.3.6.1 Mikrotaneciklerin şekillendirilmesi

Ezilme ve öğütme işlemleri tanecik haline şekillendirme için kullanılır. Genel bir kural olarak ezme ve öğütme, ezilecek ürün ve öğütücü veya eziciyi oluşturan çok sert bir kütle arasında ardışık şokların oluşturulması vasıtası ile yapılır. Gerekli olan kinetik enerji siklon ezicilerinde olduğu gibi ya ürün tarafından, yada daha sık olarak eziciler ve mikser-öğütücülerde olduğu gibi teçhizat tarafından sağlanır. Toz madde için boyutların alt limiti birkaç mikrondur. (toz akışkan yataklarda kullanışlı değildir çünkü mekanik direnci çok düşüktür)

Sprey-kurutma şekillendirme ve kurutmayı aynı zamanda yapar (Şekil 6.14'de şematik olarak gösterilmiştir). Bu işlem ürünün mikro-damlacıklarını kurutmak amacıyla sıcak gaz akımına püskürtme işleminden oluşur. Sadece küçük-çaplı (7-700 µm) boncukların oluşumu için uygundur, çünkü uygulamanın şiddeti katılarda bölgesel aşırı ısınmaya neden olur, bu da ani oluşan buharın salınmasında zorluklara neden olur ve sonuç olarak ta büyük boncukların mekanik özelliğinin azalmasına neden olur.

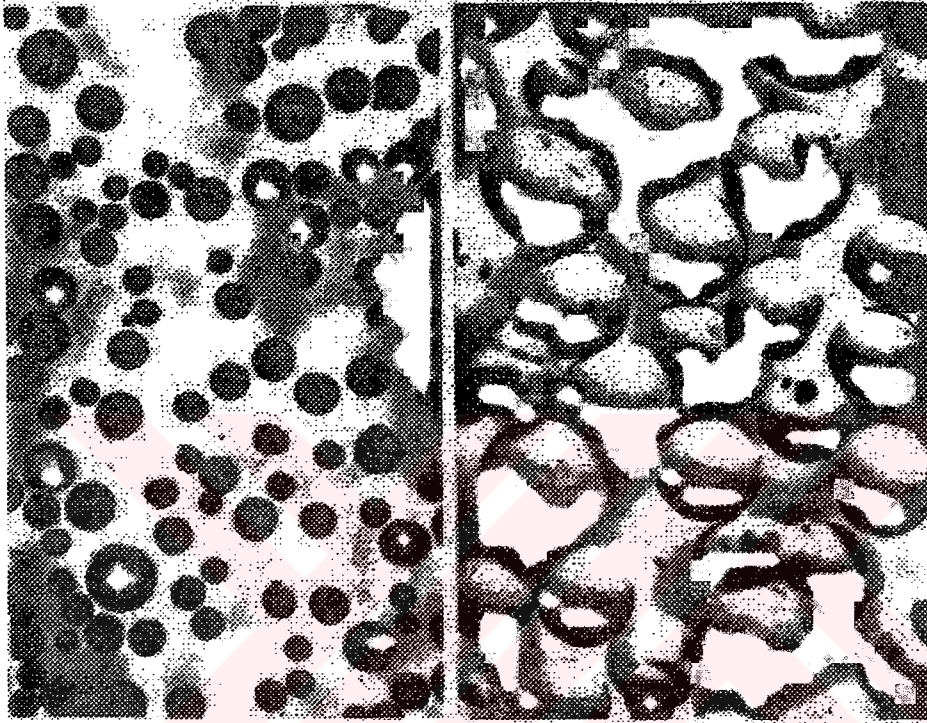


Şekil 6.14 Çeşitli akış modelleri için tipik bir hava kurutma sistemi (Le Page, 1987)

Sprey kurutma mikroboncuk şeklindeki katalitik kreaking katalizörlerinin elde edilmesi için kullanılır. Şekil 6.15a ve 6.15b bir sprej kurutucusuna verilen bir beslemenin farklı atomizasyonları (atomlara ayırma) ile elde edilen sırasıyla 70-160 μm ve 380-570 μm 'lik iki farklı tür parçacığı gösterir.

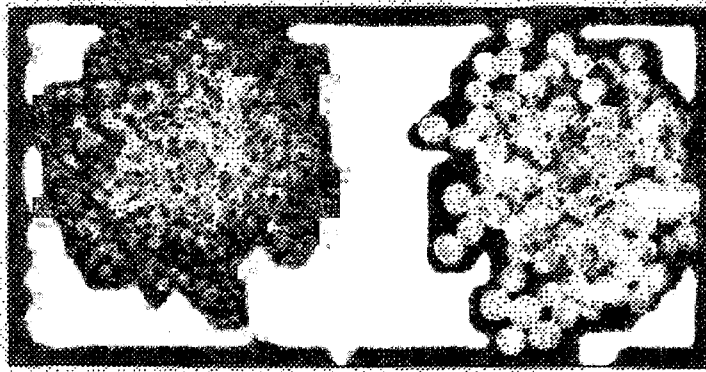
Damlacık pıhtılaşması başka bir sıvı faz içinde asılı duran yarı kararlı (metastabil) sollar (koloidal çözeltiden) kaynaklanır ve aynı zamanda jelleşme, olgunlaşma ve şekillendirme yapabilir. Şekil 6.16 yağ-damlası tipi bir reaktörü temsil eder. Sulu sol (koloidal çözelti) istenen boncuk çapını vermek için boyutlandırılmış bir püskürtücü tarafından damlacıklar şeklinde dağıtılmıştır. Damlacıklar sıcaklığı 100°C'a yükselmiş olan su-karışmayan çözücü boyunca yerleşir. Çözücü boyunca geçiş süresince damlacıkların üzerinde oluşan yüzey gerilimi, olgunlaştırılması gereken ve en sonunda kurutulmuş olmak zorunda olan jel

küreciklerinin oluşmasına izin verir. Kurutma süresince çap çok büyük olmadığı sürece bozulma olmaksızın boncuğun büzüldüğü gözlenir. Buna göre bu uygulama, birkaç milimetrelik düzende Şekil 6.15c'de gösterilen termofor katalitik krakingte kullanılan alümino silikat boncukları gibi hem mikroboncuklar hem de boncuk üretimi için uygundur.



a. zerreleere ayrılmış ürün

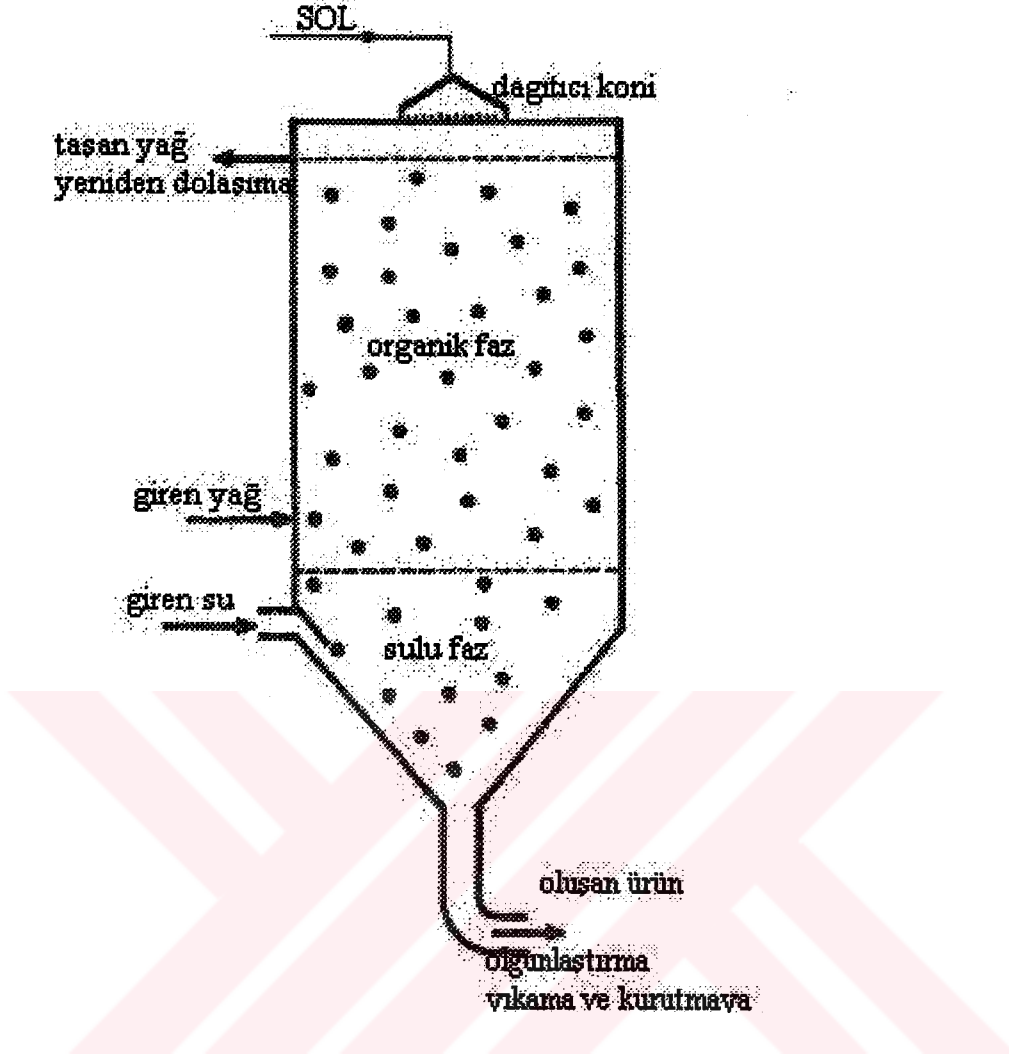
b. zerreleere ayrılmış ürün



c. bir yağ damlasında oluşmuş katalizör

ısıl aktivasyondan sonra sol taraf $d_p = 3 \mu m$ kurulumadan önce sağ taraf $d_p = 8-9 \mu m$

Şekil 6.15 Mikrotaneciklerin oluşumu (Le Page, 1987)



Şekil 6.16 Yağ-damlacığ pıhtılaşması sistemi. (Le Page,1987)

Damlacık pıhtılaşması için operasyon değişkenleri: sıcaklık, temas süresi, sol (kolloidal çözelti) bileşimi, pH, ve sürekli fazın yapısı (yoğunluk, yüzey gerilimi, vb.) dır. Enjeksiyon relatif yoğunluklara bağlı olarak kolonun (yağ-düşüşü veya yağ-çıkışı) tepesinden veya tabanından yapılabilir.

6.3.6.2 Granüllerin şekillendirilmesi

Ham madde, çapı ölçülmüş bir toz yapı veya uygun reolojik özellikleri olan hamur yapı içerebilir. Hangi metodun kullanılmış olduğu önemli değildir, uygulanan yük akışkanlık ve yapışkanlık özelliklerini göstermelidir. Çizelge 6.3 ister tanecikleştirme, ister kalıptan çekme veya elek (eleme) granülasyon yöntemleri olsun orijinal yükün tabiatına göre tanecik yapmak için kullanılan yöntemleri özetler.

Çizelge 6.3 Tanecik oluşum prosesinin seçimine başlangıç maddesinin etkisi (Le Page, 1987)

Başlangıç maddesi	Proses
Tekparça bloklar	Kırma ve öğütme
Toz halde	Tanecikleştirme, taneleme, kalıptan çekme
Hamur, hidrojeller	Kalıptan çekme
Sollar	Damla pıhtılaşması
Erimiş katılar	Sprey-kurutma

Tanecikleştirme:

Bu, belirli bir hacimdeki genellikle kuru toz maddeyi bir metal kalıp içinde hareket eden iki zimba arasında sıkıştırarak oluşur. Bunlardan biri ayrıca şekillendirilmez taneciği dışarı atma görevi de görür. Toz maddenin akışkanlığı kalıbı homojen bir şekilde dolduracak kadar olmalıdır. Tanecikler arasında belirli bir miktar plastiklik, aralarında maksimum teması sağlamak için istenir. Sıkıştırmadan sonra tanecikler arası temasın kalitesi toz maddenin yapışkanlık özelliklerine bağlı olacaktır.

Eğer bir toz madde istenilen bütün özelliklere sahip olmazsa, mikrotaneciğin kaymasına ve konumlanmasına yardımcı olmak için yağlayıcılar eklenebilir. Bu yağlayıcılar sıvı (su, mineral yağ) veya katı (talk, grafit, stearik asit, ve çeşitli stearatlar) olabilir. Ayrıca sıkıştırma sonrası yapışmayı artırmak için yapıştırıcı maddeler de eklenir, örneğin aktif karbonun tanecikleştirmesi için nişasta eklenir. Tanecikler arasındaki temastan dolayı kimyasal bağlar nedeniyle yapıştırıcı kuvvetlerdeki artış, ayrıca yüzey alanı kimyasal olarak daha reaktif hale gelecek olan mikrotaneciklerin peptitleşmeleri ile de olabilir.

Bazı işletme değişkenleri teçhizatın karakteristikleridir (bunlar basınç, ritim, ve toz maddeyi kalıbın içine doğru hızlandıran vibrasyonun frekansı). Bunların yanında uygulanan yüke ve verilen bir toz madde için, granülometriye, yapıştırıcı türü ve konsantrasyonuna, ve yağlayıcılara bağlıdır. Toz madde parçacığının çapının bu son taneciğe oranı 1/20 ve 1/50 aralığına olmalıdır.

Kalıptan çekme:

Kalıptan çekme hamur kıvamındaki maddelere uygulanan daha genel bir tekniktir: bir alet

hamuru bir kalıba doğru iter, bu sırada bir diğeri kalıplaştırılmış maddeyi istenilen uzunlukta keser. Kalıptan çekmenin kolaylığı ve kalitesi hamurun aşağıdaki özelliklerine bağlıdır:

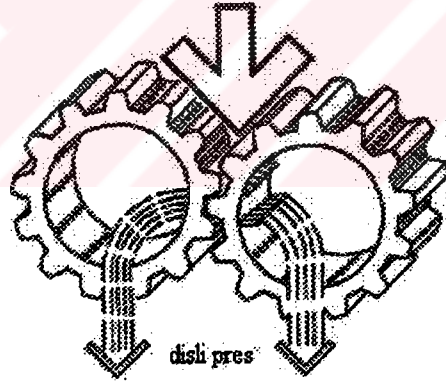
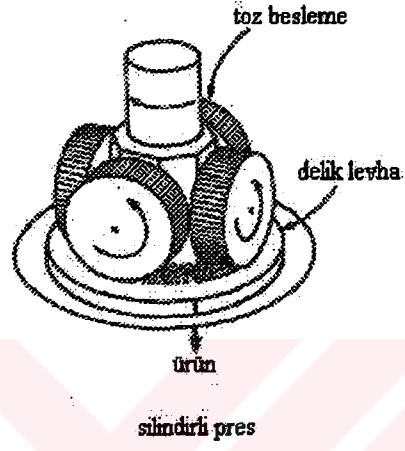
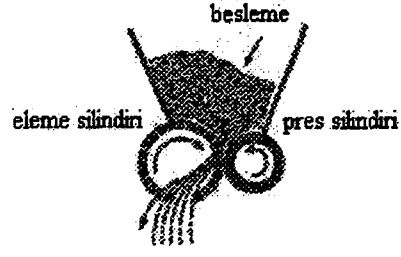
- **Viskozite:** Çok viskoz olan tiksotropik olmayan bir ürün kalıplaştırıcıyı tıkayacaktır. Viskoziteden yoksun bir ürün bir vida ile kalıplaştırılmaz ve bir pres tarafından sıkıştırıldığında mekanik dirence sahip olmayan kalıplar verir.
- **Tiksotropi:** Belirli maddeler kesme kuvvetleri altında daha az viskoz hale gelirler, ve sonra kuvvetler rahatlama süresi olarak bilinen belli bir süre için bu kuvvetler kaldırıldığında ilk hallerine geri dönerler. Rahatlama süresini yeterince kısa tutarak bu tip tiksotropik özelliklerin bulunması bir hamurun akışı için ve kalıbın çıkışında bir katı tanecik oluşumu için son derece elverişlidir.
- **Kararlılık:** Kalıptan çekme koşulları altında, ürünün akan su ve oldukça viskoz olan hamur oluşumu süresince hiçbir dinamik sedimentasyonu olmamalıdır.
- **Homojenlik:** Ürünün kalitesini sabit tutmayı sağlamak için hamur homojen olmalıdır. Gerektiğinde hamur kontrol edilen sıcaklık, zaman, ve pH koşulları altında bir mikser-yoğurma makinesi içinde homojenleştirilmelidir. Yoğurmadaki bir fazlalık gerçekte maddeyi sıkıştırabilir ve potansiyel gözenekleri sindirir. Vida kalıplaştırıcılar hamuru vida boyunca hareket ederken kısmen yoğurur.

Kalıplaştırma teçhizatı iki kategoriden birinde sınıflandırılabilir; presli kalıptan çekiciler (Şekil 6.17) ve vida kalıptan çekiciler (Şekil 6.18). Presli kalıptan çekiciler başlıca viskoz olan hamurlar için kullanılır; vida kalıptan çekiciler tiksotropik ürünler için tercih edilir.

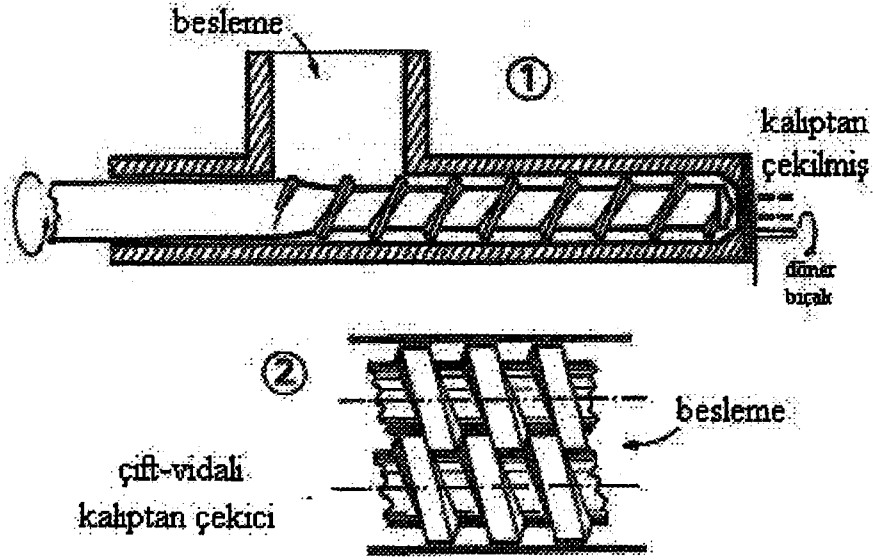
Elek granülasyonu:

Bu işlem bir toz maddenin dönen bir elek içerisinde yuvarlanması sırasında ıslatılarak boncuk halinde topaklaşmasından oluşur (Şekil 6.19). Çekirdek tanecikleri kapiler gerilim altında artan boyutta bir boncuk vermek üzere nemlendirilmiş toz madde ile kaplanır. Boncukların istenen çapta çıkması santrifüjden geçirilerek sağlanır. Granülasyon (taneleme) işlemi yuvarlak kapta başlayan bir olgunlaşma periyodu ile devam eder. Başarılı bir granülasyon işlemi için toz madde oldukça iyi olmalıdır ($d_p < 50 \mu m$). Belirli iç özellikleri ile bir toz madde için işletme değişkenleri: dönme hızı, eleğin eğimi, suyun akış oranı, ve eklenen yapıştırıcıların yapısı ve miktarları.

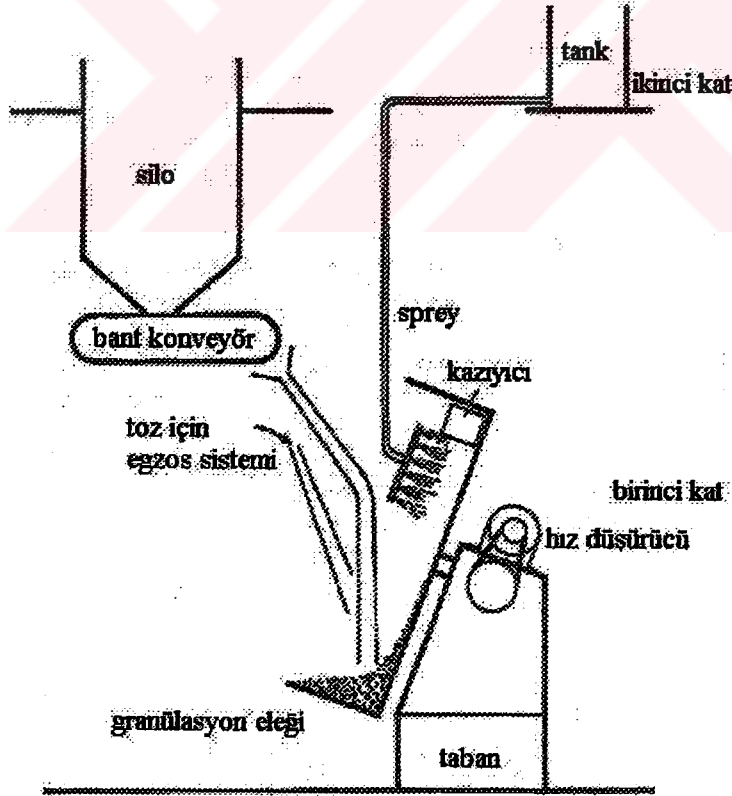
Elek granülasyonu pahalı değildir fakat ürünün daha sonra bir elemeyi gerektiren oldukça geniş aralıkta boyut dağılımına sahip olması dezavantajına sahiptir. Boncukların çapları 1mm den 20mm' kadar değişebilir (Le Page, 1987).



Şekil 6.17 Kalıptan çekme operasyon ilkeleri. (Le Page,1987)



Şekil 6.18 Vida tipi kalıptan çekme sistemleri için operasyon ilkeleri (Le Page, 1987)



Şekil 6.19 Elek granülasyonu için operasyon ilkeleri (Le Page, 1987)

6.3.7 Emdirme

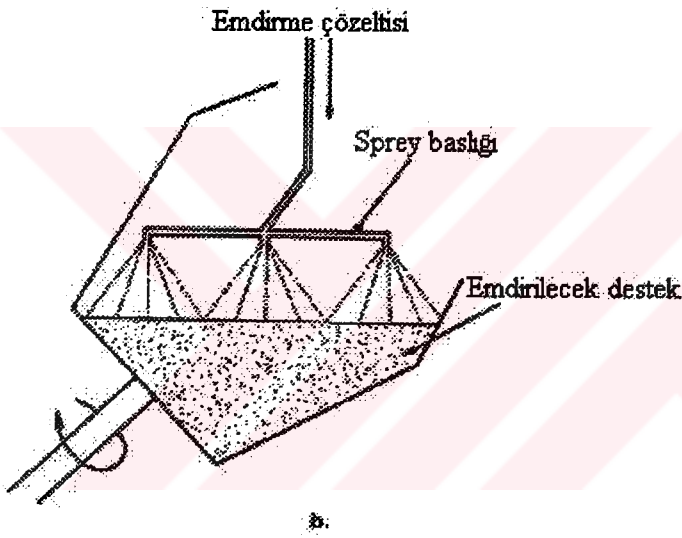
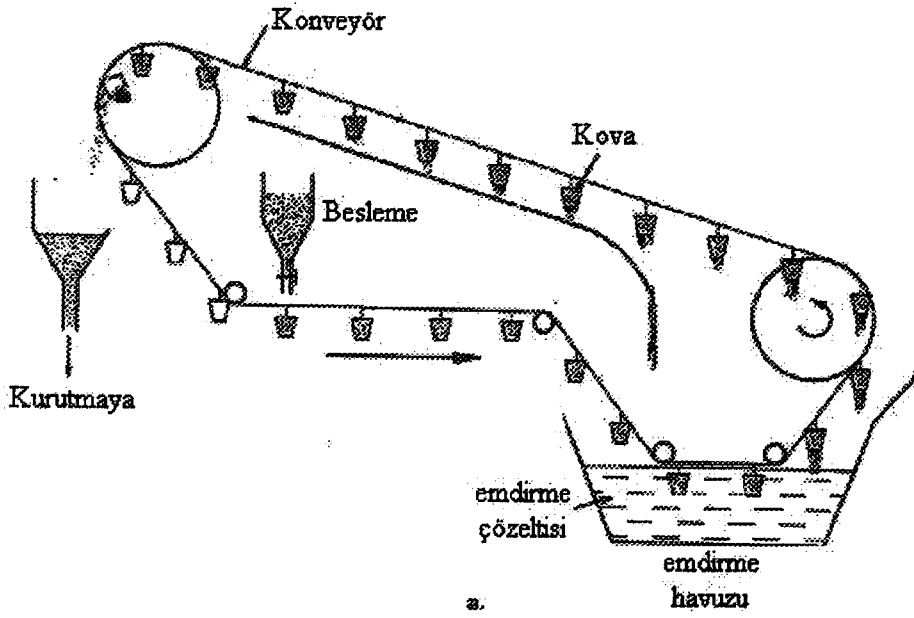
Emdirme yani uygun bir bileşimin bir çözültiden bir taşıyıcı üzerinde yer değiştirmesi, katalizör üretiminde yaygın bir şekilde kullanılır. Katalizör için daha önceden belirlenmiş bir gözenek yapısına ihtiyaç duyulduğunda veya aktif bileşenin maliyetinin çok yüksek olduğu (örneğin soy metaller) durumlarda kullanılır. Genellikle taşıyıcı inert değildir ve taşıyıcı ve aktif bileşen arasında oldukça kuvvetli etkileşimler meydana gelebilir, bu yüzden de taşıyıcı seçimi yapılırken sadece gözenekli yapısı değil aynı zamanda yüzey kimyası da değerlendirilmelidir.

Katalizör son kullanımına bağlı olarak toz haline getirilmiş veya önceden şekillendirilmiş (tane, küresel tanecik) taşıyıcılar kullanılabilir. Önceden şekillendirilmiş taşıyıcılar kullanıldığında, emdirme işleminden sonra aktif bileşenin dağılımı konusunda özel bir dikkat gerekir. Örneğin, difüzyon kontrollü reaksiyonlar aktif fazın tanelerin dış yüzeyine yerleşmiş olmasını gerektirir (bazen bu durum toz haline getirilmiş destekli katalizörler içinde geçerlidir).

Emdirme farklı yollarla gerçekleştirilebilir. Bunlardan birinde (kuru emdirme) taşıyıcı bir yere götürülür ve daha sonra uygun bir şekilde karıştırılırken gözenek hacminden daha büyük hacimde olmayan aktif bileşen çözeltisi ile nemlendirilir.

Diğer durumlarda (ıslak emdirme), fazla miktarda çözelti kullanmak ve daha sonra fazla miktardaki sıvıyı filtrasyon ile uzaklaştırmak tercih edilir. Bu durumda katalizör içinde yer alan aktif bileşenin son konsantrasyonu aktif bileşenin konsantrasyonuna ve katının adsorpsiyon kapasitesine bağlı olacaktır. Arada gerçekleşen kurutma adımlarına sahip art arda gerçekleşen emdirme işlemleri bazen daha yüksek aktif bileşen içeriğini elde etmek için kullanılır. Diğer basit bir prosedür taşıyıcı ile temasta olan çözeltiyi tamamen buharlaştırma şeklindedir. Bu yolla aktif bileşenin homojen olmayan bir dağılımı sağlanmış olur.

Kuru emdirme genelde çimento karıştırıcısına veya herhangi bir döner kanala benzer ekipmanlar içinde gerçekleştirilir. Metal işaretçilerinin çözültülerini püskürtmek için kullanılan üniteler yaygın bir şekilde kullanılır. Buna benzer ekipmanlar ıslak emdirme işleminde de kullanılır. Bu durumda çözeltinin buharlaştırılması gerektiğinden ısıtılmış kanallara ihtiyaç duyulur (Leach,1983c).



Şekil 6.20 İki tip endüstriyel destek-emdirme prosesi a) Aşırı doymuş çözeltiliye desteği daldırmak suretiyle emdirme, b) Kesikli olarak desteğin üstünden çözeltiyi spreylemek suretiyle serpintili emdirme (Le Page, 1987).

7. KATALİZÖRLERİN DEAKTİVASYONU

7.1 Katalizör Deaktivasyonu ve Yenilenmesi

Katalizörler sınırlı ömre sahiptir. Bazıları aktivitelerini birkaç dakika içinde bazıları da on yıldan fazla sürede kaybeder. Katalizör aktivitesinin mümkün olduğunca uzun süre korunması endüstride büyük ekonomik öneme sahiptir. Proses safhasında aktivitedeki azalma değişik fiziksel ve kimyasal faktörlere neden olabilir, mesela;

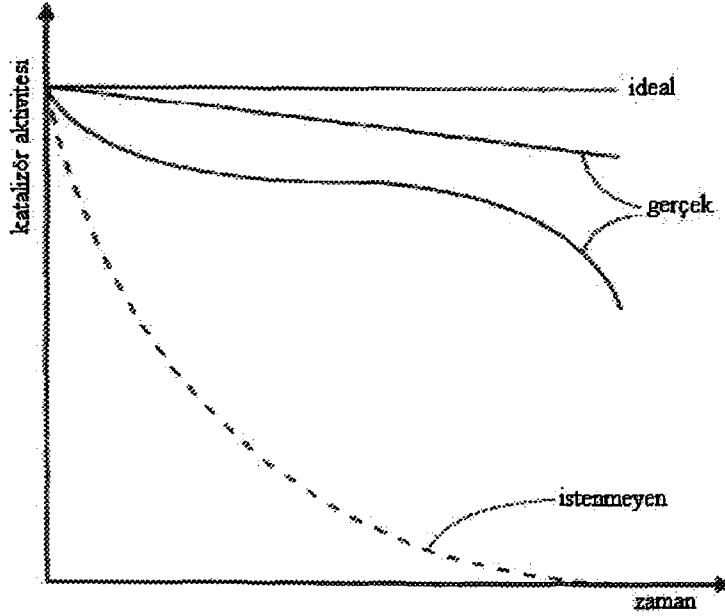
- Katalitik olarak aktif olan bölgelerin tıkanması.
- Kimyasal, ısıl ve mekanik prosesler nedeniyle katalitik olarak aktif bölgelerin kaybı.

Büyük ölçekli endüstriyel proseslerin katalizör deaktivasyonlarıyla ilgili bilgiler Çizelge 7.1’de verilmiştir. Katalizör deaktivasyonu veya yaşlanması zamanla katalizör aktivitesindeki azalmaya neden olur. Katalizör aktivitesi, a , verilen bir zamanda reaksiyon hızının katalizörün kullanımına başlandığı andaki ($t=0$) reaksiyon hızına oranıdır (7.1).

$$a(t) = \frac{r(t)}{r(t=0)} \quad (7.1)$$

Çizelge 7.1 Büyük ölçekli endüstriyel proseslerdeki deaktivasyon nedenleri (Hagen, 1999)

Reaksiyon	Reaksiyon koşulları	Katalizör	Katalizör ömrü (yıl)	Deaktivasyon prosesi
Amonyak sentezi $N_2+H_2 \rightarrow 2NH_3$	450-550°C 200-500 bar	Fe/K ₂ O/Al ₂ O ₃	5-10	Yavaş sinterleşme
Metanlaştırma $CO+3H_2 \rightarrow CH_4+H_2O$	250-350 °C 30 bar	Ni/Al ₂ O ₃	5-10	S ve As bileşikleriyle yavaş zehirlenme
Metanol sentezi $CO+2H_2 \rightarrow CH_3OH$	200-300 °C 50-100 bar	Cu/Zn/Al ₂ O ₃	2-8	Yavaş sinterleşme
Petrol eterinden hidrojenle sülfür giderilmesi	300-400 °C 35-70 bar	CoS/MoS ₂ /Al ₂ O ₃	0.5-1	Tortular (sülfürlerin ayrışması)
NH ₃ oksidasyonu $2NH_3+2.5O_2 \rightarrow 2NO+3H_2O$	800-900 °C 1-10 bar	Pt ağı	0.1-0.5	Platin kaybı, zehirlenme
Katalitik kraking	500-560 °C 2-3 bar	Zeolitler	0.000002	Hızlı koklaşma (sürekli yenileme)
Benzen oksidasyonu ile maleik anhidrit oluşumu $C_6H_6+O_2 \rightarrow C_4H_2O_3$	350 °C 1 bar	V ₂ O ₅ /MoO ₂ /Al ₂ O ₃	1-2	Aktif olmayan vanadyum fazının oluşumu



Şekil 7.1 Katalizörlerin deaktivasyon davranışı (Hagen, 1999).

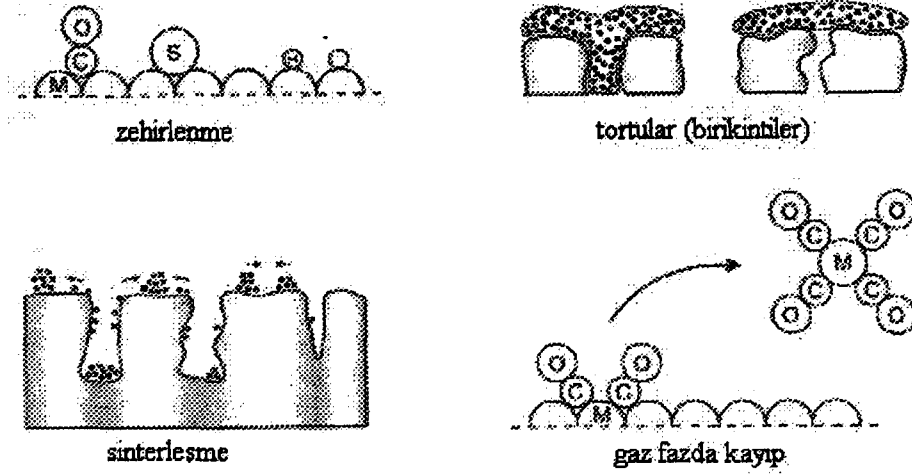
Endüstriyel katalizör aktivitesinin zamanla akışı bir çok temel yaklaşım ile açıklanabilir (Şekil 7.1).

Azalan katalizör aktivitesi sadece verimliliğin kaybına yol açmaz, buna seçicilikteki düşüşte eşlik eder. Bu nedenle endüstriyel proseslerde katalizör deaktivasyonundan kaçınmak için veya deaktive katalizörlerin yenilenmesi için büyük çaba sarf edilir. Katalizör yenilemesi kesikli olarak veya tercihen proses işlerken sürekli olarak yapılabilir.

Katalizör deaktivasyonunun en önemli dört sebebi şunlardır;

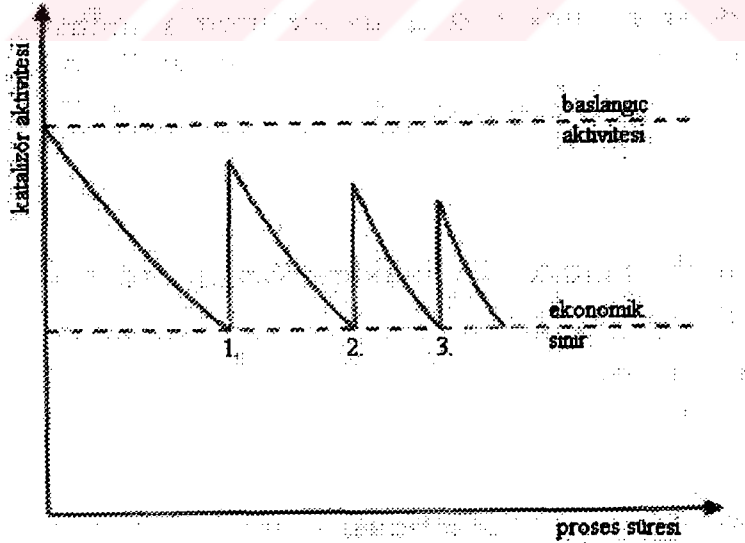
- Katalizör zehirlenmesi. Tipik katalizör zehirleri şunlardır: H_2S , Pb, Hg, S, P.
- Katalizör yüzeyindeki tortular aktif merkezleri tıkar ve gözenek yapısını değiştirir. (ör. Koklaşma)
- Isıl prosesler ve katalizörün sinterleşmesi aktif yüzey alanlarının kaybına sebep olur.
- Bileşenlerin buharlaşması ile katalizör kaybı. (ör. CO ile buharlaşabilen metal karbonillerinin oluşumu)

Bu prosesler şematik olarak Şekil 7.2'de gösterilmiştir.



Şekil 7.2 Katalizör deaktivasyonu mekanizması (M=metal) (Hagen, 1999)

Katalizör aktivitesinin zamanla değişimini gösteren grafik Şekil 7.3'te gösterilmiştir. Aktivite, reaksiyon koşullarına ve deaktivasyon kinetiğine bağlı olarak işlem süresinin artması ile beraber azalır. İlk olarak işlem parametreleri ayarlanarak deaktivasyonun daha yavaş ilerlemesine çalışılmıştır (Ör. Sıcaklığın artırılması, hidrojenleme reaksiyonlarında basıncın artırılması).



Şekil 7.3 Proses sırasında katalizör yenilenmesi ve aktivite kaybı (Hagen, 1999)

Aktivitedeki kayıp derece derece veya hızlı bir şekilde olabilir. Örnek olarak katalizör ömrü birkaç yıl olan naftanın hidrojenleme muamelesi ve kuvvetli katalizör deaktivasyonunun birkaç dakikadan sonra gözlemlendiği katalitik kraking verilebilir. Her bir durumda deaktivasyon, dönüşüm ve diğer proses parametrelerinin spesifikasyonların altında olduğu bir büyüklüğe ulaşır ve katalizör en sonunda değiştirilmeli veya yenilenmelidir. Pratikte, orijinal aktiviteye sürekli ikincil deaktivasyon nedeniyle ulaşamaz. Yenileme basamakları ekonomik olmadığı zaman katalizör tümüyle değiştirilmelidir.

Bu bölümde endüstriyel proseslerde katalizör deaktivasyonunun önemi üzerinde durulmuştur. Deaktivasyonun sebepleriyle ilgili detaylı bilgi katalizör modifikasyonu için ve proses kontrolü için gereklidir.

7.2 Katalizör Zehirlenmesi

Katalizör zehirlenmesi kimyasal bir olaydır. Katalizör zehirleri, katalizör yüzeyi ile kuvvetli adsorplayıcı bağlar kurarak aktif merkezleri tıkar. Bu nedenle çok küçük miktardaki katalizör zehirleri bile reaktanların katalizör üstüne adsorpsiyonuna tesir eder. Katalizör zehri terimi genellikle reaksiyon sistemindeki yabancı maddelere denir. Sadece katalizör yüzeyinden difüze olan ve böylelikle reaksiyon gidişini engelleyen reaksiyon ürünleri inhibitör olarak bilinir. Çizelge 7.2'de bazı katalizör zehirleri ve inhibitörleri ve işleyiş yolları listelenmiştir.

Zehirlenme ile katalizör deaktivasyonunun araştırılmasında aktif merkezlerin dağılımı, stokiometri ve difüzyon büyük önem taşır. Aşağıda en önemli katalizörlerin (ör. Metaller, yarı iletkenler ve asidik yalıtkanlar) zehirlenmesi ile ilgili bilgiler verilmiştir.

7.2.1 Metallerin zehirlenmesi

Metal katalizörleri reaksiyon ortamındaki küçük miktarlardaki safsızlıklara karşı duyarlıdır. Katalitik olarak aktif metaller d orbitallerini adsorpsiyon için uygun hale getirirler ve bu da katalitik aktivitelerinin ve zehirlere olan duyarlıklarının anlaşılmasında anahtar rol oynar.

Metal zehirleri üç grupta toplanabilir;

- ametalik iyonlar
- metal iyonları
- doymamış moleküller

Çizelge 7.2 Kimyasal proseslerde katalizör zehirleri ve inhibitörler (önleyiciler) (Hagen,1999)

Proses	Katalizör	Katalizör zehri, inhibitör	Hareket şekli
NH ₃ sentezi	Fe	S, Se, Te, P, As bileşikleri, halojenler	Zehir: kuvvetli kimyasal adsorpsiyon veya bileşiklerin oluşumu
		O ₂ , H ₂ O, NO	Zayıf zehir: Fe yüzeyinin oksidasyonu, indirgenme olabilir ama sinterleşmeye sebep olur
		CO ₂	İnhibitör: alkali promotörlerle reaksiyon
		CO	Zehir ve inhibitör: kuvvetli kimyasal adsorpsiyon, metana indirgenme; sinterleşmeyi hızlandırır
		Doymamış hidrokarbonlar	İnhibitör: kuvvetli kimyasal adsorpsiyon, yavaş indirgenme
Hidrojenleme	Ni, Pt, Pd, Cu	S, Se, Te, P, As bileşikleri, halojenler	Zehir: kuvvetli kimyasal adsorpsiyon
		Hg ve Pb bileşikleri	Zehir: alaşım oluşumu
		O ₂	Zehir: yüzey oksit filmi
		CO	Ni, uçucu karboniller oluşturur
Katalitik kraking	Alümino-silikatlar	Aminler, H ₂ O, Ni, Fe, V, (porfirler)	İnhibitör: aktif bölgelerin tıkanması
		Kok	Zehir: aktif bölgelerin tıkanması
NH ₃ oksidasyonu	Pt/Rh	P, As, Sb bileşikleri; Pb, Zn, Cd, Bi	Zehir: alaşım oluşumu, katalizör ağı kolay kırılır hale gelir
		Pas	NH ₃ 'ü ayrıştırır
		Alkali metal oksitleri	Zehir: Rh ₂ O ₃ ile tepkimeye girer
SO ₂ oksidasyonu	V ₂ O ₅ /K ₂ S ₂ O ₇	As bileşikleri	İnhibitör→zehir; bileşik oluşumu
Etilen oksit sentezi	Ag	Halojenleştirilmiş hidrokarbonlar	İnhibitör: seçiciliği arttırır

Özellikle güçlü katalizör zehirleri, 5. (N, P, As, Sb, Bi) ve 6. (O, S, Se, Te) grup elementlerinin iyonlarıdır. Zehirleme aktivitesi, kimyasal adsorpsiyonda geçiş metalleriyle koordinasyon bağlarının oluşumu için gösterilen elektron yalın çiftlerinin varlığına bağlıdır. Eğer bunlar diğer elementlere bağlanma durumunu da gösteriyorsa iyonlar zehirsizdir.

Zehirler: H_2S , tiyofen, NH_3 , PH_3 , AsH_3

Zehir olmayanlar: SO_4^{2-} , NH_4^+ , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , sülfonlar

Metal iyonlarının zehirlenmeleri d elektronlarının sayısına bağlıdır. Platin için, alkali ve alkalın toprak metaller gibi d kabuğu boş olan metaller ve bunların 3 taneden az zehirsiz d elektronu olanlar zehirsizdir. Bunlar aşağıda gösterilmiştir:

Zehirler: Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , In^{3+} , Tl^+ , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , vs.

Zehir olmayanlar: Na^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Zr^{4+} , Cr^{2+} , Cr^{3+}

Metaller, CO ve olefinler gibi doymamış molekülleri adsorplar. Eğer bunlar tersinmez olarak moleküler şekilde adsorplanırsa zehir olarak davranırlar. Eğer ayrışma veya bozunma meydana gelirse, bu koklaşma ile deaktivasyona sebep olur.

Halojenler ve uçucu azot bileşikleri genellikle zayıf katalizör zehirleri veya inhibitörleri gibi davranır ve katalizör aktivitesinde tersinir veya geçici düşüşe neden olur.

Katalizör zehirlenmeleri reaksiyon şartlarına bağlı olarak tersinir veya tersinmez olabilir. Örneğin, nikel katalizörünün sülfür zehirlenmesi düşük sıcaklıklarda tersinmezdir Metanlama katalizörleri hidrojenle muamale edilse bile yenilenemezler. Yüksek sıcaklıklarda sülfür, hidrojenlendirme ve buhar ile giderilir ve böylece buhar reforminginde kullanılan nikel katalizörü sülfür içeren zehirlere karşı önemli ölçüde dirençli olur.

Reaktanlara şunların uygulanması ile metal katalizörlerinin zehirlenmesi önenebilir;

- kimyasal muamele (pahalıdır, diğer safsızlıklara neden olabilir)
- katalitik muamele (organik zehirler için çok etkilidir)
- adsorplayıcıların kullanılması (ör. Doğalgaz reforminginde sülfür içeren bileşiklerin giderilmesi için ZnO kullanılması)

Promotörlerin katkısı da ayrıca katalizör zehirlerini nötralize eder. Nikel katalizörlerinin sülfür zehirlenmesi bakır kromit varlığında azalır çünkü bakır iyonları sülfid oluştururlar.

Katalizörün mü yoksa prosesin mi değişikliğe uğraması gerektiğini bulmak için gerekli muamele metodu ve düşüncesi, deaktivasyonun sebebiyle ilgili detaylı bilgi gerektirir.

7.2.2 Yarıiletken oksitlerin zehirlenmesi

Özel yüzey geometrili elektron verici ve elektron alıcı merkezlerin varlığından dolayı ve redoks reaksiyonların tercih edilmesi yüzünden yarı iletken katalizörlerin zehirlenmeleri hakkında genel ifadeler zor yapılır. Yüzeye adsorplanmış herhangi bir molekül potansiyel bir zehirdir.

Şimdiye kadar yarı iletken katalizörlerin zehirlenmeleri ile ilgili herhangi bir teorik model yoktur. Bunlar zehirlenmelere karşı oldukça dirençlidir, aktiviteyi azaltmak için yüzde birkaçlık yabancı madde eklenmesi gereklidir.

7.2.3 Katı asitlerin zehirlenmeleri

Asit merkezlerinin zehirlenmeleri kolaylıkla açıklanabilir. Asit merkezleri nötralize olabilir ve böylelikle alkali ve alkalın toprak bileşikleri gibi bazik bileşikler ve özellikle organik bazlar tarafından zehirlenebilir. Alkali ve alkalın toprak bileşikleri normalde promotör olarak kullanılırlar ve genellikle proses akışında bulunmazlar.

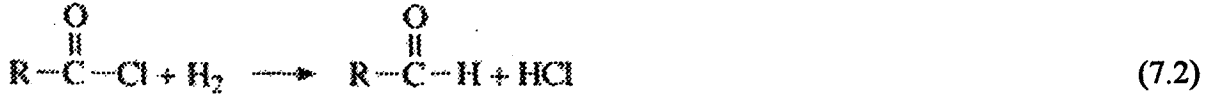
Azot içeren bazlar bir çok ham petrol fraksiyonlarında bulunur. Tipik bir başlangıç maddesinde %25-35 azot bileşimi bazik karakter gösterir. Katı asitlerin bu zehirlere karşı duyarlılıkları baziklikleri ile alakalıdır. Örneğin, piridin, kinolin, aminler, indoller baziktir, pirol, karbazol ise bazik değildirler. Bu zehirler kükürt ve birçok ağır metal zehirleri ile birlikte hidrojenlenme ile en iyi şekilde giderilebilir.

Bununla beraber bazı durumlarda kısmi katalizör zehirlenmesi gerekebilir. Örneğin katalizör aktivitesini düşürmek veya seçiciliğe tesir etmek için. H_2S 'in ppm miktarlarının nikel katalizörü ile yapılan katalitik reforming işlemine katılması buna örnek olarak verilebilir. Platine kıyasla nikel, gaz ve kok oluşumuna neden olan daha fazla hidrojenle parçalama aktivitesine sahiptir. Kükürt seçici olarak çoğu aktif hidrojenle parçalama merkezlerini zehirler ve böylelikle istenen izomerleşme reaksiyonlarına karşı seçiciliğe şiddetli bir şekilde tesir eder.

Diğer kısmi zehirli katalizörler uzun zamandır laboratuarlarda kullanılmaktadır. Kurşun (Lindlar katalizörü), kükürt veya kinolin ile zehirlenmiş destekli paladyum katalizörleri asetilenik bileşiklerin hidrojenlenerek cis-olefinlere dönüşümünde kullanılır. Bu tip katalizörlerin diğer bir kullanımı da fenilasetilenin (200-300 ppm) kalıntılarının seçicili hidrojenleme ile sitirenden giderilmesi.

Rosemund reaksiyonunda asit klorürler hidrojenlenerek aldehit oluşur (7.2). Katalizör, kinolin

veya tiyofen gibi sülfür bileşikleri ile zehirlenmiş destekli paladyum katalizörüdür. (%5 Pd/BaSO₄). Bu sayede aldehitin daha fazla indirgenmesi önlenir (Hagen, 1999).



7.2.4 Bazı esas zehirlenme prosesleri

Katalizör zehirlenmesinin en olağan tipine, hem gaz akımı içinde bulunan hem de reaksiyon sırasındaki bazı proseslerden oluşan safsızlıklar sebep olur. Her iki durumda da zehir katalizörün aktif merkezlerinde adsorplanır. Buda katalizör aktivitesinde düşüğe neden olur. Zehirlenme geçici veya kalıcı olabilir. Zehirlenme prosesinin tersinir olduğu ve katalizör aktivitesinin zehrin kaynağının giderilmesi ile iyileştirilebileceği belirtilir. Pratikte orijinal katalizör aktivitesine ulaşmak zaman alır fakat bu genelde başarılabilir. Fakat kalıcı zehirlenme önemli bir sorundur ve çok sıklıkla katalizörün yenilenmesi olağan değildir. Bu durumda katalizör sonunda atılmalıdır. Kalıcı zehirlenmenin meydana geleceği görülürse, ya gaz akımı dikkatlice artırılmalıdır ya da bu mümkün değilse katalitik reaktör öyle tasarlanmalıdır ki yüklenen katalizör için ekonomik ömür bilinmelidir.

Aşağıda hem tersinir hem de kalıcı katalizör zehirlenmesinin örnekleri verilmiştir:

1- Buhar reforming katalizörleri

Bu katalizörler alümin destekli nikel şeklinde olur ve en düşük zehir konsantrasyonlarına bile son derece duyarlıdır. En çok karşılaşılan zehirler sülfür, arsenik, halojenler, fosfor ve kurşundur.

a) Kükürt

Bu tip katalizör için kükürt klasik bir zehirdir. Genelde hem doğal gaz beslemelerinde hem e buhar reforminginde kullanılan nafta fraksiyonlarında safsızlıklar olarak bulunabilir. Doğalgaz içinde genelde konsantrasyonun düşük olduğu ve 300 ppm'in altında olan yerlerde H₂S olarak bulunur. Organik sülfür, nafta fraksiyonlarında 1500 ppm'e kadar çıkar. Şu açıktır ki bütün kükürt bileşikleri reforming sıcaklıklarında nikel katalizörü ile H₂S'e dönüşür. Yeni çalışmalar şunu göstermiştir ki nikel reforming katalizörlerindeki kükürt zehirlenme etkisi tersinirdir. Katalitik aktivite, beslemedeki kükürt konsantrasyonu kritik sınır altına çekildiği zaman tamamen geri kazanılır. Katalizörler düşük sıcaklıklarda işlem görürse kükürt zehirlenmesine karşı olan duyarlılık artış gösterir.

b) Arsenik

Arsenik, katalizördeki As_2O_3 içeriği 50 ppm'i aşdığı zaman nikel buhar reforming katalizörleri için katalizör zehri olarak tesirlidir. Pratikte arsenik zehirlenmesi kalıcıdır. Herhangi bir konsantrasyondaki arsenik varlığı fark edilebilir bir etki oluşturana kadar katalizör üzerinde toplanır.

c) Diğer zehirler

Klor ve diğer halojenler kükürt ile aynı etkiye ve aynı konsantrasyon limitlerine sahiptir. Sülfürde olduğu gibi klor ve klorid tersinirdir. Bakır ve kurşunda ayrıca nikel reforming katalizörlerini deaktive eder. Kurşunun 3 ppm'lik konsantrasyonu az zaman aralıklarında müsaade edilebilir düzeydedir fakat arsenikte olduğu gibi birkaç güne kadar toplanarak etkisini göstermeye başlar.

2- Düşük sıcaklık değiştirme katalizörleri

Bakır temelli katalizörler genelde, amonyak sentezi gaz akımlarında karbon monoksidi, karbon dioksit ve hidrojene su gazı değiştirme reaksiyonu vasıtasıyla dönüştürmek için kullanılır. Bakır katalizörleri bu reaksiyon için çok aktiftir ve Fe_3O_4/Cr_2O_3 katalizörlerinden (yüksek sıcaklık değiştirme katalizörleri) daha iyi bir şekilde düşük sıcaklıklarda dönüşümleri gerçekleştirilebilir. Katalizörün (bakır) aktif bileşenin indirgenmiş metalden oluşmuş olmasından dolayı sülfür zehirlenmesinin olabilmesine rağmen düşük sıcaklık değiştirme katalizörleri için zehirlenmenin en genel nedeni klordur. %0.05'lik klor adsorpsiyonu aktivitede kayba neden olur. Bu, gaz fazda 0.001-0.003 ppm'lik klor miktarına eşittir. Zehirlenmeden kaçınmak için kapsamlı bir saflaştırma işlemi yapılmalıdır.

3- Metanlama Katalizörleri

Metanlama katalizörleri geleneksel olarak proses gaz akımlarındaki faz miktardaki karbon oksitlerini temizlemek amacıyla kullanılmaktaydı. Fakat son zamanlarda metanlama, kömür işleme tesislerinden metan üretiminde önemli bir duruma gelmiştir. Genellikle katalizör alümin destekli nikeldir. Sülfür aynı temele dayanan nikel reforming katalizöründe olduğu gibi bu katalizör içinde zehirlidir. Arsenikte zehir etkisi gösterir. Her iki zehirde tesis bozukluklarından dolayı varolur ve eğer sülfür içeriği %0.1-0.2'den büyük olursa ciddi deaktivasyon olayları meydana gelir.

Genellikle normal seviyelerdeki sülfür veya arsenik varlığında zehirlenme hızı yavaştır. Katalizör aktivitesi genellikle seçicilikten etkilenmez ve bu nedenle performans işlem

sıcaklığının artırılması ile iyileştirilebilir.

4- Formaldehit üretimi için oksidasyon katalizörleri

Metanolün, oksidasyonu ile formaldehit oluşumu için kullanılan gümüş katalizörleri nispeten kısa ömre sahiptirler (akım içinde 1 yıldan az). Kısa ömürlü katalizörler için akım içindeki kısa zamanlı kalış nedeni tamamen aktivite kaybından dolayı değildir, diğer faktörlerde etki edebilir. Katalizör partiküllerinin aşınmasından dolayı meydana gelen seçicilikteki azalma veya basınç düşüşündeki artış bu faktörlere dahil edilebilir. Formaldehit üretiminde gümüş katalizörlerinin kullanılması durumunda, proses havasında bulunan demir gibi geçiş metallere kalıntıları seçiciliği azaltır. Tüm aktivite yüksek bir değerde korunur ve metanolün toplam dönüşümü değişmeden kalır fakat istenmeyen ürünler nedeniyle ürün dağılımı değişir.

5- Amonyak katalizörlerinin geçici zehirlenmesi

Amonyak sentez katalizörleri birincil olarak manyetit (Fe_3O_4) ile potasyum, kalsiyum, alüminyum ve magnezyum oksitlerinden oluşur. Katalizör, oksijen ve H_2O , CO ve CO_2 gibi oksijenli bileşiklerden geçici olarak zehirlenir. Bütün bu zehirler oksijen bazında eşdeğerdir (100 ppm O_2). Bu miktar H_2O veya CO 'nun 200 ppm ile aynı etkiye sahiptir.

Bu geçici zehirlenmenin mekanizması tam olarak açık değildir fakat şu görülmüştür ki katalizör tarafından adsorplanan oksijen miktarı $(p_{H_2O}/p_{H_2})^{1/2}$ ile orantılıdır. Bu şunu gösterir; demir yüzeyinin küçük oranlarının oksidasyonundan çok aktif olan zehirlenme meydana gelir.

6- Hidrojenleme katalizörlerinin tersinir zehirlenmesi

Etilen hidrojenlemesi için kullanılan bakır-magnezyum katalizörlerinin su buharı ile tersinir zehirlenmesi üzerine çalışmalar yapılmış ve destekli nikel katalizörüyle yapılan etilen hidrojenlemesinin oksijenin küçük miktarlarıyla tersinir olarak zehirlendiği gözlenmiştir. Bu reaksiyonların yapısı amonyak sentez katalizörleri ile gözlenen geçici zehirlenmeler ile benzerlik gösterir. Bu her iki zehirde oksijen içerir ve bir kısım indirgenmiş bakır veya nikel metal kristalleri bu zehirler kullanılarak oksitlenir.

7.2.5 Zehirlenmenin azaltılması

Katalitik reaktörlerin tasarımında deaktivasyonun en aza indirgenmesi önemli bir durumdur. Katalizörün sinterleşmeye karşı kararlılığı maddelerin uygun seçimleri ile başarılabılır. Bu

maddelerin içinde destek maddeleri ve yüzeydeki göçü azaltan aralayıcılar vardır. Fakat kimyasal zehirlenmeden kaçınmak daha zordur. Çünkü ortamda beslemeden gelen safsızlıklar vardır. Katalizör seçildiği zaman bu kirli beslemeler nedeniyle oluşacak değişik reaksiyon olasılıklarını düşünmek gerekir.

Prensip olarak katalizörlerdeki zehirlenmeyi azaltmak için üç yol vardır;

- Zehirlenme etkisinin önemsenmeyecek derecede olması amacıyla beslemenin artırılması.
- Ana reaktörden önce zehrin seçicili olarak giderilmesi için muhafazalı reaktörlerin kullanılması
- Reaktörlerin, zehirlenme etkilerinin en aza indirgenmesi amacıyla tasarlanması.

Beslemenin artırılmasına verilebilecek klasik örnek buhar reforming tesisleri için naftadan kükürt giderme işlemidir. Kükürt bileşiklerinin toksik etki gösterdiği reforming katalizörünün nikel olmasından dolayı çok etkili bir şekilde yok edilmesi gereklidir. En genel metot sülfür bileşiklerinin uygun katalizör ile H_2S 'e hidrojenlenmesi ve nafta-hidrojen akımından uygun bir maddeye H_2S 'in adsorplanmasıdır. Hidrojenle sülfür giderme reaksiyonunda destekli kobalt molibdat katalizörü kullanılır. Hidrokarbonlarla işlem gören çoğu katalizör gibi kobalt molibdat katalizörleri kendi başlarına karbon birikintilerince deaktive olur fakat yenilenebilirler. Fakat yenileme prosesi sırasında yüzey veya molibden kaybı nedeniyle ve ayrıca beslemede bulunan az miktardaki arsenik nedeniyle kalıcı zehirlenme gözlenebilir.

Muhafazalı reaktörler çok sayıda katalizör sistemlerinde kullanılır. Tercihen muhafaza katalizörleri diğer reaksiyonları ilerletmemelidir ve bu nedenle aynı katalizör ana reaktörde kullanıldığı gibi kullanılmalıdır fakat farklı formlarda olmalıdır. Buna örnek olarak amonyak proses akımlarında kullanılan düşük sıcaklık değiştirme katalizörleri verilebilir. Beslemedeki çok küçük miktardaki klor ile zehirlenme olabilir ve reaktörün çıkış bölgesinden alınan harcanmış düşük sıcaklık değiştirme katalizörünün verimli kullanıldığı görülmüştür. Aktivitesi yüksek özel düşük sıcaklık değiştirme katalizörleri muhafaza katalizörü olarak kullanılmak üzere geliştirilmişlerdir. Muhafaza katalizörü daha küçük taneciklerden yapılmışsa, klorun giderilmesi sırasındaki adsorpsiyon verimliliği, toplanmış katalizörün birim hacmi başına safsızlık giderilmesinin daha fazla oluşunda dolayı artış gösterir.

Safsızlık zehirlenmesinden kurtulmanın üçüncü bir yolu yataktaki aktif profilin şekline bağlıdır. Eğer reaksiyon alanı yatak uzunluğunun küçük bir parçasında sınırlanmışsa, deaktivasyon bu küçük reaktif bölgede meydana gelir. Daha sonra reaksiyon katalizör yatağının bir sonraki bölgesinde devam eder ve proses bütün yatak deaktive olana kadar devam eder. Yeterli uzunluktaki yatak yeterli katalizör ömrü verir. Bu metot yatak içindeki

diklik profiline bağlıdır ve eğer ortam sığ ise deaktivasyon tüm yatak boyunca meydana gelir ve bu metot daha fazla uygulanabilir olmaz.

7.3 Kirlenme ile Katalizör Deaktivasyonun

Kirlenme ile katalizör deaktivasyonu önemli miktarlarda birikmiş maddeye bağlıdır. Katalizör ağırlığının %10-20'sine kadar sık sık gözlenebilen ve katalizör aktivitesindeki düşüşün sebebi olan birikintilerin gözenekleri tıkanması sorunu ortaya çıkar. (Hughes,1986)

Katalizör gözeneklerinin polimerik bileşiklerle, özellikle kokla tıkanması katalizör deaktivasyonuna neden olur. Hidrokarbonların bir çok reaksiyonlarında yan reaksiyonlar polimer oluşumuna sebep olur. Eğer bunlar gözenek çıkışlarında birikirse gözeneklere giren ve çıkan kütle transferi düşüşü nedeniyle katalizör aktivitesi ve seçiciliği etkilenir.

Yüksek sıcaklıklarda (200°C'nin üstünde) bu polimerler hidrojen giderilmesi ile karbona dönüşür, bu proses koklaşma olarak bilinir. Özellikle asidik veya hidrojenleme/hidrojen giderme özellikli katalizörler koklaşmaya sebep olur. Asit merkezlerindeki koklaşma zeolit ve aluminosilikat katalizörleri ve asidik desteklerin varlığında gözlenir. Kok oluşumunun büyüklüğü direkt olarak asitliğe bağlıdır.

Kok oluşum öncüleri esas olarak, hem başlangıç maddesinde bulunan hem de proseste ara ürün olarak oluşan aromatik ve olefinik hidrokarbonlardır.

Bazı proseslerde %5-10 zeolit şekilsiz kriting katalizörlerine eklenir. Bu aktiviteyi birkaç derece artırır ve kok oluşumunu düşürür. Bu, zeolit ile şekil seçicili katalitik reaksiyona bir örnektir. Burada kok oluşturan ara ürünler zeolit gözenekleri ile engellenir (Hagen,1999).

Temel olarak kirlenmenin iki sebebi vardır;

1- Reksiyon sisteminin kendisi

2- Besleme akımındaki safsızlıkların birikmesi

Birincisi hidrokarbon akımları işlendiği zaman belirli koşullar altında gerçekleşen katalizörde kok veya karbon birikimi olur. Hem besleme akımında hem de değişik ürünler içinde kriting türü reaksiyondan dolayı meydana gelen birikintilerden dolayı bunlar tamamen bertaraf edilemezler (fakat proses koşullarının değiştirilmesi ile azaltılabilir).

Kirlenmenin katalizör deaktivasyonunda tek başına olmayacağı bilinmelidir. Bir çok proste kirlenme (özellikle koklaşma) zehirlenme ile ve ayrıca katalizörün sinterleşmesi ile aynı zamanda meydana gelir. Buhar reforminginde kullanılan katalizörler koklaşma ve zehirlenmenin aynı zamanda olduğu duruma örnek olarak verilebilir.

7.3.1 Kok birikimi ile kirlenme

Bu tip kirlenme ana reaktör ile ilgilidir. Bu nedenle kok birikim prosesini tamamen yok etmek olası değildir fakat koklaşma prosesi seçiciliği iyileştirmek için katalizörde değişiklik yapılarak azaltılabilir.

Karbonlu birikintiler üreten reaksiyon örnekleri sayılıdır. Uygun koşullar altında besleme veya ürün moleküllerinde karbon atomu içeren her hangi bir proses kok birikintilerinde artışa sebep olabilir. Doğal olarak çok sayıda karbon atomu içeren moleküller ve/veya bunlarla beraber aromatik veya naftan halkaları kolayca kok birikintisi oluşturma eğilimindedir.

Katalizörün aktivitesini azaltacak kok oluşum süresi kullanılan reaksiyona göre değişir. Örneğin akışkan yatak kraking katalizörlerinde koklaşma ile çok hızlı bir deaktivasyon gözlenir. Burada sürekli katalizör yenilenmesi yapılmalıdır.

Katalizörlerin yenilenmesi gerekliliğinin (ör. Oksitleyici gaz akımında kokun yakılması ile aktivitenin yenilenmesi) bir nedeni kok birikimi ile deaktivasyondur. Fakat katalizöre zara vermemek için bu ekzotermik işlemde dikkatli prosedürler uygulanmalıdır.

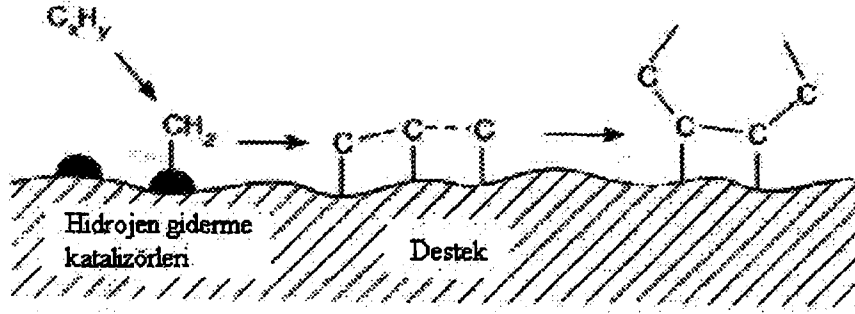
Koklaşmanın öneme sahip olduğu diğer endüstriyel prosesler şunlardır: a) yüksek oktanlı benzin üretimi için yapılan nafta katalitik reformingi, b) buhar reforming prosesleri, c) asetilenin hidrojenlendirilmesi.

Katalitik reformingde alümin destekli platin katalizör kullanılır. Kullanım ömrünün fazla olmasına rağmen (3 yıl) aralıklarla yenileme yapılması gereklidir.

Nafta veya metandan sentez gazı üretmek için yapılan buhar reforminginde nikel katalizörü kullanılır. Bu kok birikimine uğrar ve besleme akımındaki çok küçük miktarlardaki sülfürden dolayı deaktive olabilir (Hughes,1986).

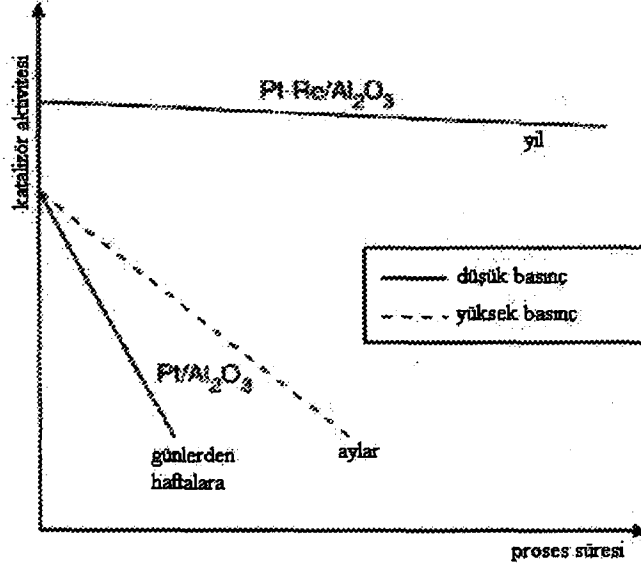
Hidrojen giderme katalizörlerinde (metaller, oksitler, sülfidler) kok oluşumu hidrokarbonların asitle bölünmesinden farklı bir mantıkla olur. Hidrojenle parçalanmayı izleyen hidrojen giderme basamağı, C_x karbon parçacıklarının oluşumuna sebep olur. Bunlar çok reaktiftir ve karbit benzeri şekilde bağlanır veya psödö grafit gibi bulunur. Asit destek maddelerinin

varlığında, C parçacıkları metalin hidrojen giderme merkezlerinden desteğe doğru göç eder. Bunlar asit katalizörlerine benzer şekilde bölünürler (Şekil 7.4).



Şekil 7.4 Hidrojen giderici koklaşma (Hagen, 1999)

Hidrojen giderici koklaşma esas olarak katalitik reformingde, hidrojenle kükürt giderilmesinde ve başlangıç maddelerindeki metalin kirlenmesi gibi durumlarda meydana gelir. Katalitik reforming proseslerinde çift metalli katalizörler başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Pt'ye Re eklenmesi büyük oranda katalizörün kararlılığını artırır. (Şekil 7.5'te çizildiği gibi). Renyumun hem katalizörün koklaşmasını hem de sinterleşmeyi önlemesinden dolayı proses sırasındaki deaktivasyon üzerinde ve yenilemenin frekansı üzerinde istenen bir etkiye sahiptir. Destekli Re/Pt katalizörlerinin kullanılmasıyla, katalizör ömrü birkaç haftadan birkaç yıla uzatılabilir. Başlangıç maddelerindeki metal safsızlıkları hidrojenle kükürt giderilmesi ve hidrojenle azot giderilmesi proseslerinde rol oynar. Ham petrol fraksiyonları, Fe (150 ppm e kadar), Ni (50 ppm e kadar) ve V'nin (100 ppm e kadar) porfirinleri şeklinde ağır metal safsızlıkları içerir. Bu porfirinlerin Al_2O_3 ve aluminosilikatlar üzerinde adsorplanması tercih edilir ve daha sonra iyice bölünmüş metaller ayrışır. Nikel en aktiftir. Katalizör yenilendiği zaman bu metaller oksitlenir ve nihai oksitler kuvvetli oksitleyici ajan olarak davranabilir (ör. V_2O_5). Bu metaller ve bunların oksitleri birçok negatif etkiye sahiptir: aktif merkezleri tıkarlar, yüksek katalitik aktiviteye sahiptirler ve kuvvetli koklaşma etkisine sahiptirler.



Şekil 7.5 Reforming proseslerinde katalizör deaktivasyonu (Hagen, 1999)

Bu nedenle ağır metaller ham petrol fraksiyonlarından giderilmelidir. Bunun için çeşitli prosesler kullanılmaktadır: porfirinlerin kimyasal veya adsorptif giderimi veya hidrojenleme ve Al_2O_3 'e metal bağlanması ile metal giderilmesi. Diğer etkili metot ise katkıların kullanılması. Örneğin, değişik bir şekilde katalizörde biriken ağır metallerin antimon eklenmesi ile alaşımlaştırılması.

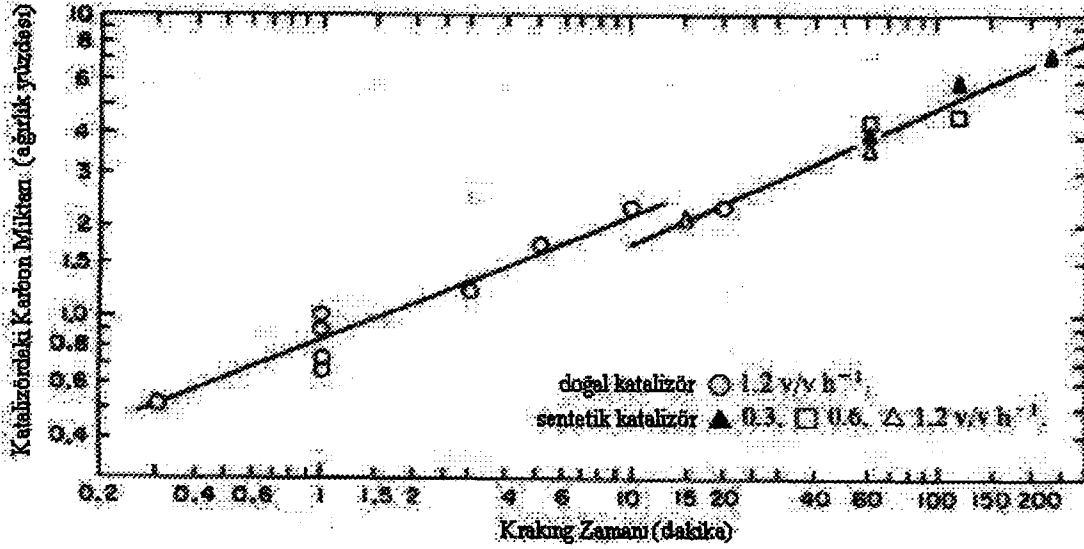
Katalizörlerin koklaşması hidrojen kısmi basıncının artırılması ile veya promotörler ile asit bölgelerinin kısmi nötralizasyonu ile düşürülebilir. Oluşan kok, katalizörün periyodik yenilenmesi ile giderilebilir. Deaktive olmuş katalizör, karbon tabakasının kontrollü yanması ile temizlenir. Akışkan kraking reaktörlerinde katalizör sürekli olarak yanmanın meydana geldiği, reaktör ve yenileyici arasında sirküle olur. Yanma ısısı, katalizörün zayıf endotermik kraking reaksiyonunun sıcaklığında tutulması için kullanılır (Hagen, 1999).

Kantitatif araştırmalar genellikle deneysel olarak zamanın fonksiyonu olan kok birikim miktarının korelasyonu olarak başlamıştır. En bilinen çalışma Voorhies (1945) tarafından yapılan taze ve yenilenmiş doğal ve sentetik kraking katalizörlerinin koklaşmasıdır. Bazı tipik sonuçlar Şekil 7.6'da gösterilmektedir. Korelasyon (7.3) eşitliğinden elde edilmiştir;

$$C_c = At^n \quad (7.3)$$

C_c katalizördeki kokun konsantrasyonu, t proses zamanı ve A ve n ise sabittirler. Çok miktarda katalizör ve çalışma koşulları bu korelasyon için kullanılmıştır ve Voorhies'in

sonuçları şunu göstermiştir ki; sabit yatak işlemleri için koklaşma hızı boşluk hızından bağımsızdır ve ayrıca sıcaklığa çok az bağımlıdır. n 0.5-1 arasında değişir. (Hughes,1986)



Şekil 7.6 Sabit yataklı katalitik krakingte karbon oluşumunun kraking zamanına göre değişimi (Hughes,1986)

7.4 Katalizörlerin Sinterleşmesi

Sinterleşme prosesi destek maddesinin veya oksit bazın yüzeyinin tamamının kaybına veya destekli metal katalizörlerde metal kristallerinin dağılımında bozukluğa neden olabilir.

Sinterleşme ayrıca katalizörün metal bileşiminin indirgenmesinde önemli olabilir. Örneğin buhar reformingi veya metanlamada kullanılan nikel destekli katalizörlerin indirgenmesinde emdirilmiş veya eşli çöktürülmüş nikel tuzundan kalsinasyon ile üretilen nikel oksit, katalizör aktif haline ulaşmadan önce indirgenmelidir. Bu proses iyi kontrol edilmezse nikel kristal alanında kayıp olabilir ve bu etki indirgenmenin ekzotermik yapısından dolayı artabilir.

Sinterleşme kompleks bir olaydır ve araştırmalara rağmen verilen işlem koşullarında değişik yapısal özelliklerin (ör. gözeneklilik ve yüzey alanı) değişim hızının bilinmesi olası değildir.

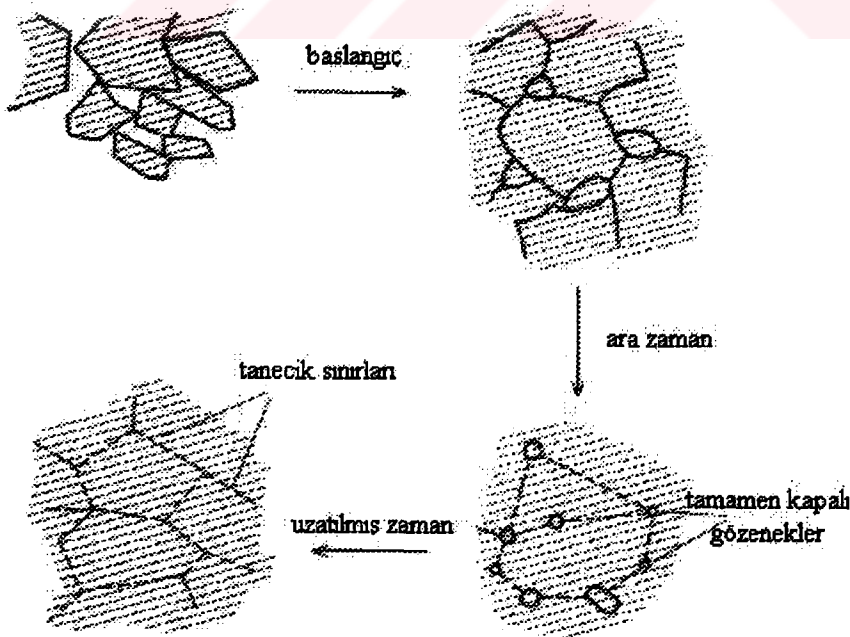
Sinterleşme için deneysel olarak belirlenmiş aktivasyon enerjileri çok yüksektir. Bu nedenle sinterleşme hızı sıcaklıktaki artış ile hızlı bir şekilde artar. Bundan dolayı herhangi bir katı için bir sıcaklık vardır ki (Tammam sıcaklığı) sinterleşme bunun altında ihmal edilebilecek kadar yavaş fakat üzerinde ise sinterleşme sıcaklık artışı ile hızlı bir şekilde artar.

Aşağıda bazı sinterleşme mekanizmaları gösterilmiştir.

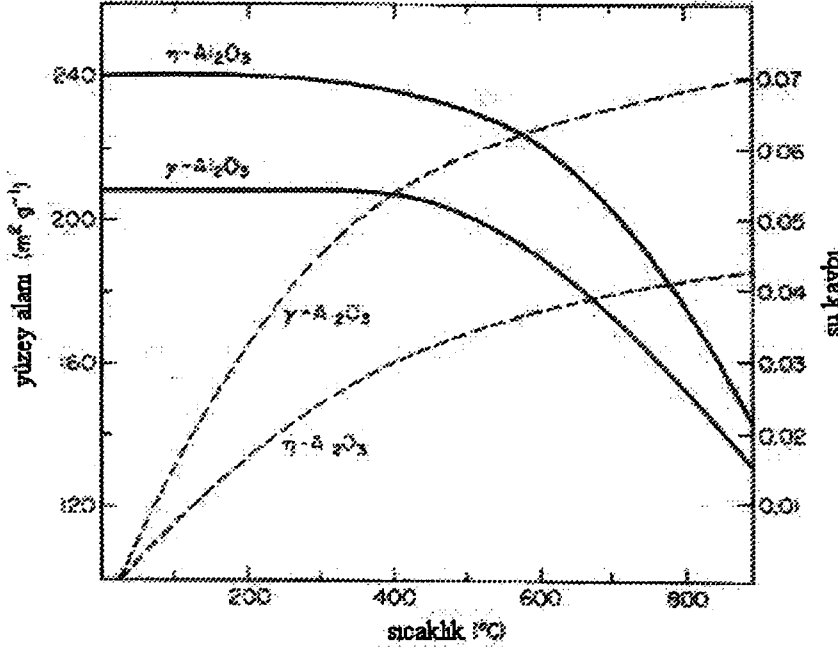
- i) Buharlaşma-yoğunlaşma. Konveks bir yüzeyde buhar basıncının düz veya konkav yüzeyden daha büyük olmasından dolayı partiküller ile katalizörü meydana getiren partiküller arasında konkav kesişme noktasında buharlaşma eğilimi vardır.
- ii) Hacim difüzyonu. Partikül ile komşu partiküller arasında atomların difüzyonu meydana gelir.
- iii) Yüzey difüzyonu. Mekanizma, atomların partikül yüzeyinden göçünü teşkil eder.
- iv) Tanecik sınır difüzyonu

Gerçek mekanizma ne olursa olsun büyük oksit desteklerinin sinterleşme prosesinin üç kademe içerdiği görüşü vardır. İlki boğazların oluşması için küçük partikül-partikül temas alanlarının gelişmesidir. Bunu, kapalı gözeneklerin oluşması için bu boğazların kesişmesini içeren ara kademe izler. Son olarak eğer proses yeterince uzun devam edebiliyorsa bu kapalı gözenekler sıra ile elenebilir. Bu kademeler şematik olarak Şekil 7.7’de gösterilmektedir.

Kaçınılmaz olarak sinterleşme ile ilgili temel mekanik araştırmalar toz metalurjisi ile ilgilenmiştir. Sonuçları Şekil 7.8’de gösterilen, alümin için katalizör sinterleşmesi ile ilgili bir örnek gösterilmektedir. Katalizör alanı ve su kaybı bu maddeler için 500°C civarında başlar ve sıcaklık arttıkça ciddi boyutlara ulaşır.



Şekil 7.7 Sinterleşmenin gelişimi (Hughes, 1986)



Şekil 7.8 Alüminin iki şeklinin sinterleşmesi sırasında katalizör alan kaybı (____) ve su kaybı (-----) (Hughes, 1986)

Destekli metal katalizörlerindeki metal kristallerinin yığılma veya azalmış dağılma sorunu üzerinde çok çalışılmıştır. Desteğin fonksiyonu (iki fonksiyonlu katalizörler gibi sahip olacağı katalitik aktiviteden ayrı olarak) metal kristallerinin gelişmesini ve/veya hareketini bir aralayıcı gibi davranarak önlemek veya en azından azaltmaktır. Fakat sıcaklık artışı ile birlikte birleşmelerin olması kaçınılmazdır; eğer desteğin kendisi sinterleşirse aralayıcı görevi sona erer. Alümin destekli nikel için, metal kristali ve desteğin her ikisinin de sinterleşmesi üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda hem nikel alanının hem de toplam katalizör alanının, sinterleşme prosesinin erken safhalarında hızlı bir şekilde düşüş gösterdiği ve bu başlangıç alan düşüş şiddetinin sıcaklığın artması ile artış gösterdiği gözlenmiştir. Artan sinterleşme zamanı ile birlikte alandaki azalma yavaşlar.

Literatürdeki metal kristallerinin sinterleşmesi genellikle platin katalizörleri içindir. Alümin destekli platinin ilginç bir özelliği; sinterleşme davranışı kullanılan atmosferin fonksiyonudur. Yapılan kantitatif bir çalışmada, metal alanını belirlemek için kullanılan CO adsorpsiyonu şu şekildedir;

$$U = a t^b \quad (7.4)$$

Kesin varsayımlar kullanılarak denklem dağılım (D) cinsinden yeniden tanımlanabilir ve uygun değerlerin yerine konulması ile şu ortaya çıkar;

$$D = 0.73 t^{-0.13} \quad (7.5)$$

Aynı şekilde alümin katalizörlerinde sırasıyla %0.6 ve %0.7 platin için (7.5)'deki üssün yerine -0.10 ve -0.073 değerleri elde edilmiştir. Bu zaman değişkenindeki düşük üs değerleri sinterleşme prosesinin yavaş yapısını gösterir.

Katalizör sinterleşmesi üzerindeki ampirik veriler şu denklemle ilişkilendirilir:

$$-(dD / dt) = k D^n \quad (7.6)$$

k, Arrhenius bağıntısına uyar. Aynı destek üzerindeki metal kristalleri arasındaki sinterleşme prosesini göstermenin en uygun yolu metal üzerindeki prosesi ikinci dereceden varsaymaktır.

Şu bağıntı ortaya çıkar;

$$(1/A_s) = (1/A_s^0) + kt \quad (7.7)$$

A_s ve A_s^0 son ve başlangıçtaki yüzey alanlarıdır ve k ise sinterleşme sabitidir. Maat ve Moscou'nun alümin katalizöründeki %0.6 platinin sinterleşmesi üzerindeki verileri (7.7)'ye göre çizildiğinde güzel bir doğru vermektedir (Hughes, 1986).

7.5 Gaz Fazda Katalizör Kaybı

Katalitik proseslerde yüksek reaksiyon sıcaklıkları aktif bileşiklerin buharlaşma ile kaybına yol açar. Bu sadece uçucu olarak bilinen bileşikler ile gözlenmez (Ör. $H_3PO_4 + P_2O_5$, silika jel, $HgCl_2$ /aktifleştirilmiş karbon), ayrıca uçucu oksit, klorit veya karbonil veren metal reaksiyonlarıyla da meydana gelebilir. Pt/Rh ağ katalizörlerindeki amonyak oksidasyonunda (Ostwald nitrik asit prosesi), katalizör uçucu PtO_2 oluşturmak üzere gaz faz ile reaksiyona girer. Yüzeyde gözenekli platin büyümesi gözlenir. Bu nadir toprak oksitlerinin eklenmesi ile önlenir.

Molibden içeren katalizörlü hidrojenleme proseslerinde sıcak noktaların varlığından dolayı yenileme sırasındaki yüksek sıcaklık MoO_3 oluşumuna da sebep olabilir. Bu aktivitenin tersinmez kaybı ile $800^\circ C$ 'nin üzerinde buharlaşır.

Diğer bir örnekte sentez gazlarının metanlanmasında nikel katalizörünün kullanılmasıdır. Katalizör yatağının sıcaklığı $150^\circ C$ 'nin altına düşerse katalizör yüksek toksik nikel tetrakarbonil oluşumu ile kayba uğrar.

Değişik katalizör deaktivasyon sebeplerinin olmasından dolayı literatürde çok sayıda mekanizma ve modelin olması sürpriz olmaz.

Deaktivasyon kinetiğinin nispeten basit modeli Langmuir adsorpsiyonuna dayanır. Katalizörün aktif yüzey bölgelerinin toplamı (Z_t) artan ömür veya işlem zamanı ile (t') azalır. Tek molekülü bir reaksiyonda kinetik durum şu şekilde açıklanır:

$$r = \frac{k_s' Z_t K_1 p_1}{1 + K_1 p_1} = \frac{k_1 p_1}{1 + K_1 p_1} \quad (7.8)$$

Deaktivasyon hızı r_d , zamanla aktivitenin düşüş hızı olarak tanımlanır ve şu şekilde açıklanabilir;

$$r_d = \frac{da}{dt'} \quad (7.9)$$

Buradaki modellemede, r_d aktif yüzey bölgelerindeki değişim olarak alınabilir. Deaktivasyon hızı sıcaklık, katalizör aktivitesi, a , deaktive olmuş bileşimin konsantrasyonu, c_d , ve proses aktivasyon enerjisi, E_d 'ye bağlıdır.

$$-r_d = k_{a,0} e^{-(E_d/RT)} \cdot f(a, c_d) \quad (7.10)$$

Örneğin, Pt/Al₂O₃ katalizörleriyle heptanın reforminginde 290 kJ/mol aktivasyon enerjisi bulunmuştur ki bu çok yüksektir.

Aktivite kayıp hız aşağıdaki denklemle açıklanabilir;

$$-r_d = -\frac{da}{dt'} = k_a a^n c_d^m \quad (7.11)$$

Zehirlenme ile aktivasyon kaybı yok ise $m=0$ olur. O zaman bu sinterleşme ile deaktivasyon prosesi olur. $n=1$ varsayımı ile şu hale gelir;

$$-r_a = -\frac{da}{dt'} = k_d a \quad (7.12)$$

$t'=0$ ve t' arasında;

$$a(t') = a(t' = 0) \cdot e^{-k_d t'} \quad (7.13)$$

$a(t'=0) = 1$ tanımlaması ile şu elde edilebilir;

$$a(t') = e^{-k_d t'} \quad (7.14)$$

Bu tip üslü denklemler katalizör zehri konsantrasyonu sabit tutularak zehirlenme ile deaktivasyonu tanımlayabilirler.

Sinterleşme prosesleri için aktivitedeki düşüş ikinci dereceden bir denklem ile tanımlanabilir;

$$-r_a = k_d a^2 \quad (7.15)$$

İntegrasyondan sonra aşağıdaki eşitlik ortaya çıkar; (Hagen, 1999)

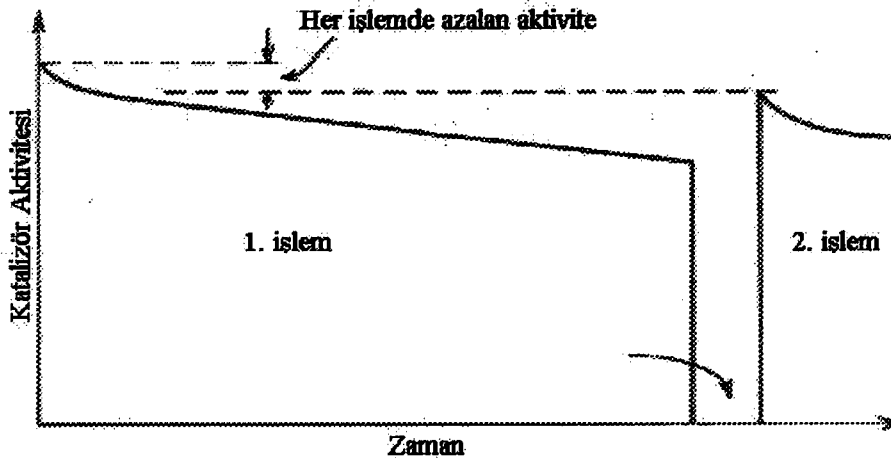
$$a(t') = \frac{1}{1 + k_d t'} \quad (7.16)$$

8. KATALİTİK REAKTÖRLER

8.1 Sabit Yataklı Gaz Reaktörleri

Sabit yataklı bir reaktör, genelde silindirik bir kap içine doldurulmuş katı katalizör parçacıkları ve burada boşaltılana kadar duran bir yatak içeren kimyasal bir reaktördür. Katı katalizörün bu kalma zamanı boyunca katalizör aktivitesinde değişim olur. Aktivite, bazı yüzey kirlenmeleri, koklaşma veya zehirlenme ile azalma gösterir. Aktivite ilk başlarda artış eğilimi gösterebilir ve daha sonra düşüş eğilimine girer. Tasarımcılar, katalizör kullanılarak yapılacak olan reaksiyonun aktivitedeki ne kadar düşüğe kadar izin verebileceğini bilmeleri gerekir. Katalizör yükü ya boşaltılarak yeni katalizör eklenir yada harcanan katalizör yenilenebilir. Burada seçim tabi ki ekonomik kriterler göz önüne alınarak yapılır. Katalizörün boşaltılarak yenilenmesinden sonra tekrar yüklenmesi de olasıdır.

Çoğu katalizör yenileme sırasında aktivitesinin bir kısmını kaybeder. Şekil 8.1'de tipik bir sabit yataklı reaktörde katalizör aktivitesinin zamanla değişimi gösterilmiştir. İşlemin ilk dakikaları ve günlerinde aktivite hızlı bir şekilde azalır fakat bundan sonra düşüş hızı yavaşlar. Aktivite, kirlenmiş katalizörü kullanmanın ekonomik olmadığı bir noktaya geldiği zaman yatak, ya içeride yada dışarıda yenilenir. Yenilenmiş katalizör akım içine tekrar konduğu zaman başlangıç aktivitesi ilk kullanımdaki aktivitenin altında olur. Birkaç yenileme işleminden sonra katalizör yatağı boşaltılmalı ve taze katalizör yüklenmelidir.



Şekil 8.1 Sabit yataklı reaktörde katalitik aktivitedeki değişim (Tarhan, 1983)

8.1.1 Sabit yataklı gaz reaktörlerin sınıflandırılmaları

İzotermal reaktörler: Her noktada sabit sıcaklık vardır

Adyabatik reaktörler: Çevre ile ısı alışverişi yoktur. Eğer ekzotermik bir reaksiyon adyabatik bir reaktörde oluyorsa gaz akımının sıcaklığı girenlerden çıkanlara doğru artış gösterir. Diğer yandan endotermik bir reaksiyon aynı reaktörde oluyorsa akışkan sıcaklığı reaktör uzunluğu boyunca düşüş gösterir.

İzotermal olmayan, Adyabatik olmayan sabit yataklı reaktörler: Yandan ısıtılmalı veya yandan soğutmalı reaktörlerdir. Bunlar ısı değiştirici (eşanjör) boruları gibi demetlenmiş şekildedir.

8.1.2 Sabit Yataklı Gaz Reaktörlerin Tasarımı

8.1.2.1 İzotermal reaktörler

Sabit yataklı gaz reaktörlerin izotermal davranış göstermelerini sağlamak için çeşitli yollar vardır. Bir kimyasal reaksiyonun reaksiyon ısısının sıfır olması çok zordur. İzotermal bir reaktör elde etmek için, sabit yatağın her noktasının aynı sıcaklıkta tutulabilmesi için çevre ile mükemmel bir ısı transferi gerçekleştirilebilmelidir. Bu ancak çok küçük laboratuvar reaktörlerinde başarılabilir.

Bazen reaktan besleme içinde seyreltilir ve reaksiyon ısısı zor fark edilir. Böyle durumlarda sabit yatak izotermal reaktör olarak kullanılabilir. Ayrıca çok zayıf ekzotermik ve endotermik reaksiyonlar izotermal reaksiyon olarak davranır. Bu nedenle izotermik reaktörler genelde büyük ölçekli tesisler için tasarlanmazlar.

İzotermal gaz reaktörlerin tasarımındaki genel prosedür hız denklemi ve tasarım denkleminin kurulmasını içerir. Hız denklemi şu şekilde gösterilebilir;

$$\mathfrak{R} = \eta r_v = \eta A e^{(-E/RT)} C_a^{\alpha} C_b^{\beta} \quad (8.1)$$

\mathfrak{R} = görünür reaksiyon hızı, kmol/(s.m³)

r_v = gerçek reaksiyon hızı, kmol/(s.m³)

η = faziçi etkinlik faktörü , boyutsuz

A = frekans faktörü

E = aktivasyon enerjisi, kJ/kmol

$R = \text{gaz sabiti} = 8.314 \text{ kJ}/(\text{kmol.K})$

$T = \text{mutlak sıcaklık, K}$

a ve b , aşağıdaki reaksiyonda reaktanların veya ürünlerin konsantrasyonlarıyla ilgilidir.



α ve β , reaksiyon mertebesini gösteren üslerdir.

Bazen hız denklemleri konsantrasyonlar yerine kısmi basınçlar cinsinden de yazılabilir:

$$r_{vp} = A e^{(-E/RT)} p_a^\alpha p_b^\beta \quad (8.2)$$

p , reaktanların veya ürünlerin bar cinsinden kısmi basınçlarıdır.

r_v ve r_{vp} arasındaki ilişki aşağıdaki bağıntı ile verilebilir:

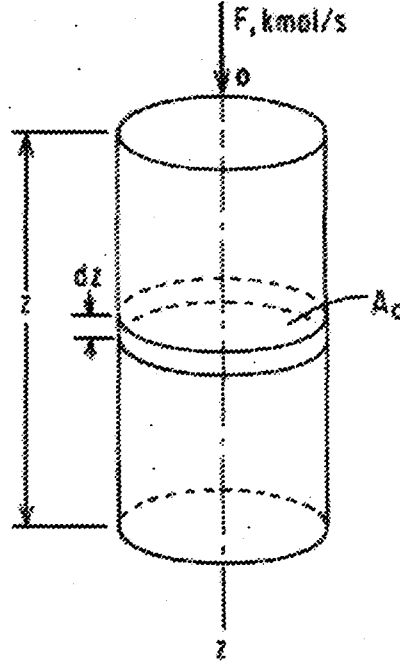
$$r_{vp} = r_v (RT)^{\alpha+\beta} \quad (8.3)$$

burada R , $0.08314 \text{ m}^3 \cdot \text{bar}/(\text{kmol.K})$ 'a eşittir.

Gerçek hayatta reaksiyon sistemi basit değildir. Birden fazla, seri, paralel, aynı anda veya bunların kombinasyonu şeklinde reaksiyonlar meydana gelebilir. Fakat burada bu basitleştirilerek tek reaksiyon olduğu varsayılacaktır.

Belirtilen tasarım denklemleri bütün sabit yataklı reaktör tipleri için aynıdır. Tasarım denklemleri şu şekilde geliştirilir: A_c kesit alanı ve z yatak uzunluğu olan sabit yataklı bir reaktör ele alınır (Şekil 8.2). Bu sabit yataklı reaktörde silindirik sabit yatağın her biri z eksenine dik fakat birbiriyle paralel yüzeylerle sınırlanmış dV diferansiyel hacmi alınır. Bu yüzeylerin arasındaki mesafe dz diferansiyeli ise dV diferansiyel hacmi şu şekilde olur;

$$dV = A_c dz \quad (8.4)$$



Şekil 8.2 İzotermal veya adyabatik sabit yataklı reaktörlerin tasarım denkleminin geliştirilmesi (Tarhan, 1983)

Ana reaktanın y_0 'lık mol fraksiyonunu içeren F kmol/s'lik besleme reaktöre girer ve bu reaktanın fraksiyonel dönüşümü x olur. Reaktörde meydana gelen kimyasal reaksiyonun hızı r_v 'dir. Bu hızın birimi $\text{kmol}/(\text{s.m}^3)$ 'dir. Hacim hem katalizör hacmini hem de boşluk hacmini kapsamakta. Giren ve çıkan madde dengesi şu şekilde yazılabilir:

$$\text{giren madde} = \text{çıkan madde} + \text{biriken madde} + \text{reaksiyon ile kaybolan madde} \quad (8.5)$$

Yatışkın halde hiçbir madde birikmez veya reaktör içinde tükenmez. Bundan sonra denklem 8.5 şu şekilde ifade edilebilir:

$$Fy_0 = Fy_0(1-dx) + r_v dV \quad (8.6)$$

Fy_0 ana reaktanın mol sayısı ve $1-x$ ise dV diferansiyel hacmi çıkışında Fy_0 'ın tepkimeye girmeyen fraksiyonudur. Buradan da $Fy_0(1-dx)$, dV çıkışında tepkimeye girmeyen beslemedir ve $r_v dV$, dV diferansiyel hacminde meydana gelen reaksiyonun büyüklüğüdür. (8.6) şu şekilde yeniden düzenlenebilir:

$$Fy_0 - Fy_0 + Fy_0 dx = r_v dV$$

$$Fy_0 dx = r_v dV \quad (8.7)$$

dV yerine değeri yazılarak:

$$F_{y_0} dx = r_v A_c dz \quad (8.8)$$

bulunur.

8.1.2.2 Adyabatik gaz reaktörler

Adyabatik reaktörlerde çevre ile ısı alışverişi olmaz. Adyabatik sabit yataklı bir reaktörde ekzotermik bir reaksiyon meydana gelirse gaz akımının sıcaklığı girenlerden çıkanlara doğru artış gösterir. Endotermik bir reaksiyonda ise reaktör uzunluğu boyunca gaz akımının sıcaklığı düşer.

Çoğu endüstriyel sabit yataklı gaz reaktörler adyabatik olarak düzenlenir. Reaktör kabı çevresindeki iyi bir izolasyon iyi bir adyabatiklik sağlar.

Adyabatik gaz reaktörünün en basit modeli tek boyutlu piston akışlı modeldir. Bu modele uymak için reaktörde aşağıdaki koşullar sağlanmalıdır:

- Reaktör ve çevre arasında hiçbir ısı transferi olmamalıdır.
- Sabit katalizör yatağı boyunca olan akış tipi, tepkimeye giren akım boyunca herhangi bir noktada doğrusal hızın sabit olması şeklinde olmalıdır.
- Eksensel dağılım olmamalıdır.
- Radyal dağılım olmamalıdır.

Tek boyutlu modele göre adyabatik sabit yataklı gaz reaktörleri üç tip denklem içerir. Birinci tip hız denklemi olan (8.1) veya (8.2)'dir. İkinci tip tasarım denklemi olan (8.7)'dir. Bunlar izotermal reaktörlerdeki durumla aynıdır. Üçüncü tip denklem enerji dengesi kullanılarak geliştirilir. Ekzotermik proses varlığında bu denge, reaksiyon tarafından üretilen ısı miktarı ile sıcaklıklarını artırmak üzere tüm reaksiyon gazlarınınca soğurulan ısıyı dengeler. Endotermik proses varlığında ise, reaksiyon tarafından soğurulan ısı miktarı ile tüm reaksiyon gazlarının sıcaklıklarının düşüşü ile sağlanan ısı dengelenir. Denge şu şekilde yazılabilir:

$$F_{y_0} dx (-\Delta H) = \sum m_i C_{pi} dT \quad (8.9)$$

$(-\Delta H) =$ Tüm reaksiyon sisteminin reaksiyon ısısı

$m_i =$ Tepkimeye giren her maddenin molar akışı (hem reaktanları hemde ürünleri içeriyor), kmol/s

$C_{pi} =$ Reaksiyona giren her maddenin molar ısı kapasiteleri, kJ/(kmol.K)

Literatürde hız denklemleri değişik şekillerde tanımlanabilir:

- Katalizör yatağın birim ağırlığı
- Katalizör yatağın birim boşluk hacmi
- Katalizörün birim yüzey alanı

Temel olarak katalizör ağırlığı alınrsa (8.7) şu şekilde açıklanabilir:

$$F_{y_0} dx = r_w \rho_B A_c dz \quad (8.10)$$

Bu denklemde r_w reaksiyon hızıdır ve birim zaman ve birim katalizör ağırlığındaki dönüşen mol sayısıdır. ρ_B katalizörün yığınsal yoğunluğudur (kg/m^3).

Temel olarak katalizörün boşluk hacmi alınrsa (8.7) şu şekilde açıklanabilir:

$$F_{y_0} dx = r_v \varepsilon A_c dz \quad (8.11)$$

Bu denklemde r_v , reaksiyon hızıdır ve birim zamanda ve birim katalizör boşluk hacminde başına dönüşen mol sayısıdır. ε ise katalizör yatağındaki boşluk hacim kesridir.

Temel olarak katalizör yüzey alanı alınrsa (8.7) şu şekilde açıklanabilir:

$$F_{y_0} dx = r_s S_g \rho_B A_c dz \quad (8.12)$$

r_s reaksiyon hızıdır ve birim zamandaki birim katalizör yüzeyindeki dönüşen mol sayısıdır. S_g ise katalizör yüzey alanıdır ve birim ağırlıktaki birim yüzey alanıdır.

8.2 Gaz-Sıvı Faz Reaktörlerin Tanımı

Bir gaz-sıvı faz reaktöründe gaz ve sıvı fazlar katalitik reaksiyon sırasında bir arada bulunurlar. Şu muhtemel reaksiyonlar mevcuttur:

- Bir gaz ile sıvı reaksiyonu
- İki gaz bir sıvı içinde çözünür
- İki sıvı bir gaz ile karıştırılır

Gaz-sıvı faz reaktörlerinde heterojen katalizörleri kullanan iki ana tip reaktör vardır:

- Gaz-sıvı sabit yataklı reaktörler
- Süspansiyon-yatak reaktörler

Bu bölümde gaz-sıvı sabit yataklı reaktörler üzerinde durulmuştur. Gaz-sıvı reaktör tiplerinde akış dinamikleri, ısı transferi ve kütle transferi davranışları gaz reaktörlere göre daha önemlidir. Çoğu gaz-sıvı reaktöründe ana sorun sıvı-gaz sistemlerinde kesin koşulların tam olarak belirlenememesidir.

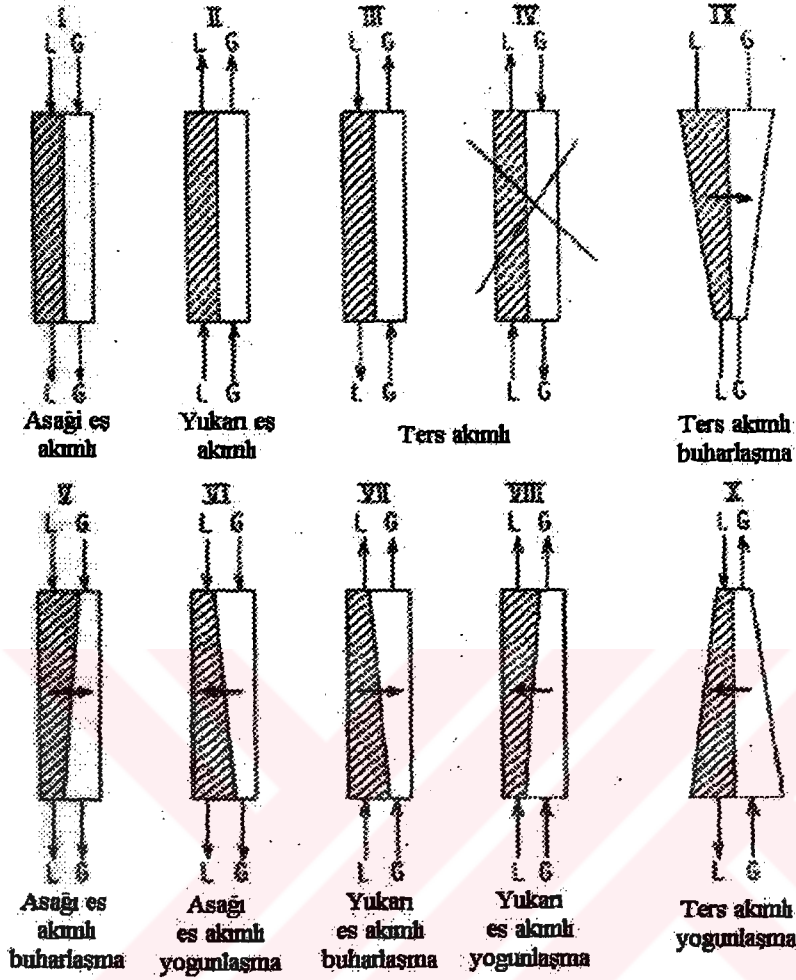
Sabit yataklı gaz reaktörlerde reaktörün pozisyonu ve yönü önemli değildir. Akış genelde dikey olmasına rağmen yukarıya doğru veya aşağıya doğru olup olmaması önemli değildir. Gaz-sıvı sabit yataklı reaktörlerde akışın yönü önemlidir. Akış yönü birkaç yeni reaktör tipini ortaya çıkarır: Gaz ve sıvı akımları ayrı ayrı yukarı veya aşağı doğru olabilir. Eşyönlü veya zıt yönlü akışlar olabilir. Bu değişikliklere ek olarak bazı reaktanlar reaksiyon sırasında faz değiştirebilir. Ayrıca fazlardan biri sürekli diğeri yayılan faz olabilir. Bu durum tersine de dönebilir. Bu nedenle çok çeşitli gaz-sıvı faz sabit yataklı reaktör tipleri olabilir.

Şekil 8.3'de teorik olarak olası, sabit yataklı çeşitli tip reaktörler gösterilmiştir. Koyu alanlar sıvı fazı açık alanlar gaz fazı temsil ediyor. I'den IV'e kadar olan tipleri, gaz ve sıvı fazlar arasında önemli kütle transferleri olabilmesine rağmen fazlar arası görünür net molar akış değişimi göstermiyor. Bu, gaz oluşumu veya yoğunlaşma boyunca herhangi bir fazda önemli bir azalma veya artma olmadığı anlamına geliyor. V'ten X'a kadar olan diğer tiplerde gaz ve sıvı fazlar arasında net molar akış değişimi görülmektedir.

Aşağı eş akışlı reaktörde (I. Tip), gaz-sıvı sabit yataklı reaktörlerde en çok kullanılan tiptir. Bu tiplere genelde sızıntı-yataklı reaktör denir. Burada gaz ve sıvı fazın ikisi de aşağı akışlıdır. Gaz sürekli fazdır, sıvı ise yayılan fazdır. Petrol yağlarının ve katran yağlarının hidrojenle kükürt giderilmesi işleminde ve diğer bir çok reaksiyon sızıntı-yatak reaktörlerinde yapılabilir. Hidrokraking işlemi artan sıcaklıkla beraber öne çıkıyorsa sıvının harcanması ile aynı yağlar gaz üretir. Böylelikle V. Tip reaktör elde edilmiş olur. Nispeten düşük sıcaklıklarda ve yüksek basınçlarda hidrokarbon yağlarının hidrojenlenmesi gaz fazı tüketir ve VI. tip reaktör meydana gelmiş olur.

Sızıntı-yatak reaktörleri III, IX ve X. tiplerde olduğu gibi ters akımlı olabilir. Bu reaktör tiplerinde sürekli gaz faz yukarı doğru akar, ters olarak ta aşağı doğru sıvı faz akar. Ters akımlı sabit yataklı reaktörler düşük akış hızlarında kullanılmaktadır ve endüstride çok fazla kullanılmazlar. Eş akımlı sabit yataklı reaktörlerde daha az güç dağılımı (akışkan sürtünmesi gibi) ve daha yüksek gaz soğurma (absorpsiyon) katsayısı değerleri ve kolonu tıkamaksızın daha yüksek sıvı-gaz ara yüzey alanı elde edilmesi gibi avantajlar vardır. Ters akışlı sabit yataklı reaktörlerde esas avantaj sıvı-gaz temasında birden fazla denge kademesine

ulaşmasıdır.



Şekil 8.3 Sıvı-gaz sabit yataklı reaktörlerin değişik tipleri (Tarhan,1983)

IV. tip reaktör tatbik edilebilir değildir. II, VII ve VIII. tip reaktörlerde yukarı eş akış vardır. Hepsinde fazlar, sürekli sıvı faz ve yayılan gaz fazdır. Katalizör tamamen sürekli sıvı faza daldırılır ve gaz, kabarcıklar şeklinde hareket eder. Bu sebeple bu reaktörlere sabit yataklı kabarcık reaktörleri denir.

8.2.1 Sızıntı-yatak reaktörlerinin proses tasarımı

Bir hidrokarbon yağ kükürt giderme reaktörü örnek olarak alınmıştır. Aşağıdaki varsayımlar yapılmıştır:

- Reaksiyon, sıvı faz ve katalizör yüzeyi arasında gerçekleşmektedir.
- Reaksiyon adyabatiktir.
- Ana reaktanlar yağ beslemesinde çözülmüş kükürt bileşikleri ve hidrojen içeren gazdır.
- Reaktördeki sıvı hacmi sabit kalmaktadır.

Buradaki amacın kükürt bileşiklerinin dönüşümü olmasına rağmen reaktörde olan yan reaksiyonlarda hesaba alınmalıdır. Çünkü bunların hepsi ısı değişimine katkıda bulunurlar ve reaksiyona giren kütlelerin bileşimini oluştururlar. Çok sayıdaki bağımsız reaksiyondan dolayı bunlar bir grup içinde toplanır. Aşağıdaki kümelenmiş reaksiyon gruplarının her biri için bir denklem yazılmalıdır:

- Hidrojenle sülfür giderme
- Hidrojenle oksijen giderme
- Hidrojenle azot giderme
- Hidrokraking
- Doyurucu hidrojenleme

Ekonomik nedenlerden dolayı kullanılmayan hidrojenin tekrar dolaştırılmasından dolayı tekrar dolaştırılan gazlar safsızlıklar içerir. Hidrojenle kükürt giderme işleminin ürünü olan hidrojen sülfür, tekrar dolaştırılan gazdan kolaylıkla atılabilir. Bu nedenle en önemli safsızlık metandır. Bu hidrokraking işleminin yan reaksiyonunun ürünüdür. Metan gazının bir kısmı dışarı çıkan gazdan atılır ve bu gazdan hidrojen üretilir. Diğer safsızlıklar su ve amonyaktır.

Tasarım denkleminin kurulması için Şekil 8.4 referans olarak alınır. Şekil 8.4'de silindirik katalizör yatağı bulunmaktadır. Bu yatakta, madde dengesi ve ısı dengesinin elde edileceği Δz diferansiyel yüksekliği düşünülür. Tasarım sıvı-faz reaksiyonu için belirlenir ve gaz konsantrasyonu sıvı-faz reaksiyonundaki her noktada hesaplanır.

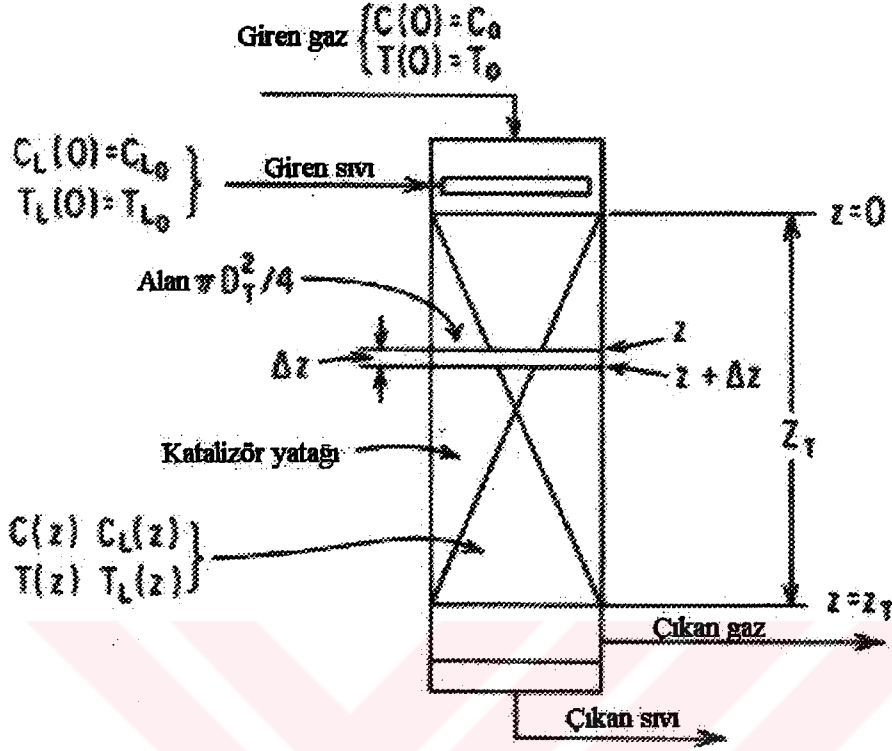
$C_H =$ yığınsal fazda molar hidrojen konsantrasyonu, kmol/m^3

$C_L =$ sıvı fazdaki ana reaktanın molar konsantrasyonu veya sülfür atomu içeren hidrokarbonların molar konsantrasyonu, kmol/m^3

$A_c =$ Katalizör yatağın kesit alanı $= \pi D_T^2/4$, m^2

$z =$ reaktördeki eksensel koordinat

$Z_T =$ toplam reaktör boyu, m



Şekil 8.4 Tipik bir aşağı akışlı gaz-sıvı sabit yataklı reaktörün şematik gösterimi (Tarhan, 1983)

Yüklü katalizör yatağının toplam hacmi V , katalizör partiküllerinin kapladığı hacim V_p (katı hacmi ve gözenek hacmi dahil), gaz hacmi V_G , ve sıvı hacmi V_L 'den oluşur. Aşağıdaki denklem yazılabilir:

$$V = V_p + V_L + V_G \quad \text{ve} \quad 1 = V_p/V + V_L/V + V_G/V$$

$$V_p/V = \varepsilon_p, \quad V_L/V = \varepsilon_L, \quad V_G/V = \varepsilon_G$$

$$\varepsilon_p + \varepsilon_L + \varepsilon_G = 1 \quad (8.13)$$

ε_p = katalizör partikül fazı fraksiyonu

ε_L = sıvı-faz fraksiyonu

ε_G = gaz-faz fraksiyonu

$$\varepsilon = \text{boşluk hacmi} = \varepsilon_G + \varepsilon_L \quad (8.14)$$

ε_p ve ε yatak boyunca sabitken ε_G ve ε_L bazı durumlarda değişebilir. ε_L aşağıdaki Satterfield denkleminde göre hesaplanır (8.15).

$$\varepsilon_L = 9.9(\text{Gd}/\mu)^{1/3}(\text{d}^3\text{g}\rho^2/\mu^2)^{-1/3} \quad (8.15)$$

8.2.1.1 Piston akışlı sızıntı yatak reaktörü

Endüstriyel ölçekli piston-akışlı reaktör düşünülmüştür. Aşağıda diferansiyel reaktör hacminde sıvı fazın madde dengesi verilmiştir:

(eksensel olarak giren molar akım) – (eksensel olarak çıkan molar akım) – (Reaksiyon sırasında kaybolan) = 0

$$\text{eksensel olarak giren molar akım} = (\pi/4)D_T^2 u_L \varepsilon_L C_L|_z$$

$$\text{eksensel olarak çıkan molar akım} = (\pi/4)D_T^2 u_L \varepsilon_L C_L|_{z+\Delta z}$$

$$\text{reaksiyon sırasında kaybolan} = -\varepsilon_L(\pi/4)D_T^2 \Delta z \mathfrak{R}$$

D_T metre cinsinden reaktör çapıdır ve u_L ise m/s cinsinden sıvı fazın yüzeysel hızıdır. Madde denge denklemini kullanarak ve her iki tarafı da $(\pi/4)D_T^2 u_L \Delta z \varepsilon_L$ denklemine bölerek şu denklem çıkar:

$$\frac{C_L|_z - C_L|_{z+\Delta z}}{\Delta z} - \frac{\mathfrak{R}_1}{u_L} = 0$$

Burada \mathfrak{R}_1 hidrojenle sülfür giderme reaksiyonunun hızıdır ($\text{kmol}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$). Bu denklem şu

$$\frac{C_L|_{z+\Delta z} - C_L|_z}{\Delta z} = -\frac{\mathfrak{R}_1}{u_L}$$

şekilde yeniden düzenlenebilir:

$\Delta z \rightarrow 0$ olduğu zaman eşitliğin sol tarafı dC_L/dz 'ye doğru gider.

$$\frac{dC_L}{dz} = -\frac{\mathfrak{R}_1}{u_L} \quad (8.16)$$

$$C_r = \frac{C_L}{C_{LO}} \quad Z = \frac{z}{d_p}$$

kullanılarak aşağıdaki boyutsuz şekil elde edilebilir:

$$\frac{dC_r}{dZ} = -\frac{d_p \mathfrak{R}_1}{C_{L0} u_L} \quad (8.17)$$

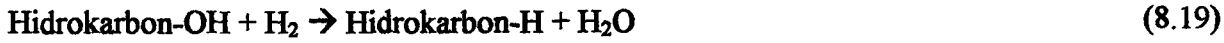
C_{L0} , C_L 'nin başlangıç değeridir.

Reaktörde aşağıdaki reaksiyon meydana gelmektedir:

Sülfür içeren hidrokarbonlar



Oksijenli hidrokarbonlar (ör. Fenoller)



Hidrojenlendirilmiş hidrokraking uygulanabilir hidrokarbonlar



Azotlu hidrokarbonlar (ör. Kinolin, piridin)



Çift bağlı doymamış hidrokarbonlar



$$\mathfrak{R}_1 = \eta_1(-dC_{l1}/dt) = \eta_1 1.008 \times 10^8 e^{(-82.060/RT)C_{l1}} \quad (8.23)$$

$$\mathfrak{R}_2 = \eta_2(-dC_{ox}/dt) = \eta_2 3.6 \times 10^8 e^{(-50.208/RT)C_{ox}} \quad (8.24)$$

$$\mathfrak{R}_3 = \eta_3(-dC_N/dt) = \eta_3 6.48 \times 10^6 e^{(-72.060/RT)C_N} \quad (8.25)$$

$$\mathfrak{R}_4 = \eta_4(-dC_{hy}/dt) = \eta_4 9.0 \times 10^{18} e^{(-243.500/RT)C_{hy}} \quad (8.26)$$

$$\mathfrak{R}_5 = \eta_5(-dC_{hc}/dt) = \eta_5 3.6 \times 10^6 e^{(-46.860/RT)C_{hc}} \quad (8.27)$$

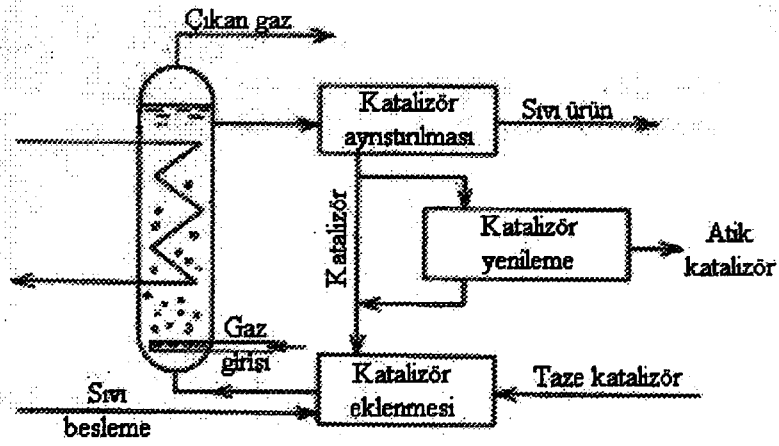
- C_{ox} = Her biri bir oksijen atomu içeren bileşiklerin molar konsantrasyonu
- C_N = Her biri bir azot atomu içeren bileşiklerin molar konsantrasyonu
- C_{hy} = Hidrokraking uygulanabilir hidrokarbonların molar konsantrasyonları (ör. Tüm reaksiyona girmemiş besleme)
- C_{hc} = Reaksiyona girmemiş doymamış veya doyurulabilir aromatik hidrokarbonların molar konsantrasyonu
- η = Değişik reaksiyonların etkinlik faktörleri

(8.23) – (8.27) denklemlerinin hepsi saat⁻¹ cinsinden belirtilmiştir. Yukarıdaki reaksiyonların kinetik verileri çok geniş bir aralıktadır. Bu reaksiyon için alümin destekli molibdat katalizörü verilen kinetik hesaplamalara göre geliştirilebilir.

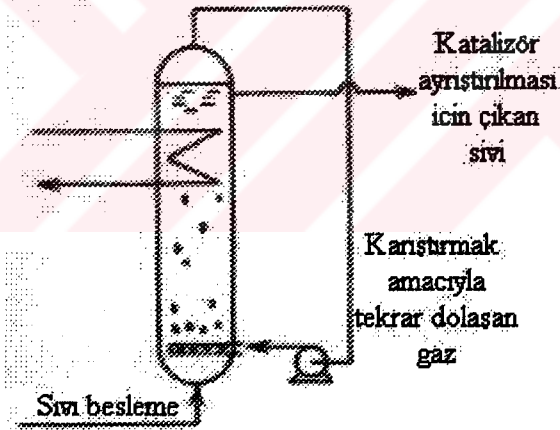
8.3 Bulamaç Reaktörler

Bulamaç reaktörler sıvı-gaz reaktörleridir. İyi bölünmüş katı katalizör sıvı içinde gaz kabarcıkları çıkararak süspansiyon şeklinde durur. Bütün süspansiyon yatak reaktörlerinde katalizör bulamacı olmasına rağmen, “bulamaç reaktör” terimi sadece bulamacın yukarı akışlı gaz kabarcıkları ile desteklendiği süspansiyon yatak reaktörleri için kullanılır.

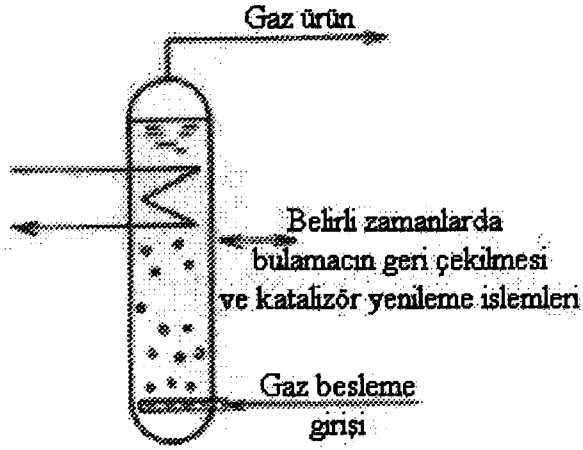
Bulamaç reaktörler artan bir şekilde ilgi görmektedir. Sherwood ve Farkas MIT’de, Kölbel ve öğrencileri Almanya’da bulamaç reaktörler üzerine çalışmışlardır. Bununla beraber daha öğrenilmesi gereken çok şey var. Bulamaç reaktörlerin çeşitli tipleri Şekil 8.5, 8.6, 8.7, 8.8 ve 8.9’da gösterilmiştir. Şekil 8.5 en genel durumu göstermektedir. Bir gaz ve sıvı besleme gaz ve sıvı ürün üretir. Şekil 8.6 sıvı besleme ve sıvı ürün için tasarlanan bir sistemi göstermektedir. İnert bir gaz tekrar dolaştırılarak bulamacın süspansiyonda tutulması sağlanıyor. Şekil 8.7 gaz besleme ve gaz ürün için tasarlanan bir sistemi göstermektedir. İnert bir sıvı katalizörü süspansiyon halinde tutmak için kullanılıyor. Şekil 8.8 gaz ve sıvı besleme ve gaz ürün için tasarlanmış bir sistemi göstermektedir. Sıvı, tamamı gaza dönüşene kadar tekrar dolaştırılıyor. Şekil 8.9 gaz besleme ve sıvı ürün için tasarlanmış bir sistemi göstermektedir. Hiçbir gaz reaktörü terk etmiyor. Gaz katalitik olarak sıvı ürüne yoğunlaşır.



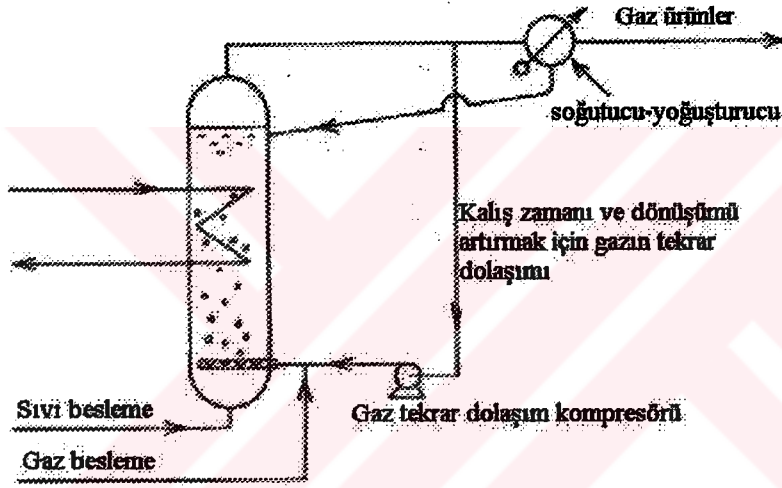
Şekil 8.5 Gaz ve sıvı reaktanlı bulamaç reaktör sisteminin akış diyagramı (Tarhan, 1983)



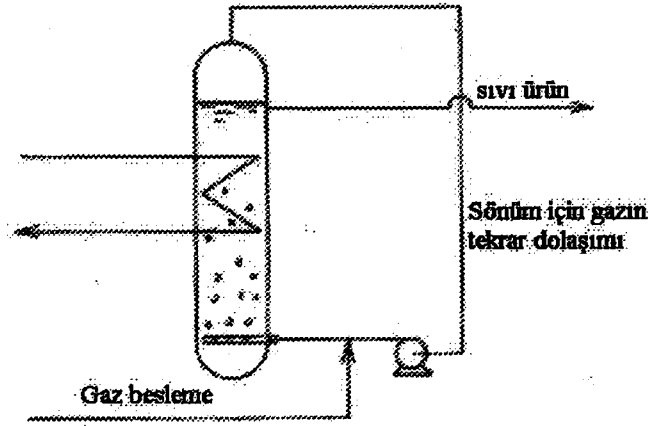
Şekil 8.6 Sıvı beslemeli ve sıvı ürün oluşturan bulamaç reaktörünün akış diyagramı (Tarhan, 1983)



Şekil 8.7 Gaz beslemeli ve gaz ürün oluşturan bulamaç reaktörünün akış diyagramı (Tarhan, 1983)



Şekil 8.8 Gaz ve sıvı beslemeli ve sadece gaz ürün oluşturan bulamaç reaktörünün akış diyagramı (Tarhan, 1983)



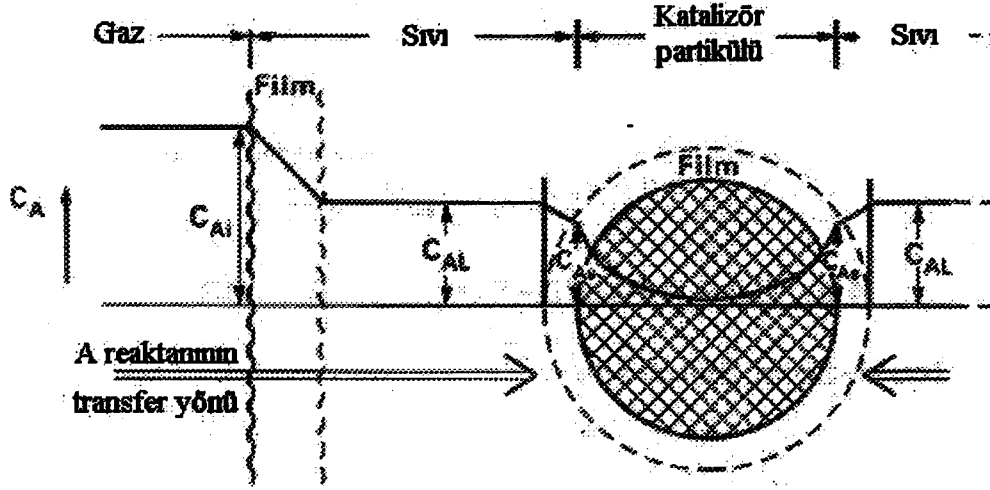
Şekil 8.9 Gaz beslemeli ve sadece sıvı ürün oluşturan bulamaç reaktörünün akış diyagramı (Tarhan,1983)

Bulamaç reaktörlerin kullanım alanı, kesikli hidrojenlemeden Fischer-Tropsch reaksiyonu gibi sürekli işlemlere ve ticari sürekli işlemlere kadar genişler.

Bulamaç reaktörlerin proses tasarımı için bazı genel prosedürler vardır;

- Sıvı-gaz katalizör karışımı yaratmak için gaz ve sıvı taşınım koşullarının tasarlanması
- Reaksiyon hız denklemlerinin kurulması
- Tasarım denkleminin veya kütle denge denkleminin kurulması
- Isı denge denkleminin kurulması
- Bu denklemlerin aynı anda çözülmesi (Tarhan,1983)

Şekil 8.10'da gösterilen kütle transferi ve reaksiyon basamakları bu bölümde sayısal olarak gösterilecektir. İlk olarak amaç reaktanın dönüşüm hızının tanımlanmasıdır. Basitlik açısından bir tane saf A reaktanı ele alınacaktır (ör. hidrojen). Reaksiyonunda sadece bu reaktana göre katalizör partikülünün iç yüzeyinde 1. dereceden olduğu varsayılır. Karıştırmalı süspansiyon-yatak reaktörde gaz, kabarcıklar şeklinde dağılır ve sıvı fazın çok iyi karışmış olduğu varsayılır.



Şekil 8.10 Gaz fazdan transfer olan A reaktantının konsantrasyon gradyenlerini gösteren gaz-sıvı-katı reaktörlerin kütle transferi ve reaksiyon basamakları (katılar tamamen sıvı ile ıslatılmıştır). (Richardson, Peacock, 1994)

Reaksiyonun toplam hızı \mathcal{R}_T tüm dağılımın birim hacimlerine bağlıdır (ör. gaz+sıvı+katı).

- $a =$ birim dağılım hacmi başına sıvı-gaz ara yüzey alanı
 $\epsilon_G =$ gazın hacim fraksiyonu (kabarcıklar)
 $\epsilon_L =$ sıvının hacim fraksiyonu
 $\epsilon_p =$ partiküllerin hacim fraksiyonları

$$\epsilon_G + \epsilon_L + \epsilon_p = 1 \quad (8.28)$$

Partiküller için dış yüzey alanı a_p , partiküllerin bir hacmi başına dış yüzey alanı olarak bilinir.

Kabarcıklar ve partiküller için dağılımda büyüklük dağılımı vardır. Yukarıdaki özelliklerin hacim/yüzey ile bir bağıntıları kurulabilir. Kabarcık ve partikül çapları d_b ve d_p 'dir.

Kabarcıklar için:

$$d_b = 6\epsilon_G / a \quad (8.29)$$

ve partiküller için:

$$d_p = 6 / a_p \quad (8.30)$$

olur.

Birim dağılımın hacmi başına partiküllerin yüzey alanı $a_p \epsilon_p$ 'dir.

Şekil 8.10'da gösterildiği gibi gazdan sıvıya ve sıvıdan katıya kütle transferleri seri olarak meydana gelmektedir. Bu, yatışkın halde her birinin tüm proses gibi aynı hızda ilerlemesi gerektiği anlamına gelir. Birim dağılım hacmi temel alınarak ve Şekil 8.10'da gösterilen reaktan konsantrasyonları kullanılarak, k_L ve k_s gaz-sıvı ve sıvı-katı film kütle transfer katsayıları ile \mathfrak{R}_T toplam hız şu şekilde yazılabilir:

$$\mathfrak{R}_T = k_L a (C_{Ai} - C_{AL}) \quad \text{gaz-sıvı kütle transferini temsil eder} \quad (8.31)$$

$$\text{veya : } \mathfrak{R}_T = k_s a_p \epsilon_p (C_{AL} - C_{As}) \quad \text{sıvı-gaz kütle transferini temsil eder} \quad (8.32)$$

$$\text{veya: } \mathfrak{R}_T = k_1 C_{As} \eta \epsilon_p \quad \text{partikül içindeki reaksiyon hızından .} \quad (8.33)$$

Reaksiyonun birinci dereceden olduğu varsayılıyor ve k_1 hız sabitidir. ϵ_p birim dağılım hacmi temelinde değişime olanak sağlar. Etkinlik faktörü η partikül gözenekleri içindeki difüzyon direncini de hesaba almaktadır.

(8.31), (8.32), (8.33) yeniden düzenlenir:

$$\frac{\mathfrak{R}_t}{k_L a} = C_{Ai} - C_{AL}$$

$$\frac{\mathfrak{R}_t}{k_s a_p \epsilon_p} = C_{AL} - C_{As}$$

$$\frac{\mathfrak{R}_t}{k_1 \eta a_p} = C_{As}$$

Bu denklemlerden şu elde edilir:

$$\mathfrak{R}_t = \left(\frac{1}{k_L a} + \frac{1}{k_s a_p \epsilon_p} + \frac{1}{k_1 \eta \epsilon_p} \right)^{-1} C_{Ai} \quad (8.34)$$

Bu denklem toplam hız \mathfrak{R}_T 'yi toplam itici kuvvet C_{Ai} cinsinden belirtmektedir. Bu , gazın sıvı içindeki çözünürlüğünden bulunabilecek olan gaz-sıvı arayüzeyindeki varolan

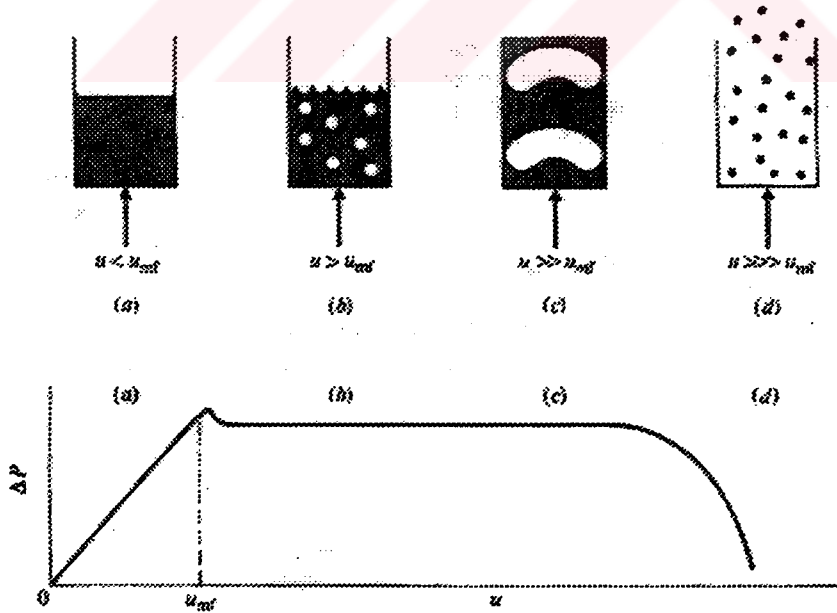
konsantrasyondur. A reaktanının gaz fazdaki basıncı P_A ise C_{Ai} şu şekilde verilebilir:

$$C_{Ai} = P_A/\mathcal{N} \quad (8.35)$$

Burada \mathcal{N} Henry sabitidir. (8.33) eşitliğinde sağ taraftaki parantez içindeki üç terim, üç bağımsız basamağın her biri ile bağıntılı olan etkin direnç olarak kabul edilir: $1/k_L a$ gaz-sıvı kütle transferi basmağı, $1/k_s a_p \epsilon_p$ sıvı-katı kütle transferi basmağı, $1/k_1 \eta \epsilon_p$ ise reaksiyon basamağı gözenek difüzyonu içindir (Richardson, Peacock, 1994).

8.4 Akışkan Yatak Katalitik Reaktörler

Üzerinde hareketi engellemek için kafes olmayan partikülleri içeren dikey sabit yatak boyunca bir gazın yukarı doğru geçirilmesi sırasında yatak sabit kalırken basınç düşüşünde gaz hızı ile birlikte bir artış gözlenir (Şekil 8.11a). Bazı noktalarda partiküllerin hareketi gözlenebilir. Yüksek hızlarda önemli ölçüde yatağın çalkalanması ve kabarcık çıkarma olayları görülür (Şekil 8.11b). Basınç düşüşü ve çalkantılı yatak yüksekliği, partikül hareketinin gözlemlendiği başlangıç durumundan sonraki hız değerlerinde sabit hale gelir.



Şekil 8.11 (a) sabit yatak, (b) akışkan yatak, (c) kabarcıklı akış, (d) madde taşınımı reaktörleri (şematik) (Carberry, 1976)

Serbest kabarcık davranışının olduğu bölgede hız geniş bir aralıkta değer alır. Kabarcıklar tüp

boyutuna kadar büyüdüğü zaman, büyük kabarcıklı akış gözlenir (Şekil 8.11c). Sonuç olarak akışkan hızı, akışkan yatağın tüm içeriğini taşıyacak büyüklükteki bir hıza ulaşır (8.11d).

Akışkanlaşmanın gözlemlendiği hız, basit bir kuvvet dengesi ile hesaplanabilir. Akışkanlaşmanın başlangıcındaki yerçekimi ve kaldırma kuvvetleri arasındaki fark basınç düşüşü ile gösterilir. Kesit alanı A, ve uzunluğu L, olan bir yatakta partikül yoğunluğu ρ_s , gaz yoğunluğu ρ , ve boşluk hacmi e, için

$$(\rho_s - \rho)AL(1-e)g = \Delta PA \quad (8.36)$$

Ergun denklemine göre dolgu yatak için basınç düşüşü (u_{mf} 'de)

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{150(1-e)}{d_p^2 e^3} \mu u_{mf} + 1.75 \frac{\rho u_{mf}^2}{d_p e^3} \quad (8.37)$$

- u_{mf} = akışkanlaşmanın başladığı noktadaki hız
 d_p = partikül çapı
 μ = akışkan vizkozitesi
 g = yerçekimi sabiti

Minimum akışkanlaşma hızı (u_{mf}) şu denklem ile verilir;

$$(1-e)(\rho_s - \rho)g = \frac{150(1-e)}{d_p^2 e^3} \mu u_{mf} + 1.75 \frac{\rho u_{mf}^2}{d_p e^3} \quad (8.38)$$

(8.36) eşitliği yatağı dikey olarak hareket ettirmek için gerekli kuvveti gösterir. (8.37) eşitliği sabit yatak basınç düşüşü fonksiyonuna etki eden kuvvetle ilişkilidir.

Akışkanlaşmanın kalitesi, $Fr = u^2/gd_p$, Froude sayısına bağlıdır. $Fr < 1$ olduğu zaman homojen ve kabarcıksız akışkanlaşma, $Fr > 1$ olduğu zaman ise homojen olmayan kabarcık-emülsiyon fazının olduğu bir akışkanlaşma olur.

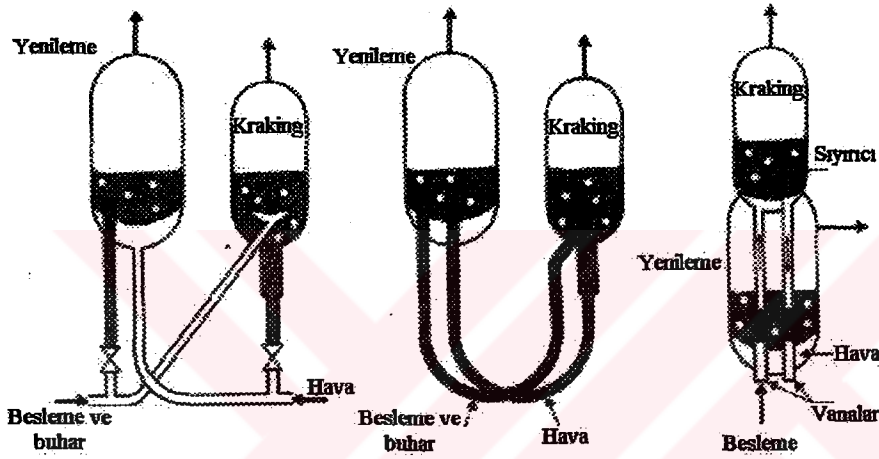
Şekil 8.11d'de gösterildiği gibi belirli bir hızda katı maddeler yatak dışına sürüklenir veya taşınır. Bu, partikülün son hızındaki çapının d_p olduğu zaman meydana gelen bir olaydır. Bununla ilgili olarak partikül etkileşimini ihmal eden Stoke Kanunu ortaya çıkmıştır:

$$(\rho_s - \rho)gV_p = 3\pi\mu d_p u_s \quad (8.39)$$

(8.39) eşitliğinde $V_p = \frac{4}{3} \pi (d_p / 2)^3$ 'dir. Buradan şu eşitliği elde ederiz:

$$u_s = d_p^2 \frac{(\rho_s - \rho)g}{18\mu} \quad (8.40)$$

Bu hızda sürüklenme olayı önceden tahmin edilebilir. Genellikle akışkan yataklar sürüklenme hızının yarısı kadar bir değerde işletilir.



Şekil 8.12 Akışkan-katı sistemler için farklı tip sistemler (Carberry, 1976)

Akışkan yatak, fazlar arasında kütle ve/veya ısı değişimini kapsayan karmaşık sistemlerdir. Bundan dolayı akışkan yatak katalitik reaktörlerin avantaj ve dezavantajları vardır. Basit bir akışkan katalitik kraking sistemine bakılacak olursa (Şekil 8.12) şu avantaj ve dezavantajlar ortaya çıkar:

Avantajları;

- Katalitik verimliliği sağlamak amacıyla akışkan yatakta çok küçük katalizör parçacıkları kullanılabilir.
- Şekil 8.12'de gösterildiği gibi tükenmiş veya koklaşmış katalizörler sürekli olarak reaktör ve yenileyici arasında dolaşabilir. Ayrıca taze katalizör kolayca içeri alınabilir.
- Kabarcıkların neden olduğu çalkantı nedeniyle katalizör-emülsiyon fazı radyal ve eksensel olarak iyi karışır.
- Basınç düşüşü akış hızından bağımsızdır.

Dezavantajları;

- Sürüklenme ve çalkalanma ile önemli katalizör kayıpları olabilir.
- Emülsiyon fazının karıştırılması tıpa (vana) ile toplam geri karışmış akım arasında bir yerlerde geri karışım koşulları yaratabilir.
- Kabarcık fazın baypas mekanizması olmasından dolayı bir kısım besleme gazı katalizör ile temasa geçmeden kaçabilir.
- Çok fazlı akışkan yatağın akışkan mekanizması çok karmaşıktır. Bunların mekanizması sabit yataklı sistemler kadar anlaşılammıştır.

Akışkan yatak katalitik reaktörler, izotermal işlemlerin gerekli olduğu, katalizör ömrünün az olduğu, yenilemenin yapılabilir olduğu veya kabarcık baypasının önemsiz olduğu zamanlarda iyi bir sistem haline gelir (Carberry,1976).



9. SONUÇLAR

Katalizörler kimya endüstrisinin vazgeçilmez yapıtaşlarıdır. Yüz yılı aşkın bir süredir katalizörler üzerinde yapılan çalışmalar ile birlikte kimya endüstrisinin her kolunda katalizörlerin kullanım alanı yaygınlaşmıştır. Günümüzde daha sık kullanılan heterojen katalizörlerin yanında homojen katalizörler de endüstride önemli bir yer tutma sürecine girmiştir. Katalizör araştırma ve geliştirmelerinde en önemli amaç yüksek seçicilik ve yüksek verim elde edilmesidir. Fakat endüstride katalizörlerin kullanımı sırasında bazı sorunlar ortaya çıkmaktadır. Bu sorunlar katalizörün kullanımını sınırlandıran ve kullanım süresini azaltan katalizörün deaktivasyon sorunlarıdır. Katalizör deaktivasyonu, işletmelerde verimliliği ve ürün kalitesini olumsuz yönde etkilemektedir. Gelişen teknoloji ile birlikte katalitik reaksiyon ortamının kontrol edilmesi ve yan ürün oluşumunun engellenmesi ile deaktivasyon sorununa karşı bazı önlemler alınabilir.



KAYNAKLAR

Bond, G. C. (1974), *Heterogenous Catalysis: Principles and applications*, Oxford Chemistry Series, Oxford.

Carberry, J. J. (1976), *Chemical and Catalytic Reaction Engineering*, McGraw-Hill Book Company, New York.

Gates, B. C. (1992), *Catalytic Chemistry*, John Wiley&Sons Inc., New York

Hagen, J. (1999), *Industrial Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim.

Hughes, R. (1986), *Deactivation of Catalysts*, Academic Press Inc., Londra.

Le Page, J.F. (1987), *Applied Heterogeneous Catalysis: Design-Manufacture-Use of Solids*, Gulf Publishing Company, Houston.

Leach, B. E. (1983a), *Applied Industrial Catalysis Vol.1*, Academic Press, New York.

Leach, B. E. (1983b), *Applied Industrial Catalysis Vol.2*, Academic Press, New York.

Leach, B. E. (1983c), *Applied Industrial Catalysis Vol.3*, Academic Press, New York.

Richardson, J.F. ve Peeacock D.G. (1994), *Chemical Engineering*, Pergamon, Trowbridge.

Tarhan, M. O. (1983), *Catalytic Reactor Design*, McGraw-Hill Book Company, New York.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	24.04.1976	
Doğum yeri	İzmit	
Lise	1991-1994	Ahmet Şimşek Koleji
Lisans	1994-1998	Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Metalurji Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	1998-	Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Metalurji Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü
Çalıştığı kurumlar		
	1996	Santa Farma İlaç Sanayi (30 iş günü laboratuvar stajı)
	1997	Meges Boya Sanayi (30 iş günü işletme stajı)

