

29468

T.C.

İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİTKİSEL YAĞ HİDROGENASYON**

**KATALİZÖRÜ ATIKLARININ**

**DEĞERLENDİRİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kubilay GÜÇLÜ**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**(Kimyasal Teknolojiler Programı)**

**Danışman: Prof. Dr. Ünal SANIGÖK**

**EYLÜL - 1993**

# I

## Ö N S Ö Z

Yağ sanayiinde hidrogenasyon işlemi yaygın olarak uygulanmaktadır. Bitkisel yağların hidrogenasyonu katalizörün varolduğu bir ortamda gerçekleşir. Bugüne kadar yağ sertleştirilmesinde en yaygın kullanılan katalizörler nikel katalizörler olmuştur. Aktivitesini kaybetmiş ve devreden çıkarılmış atık katalizörlerin içerisinde kalan nikelin geri kazanılması amacıyla nikel, kullanılmış Gur-nikel katalizör içerisinde liçing (çözeltiye alma) işlemi ile alınmaya çalışılmıştır. Bu şekilde nikelin mümkün olduğu kadar geri kazanılması ile ekonomik açıdan bir yarar sağlanması ve atıkların çevreyi kirletmemesi amaçlanmıştır.

Bu çalışmalarım boyunca büyük ilgi ve desteğini gördüğüm tez danışmanım, değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ünal Sanıgök'e teşekkürlerimi sunarım. Her konuda yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Murat Orbay ve Sayın Prof.Dr. Mehmet Ali Gürkaynak'a candan teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmalarım süresince yardımlarından dolayı Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı'nda görevli tüm değerli hocalarıma ve araştırma görevlisi arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Kubilay GÜÇLÜ

Eylül 1993

## I Ç İ N D E K İ L E R

|   |     |
|---|-----|
| ÖNSÖZ .....   | I   |
| İÇİNDEKİLER .....   | II  |
| ÖZ ve ABSTRACT .....  | III |
| I. GİRİŞ .....  | 1   |
| 1. Hidrogenasyon Katalizörleri .....                              | 1   |
| 1.1. Hidrogenasyon Katalizörleri İle İlgili Genel Bilgiler .....  | 1   |
| 1.2. Hidrogenasyon Katalizörlerinin Genel Sınıflaması .....       | 3   |
| 1.3. Hidrogenasyonda Kullanılan Nikel Katalizörler .....          | 4   |
| 1.3.1. Gur-Nikel Katalizörünün Hazırlanması .....                 | 6   |
| 1.4. Katalizörün Dayanıklılığı ve Yeniden Aktifleştirilmesi ..... | 7   |
| 1.5. Kullanılmış Katalizörden Nikelin Geri Kazanılması .....      | 8   |
| 2. Liçing (Çözeltiye Alma) İşlemi .....                           | 9   |
| 2.1. Ekstraksiyon Hızı .....                                      | 10  |
| II. MATERYAL VE METOD .....                                       | 13  |
| 1. Kullanılan Maddeler .....                                      | 13  |
| 2. Kullanılan Metodlar ve Analizler .....                         | 13  |
| 3. Kullanılmış Gur-Nikel Katalizörden Nikelin Geri Kazanımı ..... | 14  |
| III. BULGULAR .....   | 15  |
| IV. TARTIŞMA VE SONUÇ .....                                       | 40  |
| V. ÖZET .....   | 49  |
| V. SUMMARY .....  | 50  |
| VI. KAYNAKLAR .....   | 51  |
| VII. ÖZGEÇMİŞ .....   | 53  |

### III

### Ö Z

#### **Bitkisel Yağ Hidrojenasyon Katalizörü Atıklarının Değerlendirilmesi**

Yağ sanayiinde hidrojenasyon katalizörü olarak kullanılan, aktivitesini kaybetmiş, kullanılmış Gur-nikel katalizöründen nikel, liçing (çözeltiye alma) işlemi uygulanarak geri kazanılmaya çalışılmıştır. Nikelin geri kazanımı üzerinde kullanılan asidin türü ve konsantrasyonunun yanısıra sıcaklığın da etkisi incelenmiştir.

#### **A B S T R A C T**

The evaluation of spent catalyst from the hydrogenation of vegetable oils.

The spent nickel catalyst (Gühr nickel) from the hydrogenation of vegetable oils has been evaluated by leaching for the reclaiming of nickel. Nickel recovery was investigated as a function of the type and concentration of the acid, and of temperature.

## I. G İ R İ Ş

### 1. Hidrojenasyon Katalizörleri

#### 1.1. Hidrojenasyon Katalizörleri ile İlgili Genel Bilgiler

Hidrojenasyon reaksiyonlarının çok az bir bölümü katalizörsüz bir ortamda meydana gelebilir. Birkaç reaksiyon dışında, hidrojenasyon reaksiyonlarının büyük bir kısmında hidrojen kaynağı olarak hidrojen gazı kullanılır. Katalizörün görevi hidrojen gazının, moleküler yapısına hidrojen bağlayabilecek kimyasal madde ile birleşmesini etkilemekten ibarettir. Katalizörden beklenen, bu birleşmenin istenilen yolu izleyerek, mümkün olduğu kadar çabuk gerçekleşmesini sağlamaktır.

Hidrojenasyon katalizörlerinin büyük bir kısmı metal ve metal oksitlerden meydana gelen katı maddelerdir. Hidrojenasyon reaksiyonu katalizörün yüzeyinde meydana gelir. Bu sebeple mümkün olduğu kadar büyük yüzeylerin oluşturulması gerekir. Bir katalizörün hazırlanması çoğunlukla bir takım kimyasal reaksiyonlarla olur ve bunun neticesinde bir hayli genişlemiş gözenekli ve peteksel yüzey meydana gelir. Katalizör taşıyıcılar veya destek maddeleri katalizörün etkin yüzey alanını büyük ölçüde artırır.

Hidrojenasyon hızı, aktif yüzeyin tip ve sayısı ile bağımlıdır. Katalizörün, hidrojene edilecek maddeye oranını artırmak çok kere hidrojenasyon hızını arttırırsa da, katalizör miktarının arttırılmasına genelde gerek duyulmaz. Kesikli üretimlerde katalizörün miktarı çoğunlukla hidrojene edilecek madde miktarının % 1,0-10 (ağırlıkça) kadardır.

Hidrojenasyon katalizörleri pratik olarak sonsuz

sayıda metod kullanılarak üretilebilirler. Fakat herhangi bir katalizörün hazırlanmasında oldukça yaygın olan genel bazı adımlar vardır. En önemli beş prensip şunlardır;

1. Aktif bir katalizörün, üretim ve çoğaltılmasını güvence altına almak için oldukça saf maddelerin kullanılması gereklidir. Herhangi bir maddenin son derece az bir miktarı katalizör zehiri ve promotör olarak etki yaptığı için başlangıç maddelerinin saflık dereceleri bilinmelidir.

2. Katalizörün kimyasal reaksiyon yolu ile hazırlanması, sadece fiziksel ve mekanik metodlarla hazırlanmasından, daha iyi sonuç verir. Nikel katalizörün hazırlanmasında bir nikel çubuğun ince toz haline getirilmesi yerine, önce nikel nitrat ve alkali çözeltilerinden nikel hidroksidin çöktürülmesi ve sonra bu hidroksidin nikel okside ve nihayet hidrojen tarafından metalik nikel'e dönüştürülmesi çok daha iyidir. Kimyasal reaksiyonların uygulanması ile üretilen katalizörler hem daha ince taneli hem de daha aktif olurlar. Kieselgur üzerine oturtulmuş nikel katalizörlerin aktivitesi hazırlama metoduna bağlıdır<sup>1</sup>.

3. Katalizörün hazırlanışı esnasında, katalizörün içerisinde bulunması istenilen maddelerin dışında, başka bir yabancı madde bulunmamasına dikkat edilmelidir. Katalizör, saf bir maddenin hazırlanmasına benzer şekilde hazırlanmalıdır.

4. Bir katalizörün kullanılmadan önce indirgenmesi gerekmekte ise indirgeme esnasında gerekli tedbirler alınmalıdır. Bu indirgeme işlemi sırasında ya katalizör meydana getirilir veya bozunmaya uğratılır. Metal oksidlerin hidrojen tarafından indirgenmesi genellikle ekzotermiktir. Bu sebeple katalizörün aktifliği, indirgeme sıcaklığının kontrol edilmemesi halinde, sinterleşme

sebebi ile büyük zarar görür. İndirgeme temperaturünün dikkatli bir şekilde ölçülmesi ve kontrol altında tutulması çok önemlidir. Bazı hallerde azot tarafından seyreltilmiş hidrojenin kullanılması tavsiye edilir. İndirgeme temperaturü genel olarak, oksidin yavaş yavaş ve kontrollü bir şekilde indirgenmesi için yeterli olandan daha yüksek olmamalıdır. Temperatur kontrolünde yapılacak dikkatsizlikler katalizörün kolaylıkla akkor haline gelmesine ve bu nedenle aktifliğinin kaybolmasına sebep olabilir.

5. Katalizörün depolanması gerekmede ise kendileri için zehir olabilecek maddeler bulundurmayan kaplarda saklamak gerekmektedir.

Pek çok katalizörün hazırlanması ile daha fazla bilgi literatürde bulunmaktadır. Bunlardan önemlileri; Raney Nikel<sup>2-5</sup> kiselgur üzerine oturtulmuş nikeldir<sup>6,7</sup>.

## 1.2. Hidrogenasyon Katalizörlerinin Genel Sınıflaması

Genel olarak 4 sınıfta toplanabilirler<sup>8</sup>.

### a-) Şiddetli Hidrogenasyon Katalizörleri

Bu katalizörler mümkün olan en ileri derecede hidrogenasyon yapmaları ile karakterize edilir ve böylece özel çalışma şartları altında bileşiğe maksimum hidrojen katılması meydana gelir. Bu sınıfa ait olan ve yaygın şekilde kullanılan katalizörler çoğunlukla nikel, kobalt ve demir tipi katalizörlerdir.

### b-) İlimli Hidrogenasyon Katalizörleri

Bu katalizörler, şiddetli hidrogenasyon katalizörleri kadar hızlı bir şekilde hidrogenasyonu etkilerler fakat hidrogenasyonu sadece bir kademe götürebilirler. Diğer bir

deyimle hidrogenasyonu hidrokarbon kademesine kadar götüremezler. Bu katalizörler promoter olarak çoğunlukla bakır, çinko oksit, krom oksit ve mangan oksit içerirler. Ayrıca platin, palladyum veya bunların oksitleri gibi soy metal katalizörleri de bu sınıfa girerler.

c-) Hidrogenasyondan Başka Özellikleri Olan Katalizörler

Çoğunlukla ılımlı hidrogenasyon katalizörü tipindedirler. Moleküler yapıda çok az veya hiçbir değişme yapmaksızın çeşitli hidroksi bileşiklerini hidrokarbonlara dönüştürürler.

d-) Sülfür Katalizörler

Molibden sülfür ve özellikle tungsten di sülfür, 200 atm. civarındaki basınçlarda hidrogenasyon için aktif katalizörlerdir.

### 1.3. Hidrogenasyonda Kullanılan Nikel Katalizörler

Hidrogenasyon katalizörleri nadir olarak metalik nikelten hazırlanırlar<sup>9</sup>. Genellikle nikel oksit, nikel hidroksit, nikel karbonat, nikel formiyat ve Ni-Al alaşımının sonuçta nikel indirgenmesiyle hazırlanırlar.

Bugüne kadar yağ sertleştirilmesinde en yaygın kullanılan katalizör nikel olmuştur. Nikel katalizörler kullanıldıkları prosese bağımlı olarak çeşitli tiplerde bulunurlar. Özellikle yağların karıştırıldığı veya çalkalandığı durumlarda katalizörler oldukça ufak tanecikler halinde bulunabilirler. Kil, kiselgur, odun kömürü veya sünger taşı gibi inert bir madde üzerine oturtulmuş da olabilirler. Bu durumda katalizör yüzeyi arttırılmış olur ve yağdan, katalitik kütlelenin süzülmesiyle



ayırma sağlanır.

Nikel katalizörler 5 metoda göre hazırlanırlar:

- a-) Bir taşıyıcı (genellikle kieselgur) üzerine oturtulmuş nikel karbonatın indirgenmesi ile (370-540°C),
- b-) Nikel formiyatın bozunması ile (190-246°C),
- c-) Nikel-Aluminyum alaşımının (% 50 Ni) aluminyumunun NaOH ile çözünmesi vasıtasıyla (Raney Nikel),
- d-) Nikel talaşının aktifleştirilmesi ile,
- e-) Nikel karbonatın yağ içinde, yüksek temperatürde (230-240°C) hidrojen ile indirgenmesiyle.

Yemeklik yağlarda Gur-nikel ya da nikel formiyat kullanılır. Nikel formiyat hazırlanması kolay olduğu hatta piyasada hazır olarak bulunduğu için, küçük kapasiteli fabrikalarda kullanılır. Sakıncalı olan yöntü aktivitesinin değiştirilmesinin güç olmasıdır. Gur-nikel yapılması ise daha pahalı cihaz ister. Nikeli geri kazanmak gerekir. Bu sebeple büyük kapasiteli fabrikalarda kullanılır.

Kuru indirgenmiş katalizörler için başlangıç materyali olarak nikel sülfat ucuz bir nikel tuzu olarak uygundur. Ancak sülfatların fazlası için uzun bir yıkama işlemi gerektiğinden nikel nitrat tercih edilir. Nikel nitrat metal üzerine direkt nitrat asidi ilavesi ile ya da nikel sülfat çözeltisinin nitrat asidi ile muamelesinden elde edilir.

Nikel sülfat ve nikel nitrattan aktif katalizörün cöktürülmesi için iki metod vardır;

Metod 1 :  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  destile suda çözülür ve çözelti kaynatılır. Bu çözeltiye kieselgur katılır. Ayrıca soğuk destile su içerisinde  $\text{NaHCO}_3$ 'ün çözülmesiyle hazırlanan çözelti,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  çözeltisi içerisinde 1-1,5 saat içerisinde ilave edilir ve kaynatılır. Kieselgur ilave edilerek 0,5-1

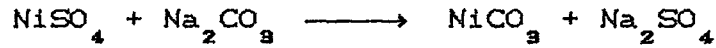
saat daha kaynatılır. Çöktürülmüş katalizör süzülür, destile suda süspande edilir. Kısa süre kaynatılır ve tekrar süzülür. Son işlem birkaç kez tekrar edilir. Filtrasyondan elde edilen katalizör kurutulup, desintegratörde toz haline getirilir. Bu katalizör 8 saatte 500 - 525°C'de indirgenir. Nikel içeriği % 24'dür.

Metod 2 : Nikele ekivalent  $Ni(NO_3)_2$ , destile suda çözülür ve kiselgur katılır. NaOH ve alüminyum tozu karıştırılır.  $NaHCO_3$  destile su içine ilave edilir. Bu çözelti 1 saat içerisinde  $Ni(NO_3)_2$  çözeltisine katılır, kaynatılır. Oluşan çökelti süzülür, su ile yıkanır ve tekrar süzülür. Tekrar süspande edilerek süzülür ve kurutulur. 555°C'de indirgenir. Nikel içeriği % 22'dir.

Bu çalışmada kullanılan aktifliğini kaybetmiş katalizör Gur-nikel olduğundan hazırlanmasından kısaca söz edeceğiz.

### 1.3.1. Gur-Nikel Katalizörünün Hazırlanması

Nikel sülfat soda ile muamele edilerek nikel karbonat çöktürülür<sup>10</sup>.



Kiselgur ile karıştırılır. Filtrepreslerden süzülür, yıkanır, kurutulur ve 370-450-540°C'lerde indirgenir. Katalizör, yağ içinde saklanır. Katalizörün aktivitesini değiştirmek için üretim şartlarını değiştirmek gerekir. Örneğin, çöktürme, öğütme ve özellikle indirgeme temperaturu gibi. Düşük sıcaklıkta indirgenirse yüksek aktiviteli, yüksek sıcaklıkta indirgenirse daha düşük aktiviteli katalizör elde edilir. Katalizörde nikel miktarı % 25 kadardır. Fakat ihtiyaca göre % 5-30 arasında değişebilir.

#### 1.4. Katalizörün Dayanıklılığı ve Yeniden Aktifleştirilmesi

Bir maddenin son derece az bir miktarı, katalizörün aktifliğini azalttığı veya katalizörü zehirlediği için, katalizörün mümkün olduğu kadar kimyasal bakımdan saf olarak hazırlanması gerekmektedir. Yabancı bir maddenin bulunması halinde katalizörün aktifliği ya hiç yoktur ya da son derece azdır. Bu güçlüğün çözümü, katalizörü zehirleyen veya onun aktifliğini arttıran maddelerin bir sınıf olarak belirlenmesi ile mümkündür. Katalizör zehirleri çoğunlukla, katalizör ile kimyasal birleşmeye giren veya uçuculukları sebebiyle katalizörlerin aktif merkezleri üzerinde yoğunlaşmış onları görev yapamaz duruma getiren maddelerdir. Halojenler, kükürt, arsenik, civa, kurşun gibi düşük erime noktasına sahip bir kısım metaller çoğunlukla karşılaşılan zehirlerdir.

Promotörler veya katalitik aktiviteyi arttıran maddeler tamamen sağlam yapıları maddeler olup, katalizörün kendisi ile fiziksel birleşmeye girerler. Çoğunlukla bu gibi maddelerin kendileri aynı veya benzer tipte reaksiyonlar için katalitik etkiye sahiptirler.

Bir katalizör aktifliğinin süresi oldukça belirsizdir. Bunun sebebi, aktivitenin sadece katalizörle temas eden maddenin yapısına bağlı olmayıp, kataliz görevinin yapılmasından sorumlu olan aktif merkez alanlarının dayanıklılık ve devamlılığına bağlı olmasıdır.

Bazı hallerde, aktivitesini yitiren bir katalizörü yeniden aktifleştirmek mümkündür. Bu husus özellikle aktivitenin bazı maddelerin absorblanması ile kaybolduğu durumlar için doğrudur. Katalizör üzerinden bir süre hidrojen geçirilmesi reaktivasyon için yeterli olabilir. Bazı durumlarda ise az miktarda oksijenin katalizör üzerinden geçirilmesi de aynı sonucu verebilir. Bu durumda

absorblanmış madde yanarak ortamdan uzaklaştırılmış olur.

Katalizörün ömrü endüstriyel proseslerde bir aydan bir yıla veya daha fazla uzatılabilir. Bu süre sonunda ya katalizör yenisi ile değiştirilir veya reaktive edilir. Fakat oldukça yaygınlaşmış uygulama katalizör üzerindeki çökelmelerin, zehirlerin veya absorblanmış diğer maddelerin periyodik olarak uzaklaştırılması ile katalizörün gençleştirilmesi şeklindedir.

#### 1.5. Kullanılmış Katalizörden Nikelin Geri Kazanılması<sup>11</sup>

Triaçilgliserollerin ve kısmi yağların hidrogenasyonu bunların doymamış yağ asidlerinin çifte bağlarına hidrojen katılması şeklindedir. Hidrogenasyon reaksiyonlarında genellikle metalik nikel katalizör kullanılır.

Yağların hidrogenasyon endüstrisinde kullanımdan çıkarılacak katalizörlerin bileşimi, nikel için kullanılan taşıyıcının miktarına ve hidrojene edilmiş yağlardan katalizörün ayrılabilmesi için gerekli olan süzme işlemi kolaylığına büyük ölçüde bağlıdır. Kullanılmış nikel katalizörün ana bileşeni olan çözünmeyen yağ ve asidler en fazla % 94 civarına çıkmaktadır. Metalik nikel miktarı ise % 3,5-18,1 oranında değişir<sup>12, 13</sup>. Atık katalizör içerisindeki silis, demir ve alüminyum gibi metalik safsızlıklar, fosfor ve sülfür gibi katalizör zehirleri uzaklaştırılır. Ancak, bu ağır metal atıklarının biriktirilmesinin yarattığı çevresel tehlike ve önemli miktardaki nikel kaybı ile önemli sorunlar söz konusudur.

Birkaç bilimsel çalışmada nikelin kullanılmış katalizörden ayrılması için organik ya da anorganik asidlerle kullanılmış katalizörü muamele etmişlerdir. Kullanılan organik asidler formik asid<sup>13, 14</sup> ve asetik asid-

dir<sup>13, 14</sup>. Kullanılan anorganik asidler hidroklorik asid<sup>12, 13, 14, 15</sup>, nitrat asidi<sup>12, 13, 14, 16, 17</sup>, sülfat asidi<sup>12, 13, 14, 18, 19</sup> ve bunların nitrat asidi<sup>12, 20</sup> veya sülfat asidi<sup>17, 18</sup> ile karışımlarıdır. Bunlar teknoekonomik açıdan endüstri için fazla çekici prosesler değildir. Organik asidlerle nikelin geri kazanımında elde edilen sonuçlar optimal değildir. Aşırı korozyon, safsızlıklar, kullanım problemleri sebebiyle anorganik asitlerin konsantre çözeltileri yerine seyreltik anorganik asid çözeltileriyle daha uzun süre, daha çok adımda ve madde aşırısı ile çalışmak daha uygundur.

## 2. Liçing (Çözeltiye Alma) İşlemi<sup>21</sup>

Sıvı katı ekstraksiyonu endüstriyel kullanımda yaygın kütle transfer proseslerinden biridir. Sıvı katı ekstraksiyonu ya kimyasal reaksiyonla çözünebilir bir şeklin oluşumu ya da basit çözelti ile katı madde içinde bir veya daha çok komponentin çözünmesi olarak göz önüne alınabilir.

Günümüzde, sıvı katı ekstraksiyon tekniklerinin en büyük ölçüde kullanımı ekstraktif metalurjide, bitkisel yağlar ve şeker endüstrisinde dir.

Liçing, bir sıvı ve bir katının (genellikle bir cevher) temas ettirilerek sıvının katı içindeki bir veya daha fazla maddeyle reaksiyona girerek onu çözünür hale getirmesidir. Diğer ekstraksiyon yöntemleri de şunlardır;

Kimyasal ekstraksiyon; liçinge benzerdir. Fakat cevherlerden başka katılardan maddeleri uzaklaştırmak için uygulanır. Alkali varlığında hayvan kemiklerinden jelatinin geri kazanılması tipik bir örnektir.

Yıkama ile ekstraksiyon; Katının hücre duvarlarının

kırılması için uygulanır. Böylece değerli ürünlerin katı maddeden yıkanarak alınması sağlanır. Şeker kamışından şekerin geri kazanılması temel bir örnektir.

Difüzyon ile ekstraksiyon; Çözünen ürün hücre duvarlarında herhangi bir parçalanma olmaksızın difüzlenir ve katı yıkanarak alınır. Şeker pancarından şekerin ekstraksiyonu bu sistem için iyi bir örnektir.

### 2.1. Ekstraksiyon Hızı

Sıvı katı sistemlerde ekstraksiyon hızı bir dizi bağımsız değişkene bağlıdır. Bunlar; sıcaklık, çözücü konsantrasyonu, tane boyutu, gözeneklilik ve gözenek boyutu dağılımı ve karıştırma hızıdır. Genelde ekstraksiyon, sıcaklık-taki artışla artar. Herhangi bir özel sistem için kullanılabilen maksimum sıcaklık, çözücünün kaynama noktası, ürünün veya çözücünün bozunmasına bağlı olarak veya sistemin ekonomisine göre belirlenir. Kimyasal bir reaksiyona bağlı olan proseslerin verimi (cevherlerin liçingi örneğinde olduğu gibi) sıcaklıktaki artışla büyük oranda artar. Bununla birlikte birçok sıvı katı ekstraksiyon prosesi difüzyon adımları ile kontrol edilir ve bu sistemlerde belirgin bir iyileştirme mümkün değildir.

Çözücü konsantrasyonu kimyasal bir reaksiyonun rol oynadığı sulu çözeltiler durumunda önemli bir faktördür. Tohumlardan yağ ekstraksiyonunda çözücünün gücü ve miktarı çok önemli değildir. Ekstraksiyon hızı tohumdan yağın difüzyonu ile sınırlandırılır.

Tane boyutu her durumda önemlidir. Çünkü bu, gerek kimyasal reaksiyonlar gerekse difüzyon için elverişli olan toplam yüzey alanının doğrudan bir fonksiyonudur. Tane boyutunun belki de en fazla önemli olduğu yer hücre yapılı maddelerin ekstraksiyonudur. Zira burada tane boyutundaki

azalma aynı zamanda yırtılan hücrelerin sayısında da bir artışa yol açar. (Ekstraksiyon aracı olan çözücü katı maddenin hücre duvarları arasında tutulur.)

Tane boyutu cevherlerde daha az bir öneme sahiptir. Gözeneklilik ve gözenek boyutu dağılımı daha büyük bir önem taşır. Bazı karakteristik liçing süreleri aşağıdaki gibidir:

| <u>Teknik</u>                  | <u>Katı madde</u> | <u>Boyut</u> | <u>Zaman</u> |
|--------------------------------|-------------------|--------------|--------------|
| Liçing (Karıştırma yapılmadan) | Bakır Cevheri     | 152,4 mm     | 3-4 yıl      |
| Liçing (Karıştırma yapılmadan) | Bakır Cevheri     | 6,35 mm      | 5 gün        |
| Liçing (Karıştırma yapılarak)  | Bakır Cevheri     | 0,84 mm      | 4-8 saat     |
| Liçing (Karıştırma yapılarak)  | Fosfat Kayası     | 0,35 mm      | 1-5 saat     |

Cevherlerde gözeneklilik ve gözenek boyutu dağılımı ekstraksiyon hızını büyük ölçüde etkiler. Çünkü liçing çözeltisi gözeneklerin içerisine ve dışına doğru akmalı veya difüzlennmelidir. Çoğu durumda çözünmüş olan maddenin hareketi, gözenekler içerisinden tanecik yüzeyine difüzyonladır. Bu noktada tane boyutunun ikinci dereceden etkisini de belirtmek gerekir.

Tane boyutundaki azalma cevherin iç kısmındaki çözme noktasından tanecik yüzeyine doğru çözünmüş bir madde moleküllerinin ortalama geçiş süresindeki azalma ile sonuçlanır.

Karıştırma işleminin yapılmadığı sistemlerde, çözünmüş madde molekülleri sadece tanecik yüzeyine değil aynı zamanda toplama noktasına taşınabilmek için ana akıma da difüzlennmelidir. Karıştırmanın yapılmadığı durumda

taneciğın dıř yűzeyindeki sınır tabakası iç kısmındaki özűnműř madde tarafından katedileninkinden çok bűyűk bir kalınlık (mesafe) gűsterebilir. Karıřtırma iřlemi sınır tabakasının direncini azaltmakta ve verimlilięi sınırlayıcı olan daęılımdaki herhangi bir deęiřimi dűzenlemektedir.





## II. MATERYAL VE METOD

### 1. Kullanılan Maddeler

Çalışmamızda Almanya Ruffert firması tarafından üretilen, İzmir Turyağ Margarin fabrikasında kullanılan, aktifliğini kaybetmiş, içerisinde % 10 nikel ihtiva eden kullanılmış Gur-nikel katalizör kullanıldı.

Yoğunluğu  $1,84 \text{ g/cm}^3$  olan % 98 saflıkta sülfat asidi ve yoğunluğu  $1,40 \text{ g/cm}^3$  olan % 65 saflıkta nitrat asidi kullanılarak çalışıldı. Yağın ekstraksiyonu için yoğunluğu  $0,78 \text{ g/cm}^3$  olan % 99 saflıkta isopropil alkol (2-propanol) kullanıldı. Denemelerde ve analizlerde kullanılan tüm kimyasal maddeler Merck firması ürünüdür.

### 2. Kullanılan Metodlar ve Analizler

Bu çalışmada 3 boyunlu 500 ml'lik cam reaktör sistemi kullanıldı. Karıştırma 300 devir/dk.lık bir hızla mekanik bir karıştırıcı ile, ısıtma kontrolü ise kontakt termometre kullanılarak sağlandı.

Reaksiyon üzerine hava geçirmenin hızlandırıcı etkisi nedeniyle tüm denemelerde reaksiyon ortamından hava geçirilerek çalışıldı <sup>22</sup>. Kullanılmış katalizör içerisindeki metalik nikelin çözeltiliye alınması için çeşitli konsantrasyonlarda sülfat asidi, nitrat asidi çözeltileri ile bu iki asidin çeşitli hacim oranlarında karışımları kullanıldı. Reaksiyonların ilerleyişleri belirli zaman aralıklarında alınan örneklerde nikel tayini yapılmak suretiyle izlendi. Nikel tayinleri Eriochromschwarz T indikatörü kullanılarak geri titrasyon şeklinde kompleksometrik yöntemle yapıldı <sup>23</sup>.

Kullanılmış Gur-nikel katalizör uygulanan işlemler şunlardır:

Bütün denemeler için kullanılmış Gur-nikel katalizör  $105 \pm 1$  °C'de 2 saat kurutulup homojen bir şekilde öğütüldükten sonra kullanıldı. Katalizörün yağ içeriği tayini 30 gram kullanılmış katalizör kaynama noktası  $81,8-82,8$  °C olan isopropil alkol (2-propanol) ile sokslet aparatında 3 saat süre ile geri soğutucu altında kaynatılarak yapıldı. Katalizörün % 27,5 yağ ihtiva ettiği tespit edildi. Kullanılmış katalizörün demir içeriği sülfosalisilik asid indikatörlüğünde kompleksometrik yöntemle arandı<sup>24</sup>. Katalizörde demir bulunmadığı tespit edildi.

Kullanılmış katalizörün nikel içeriği ise şu şekilde tayin edildi:

1 gram kullanılmış Gur-nikel katalizör teflon krozede 5 ml HF + 10 ml HClO<sub>4</sub> karışımı ilavesi ile kum banyosu üzerinde ısıtılarak çözündürüldü. Kuruluğa kadar buharlaştırılıp kalıntı seyreltik HCl ile alındı. Destile su ile 250 ml'ye seyreltilerek nikel tayini yapıldı. Kullanılmış katalizör içerisinde % 10 nikel olduğu tespit edildi.

### 3. Kullanılmış Gur-Nikel Katalizörden Nikelin Geri Kazanımı

Kullanılmış katalizör 1-3 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve HNO<sub>3</sub> ile bu iki asidin değişik hacim oranlarında (1/3, 1/1, 3/1) karışımları ile 40°C ve 80°C sıcaklıklarda, 1 saatten 3 saate kadar değişen sürelerde, Ni/H<sup>+</sup> mol oranı 1/6'dan 1/9'a değiştirilerek muamele edildi. Daha sonra vakumda mavi band süzgeç kağıdından (No:589) süzüldü. Bakiye yaklaşık 50°C sıcaklıkta 20 ml destile su ile 2 defa yıkandı. Yıkama suları süzüntülerle birleştirildi. Süzüntülerde nikel tayini yapıldı.

### III. BULGULAR

Yapılan denemelerde  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  ve bu iki asidin karışımı kullanılarak, nikel, kullanılmış katalizör içerisinde geri kazanılmaya çalışılmıştır.  $40^\circ C$  ve  $80^\circ C$  sıcaklıklarda, reaksiyon süresi 3 saat alınarak çalışılmıştır.  $Ni/H^+$  mol oranı  $1/6$ ,  $1/7$ ,  $1/8$ ,  $1/9$  olacak şekilde karıştırılarak reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Bu iki asidin tek başına kullanılması sonucunda, yalnız  $H_2SO_4$  ile çalışıldığında nikelin geri kazanımı en yüksek  $58,8$   $mgNi/gkatal.$  şeklindedir. Yalnız  $HNO_3$  kullanıldığında ise bu değer en yüksek  $67,3$   $mgNi/gkatal.$  şeklindedir. Bu değerler her iki asid içinde  $3N$  konsantrasyonunda asid çözeltileri,  $80^\circ C$  sıcaklıkta ve  $Ni/H^+$  mol oranı  $1/9$  olarak kullanıldığında elde edilmiştir (Tablo 2-Tablo 4).

Asidlerin tek başına kullanıldığı denemelerin tümünde her iki asid için çözeltili konsantrasyonları  $1$ ,  $2$  ve  $3$   $N$  olacak şekilde ayarlanmış,  $Ni/H^+$  mol oranı  $1/6$ 'dan  $1/9$ 'a kadar değiştirilerek çalışılmıştır. Denemelerin tümünde  $12,5$  gram kullanılmış Gur-Nikel katalizör alınarak,  $Ni/H^+$  mol oranı  $1/6$ ,  $1/7$ ,  $1/8$  ve  $1/9$  olacak şekilde çeşitli konsantrasyonlarda asid çözeltisi miktarları kullanılmıştır.  $40^\circ C$  ve  $80^\circ C$  sıcaklıklarda yapılan denemelerin sonuçları Tablo 1, 2, 3 ve 4'de ayrıntılı olarak verilmiştir.

Sıcaklık,  $Ni/H^+$  mol oranı, reaksiyon süresi ve asid çözeltisi konsantrasyonu gibi parametrelere bağlı inceleme yapıldığında en etkili olanının asid çözeltisi konsantrasyonundaki değişim olduğu gözlenmiştir. Buna bağlı olarak asid çözeltisinin konsantrasyonu ile geri kazanılan nikel miktarı arasındaki değişim şekillerle gösterilmiştir.

Deneme 1:  $12,5$  g kullanılmış katalizör üzerine  $Ni/H^+$  mol oranı  $1/6$  olacak şekilde  $252$  ml  $1N$   $H_2SO_4$  çözeltisi

reaktöre yüklendi. Reaksiyon 40°C ve 80°C sıcaklıkta iki kere yapıldı. Reaksiyona 3 saat devam edildi. 3'üncü saat sonunda çözülmüş nikel miktarı 40°C sıcaklıkta yapılan reaksiyonda 41,5 mgNi/gkatal., 80°C sıcaklıkta yapılan reaksiyonda 42,4 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

Deneme 2: 12,5 g. kullanılmış katalizör üzerine Ni/H<sup>+</sup> mol oranı 1/7 olacak şekilde 294 ml. 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi reaktöre yüklendi. Reaksiyon 40°C ve 80°C sıcaklıklarda iki kere yapıldı. Reaksiyona 3 saat devam edildi. 3'üncü saat sonunda çözülmüş nikel miktarı 40°C sıcaklıkta yapılan reaksiyonda 43,4 mgNi/gkatal., 80°C sıcaklıkta yapılan reaksiyonda 43,9 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

Deneme 3: 12,5 g. kullanılmış katalizör üzerine Ni/H<sup>+</sup> mol oranı 1/8 olacak şekilde 336 ml. 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi reaktöre yüklendi. Reaksiyon 40°C ve 80°C sıcaklıklarda iki kere yapıldı. Reaksiyona 3 saat devam edildi. 3'üncü saat sonunda çözülmüş nikel miktarı 40°C sıcaklıkta yapılan reaksiyonda 43,9 mgNi/gkatal., 80°C sıcaklıkta yapılan reaksiyonda 45,1 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

Deneme 4: 12,5 g. kullanılmış katalizör üzerine Ni/H<sup>+</sup> mol oranı 1/9 olacak şekilde 378 ml. 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi reaktöre yüklendi. Reaksiyon 40°C ve 80°C sıcaklıklarda iki kere yapıldı. Reaksiyona 3 saat devam edildi. 3'üncü saat sonunda çözülmüş nikel miktarı 40°C sıcaklıkta yapılan reaksiyonda 44,3 mgNi/gkatal., 80°C sıcaklıkta yapılan reaksiyonda 46,3 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

Deneme 5: 12,5 g. kullanılmış katalizör üzerine Ni/H<sup>+</sup> mol oranı 1/6 olacak şekilde 126 ml. 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi reaktöre yüklendi. Reaksiyon 40°C ve 80°C sıcaklıklarda iki

kere yapıldı. Reaksiyona 3 saat devam edildi. 3'üncü saat sonunda çözülmüş nikel miktarı 40°C sıcaklıkta yapılan reaksiyonda 50,8 mgNi/gkatal., 80°C sıcaklıkta yapılan reaksiyonda 53,5 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

**Deneme 6:** 12,5 g. kullanılmış katalizör üzerine Ni/H<sup>+</sup> mol oranı 1/7 olacak şekilde 147 ml. 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi reaktöre yüklendi. Reaksiyon 40°C ve 80°C sıcaklıklarda iki kere yapıldı. Reaksiyona 3 saat devam edildi. 3'üncü saat sonunda çözülmüş nikel miktarı 40°C sıcaklıkta yapılan reaksiyonda 51,2 mgNi/gkatal., 80°C sıcaklıkta yapılan reaksiyonda 54,6 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

**Deneme 7:** 12,5 g. kullanılmış katalizör üzerine Ni/H<sup>+</sup> mol oranı 1/8 olacak şekilde 168 ml. 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi reaktöre yüklendi. Reaksiyon 40°C ve 80°C sıcaklıklarda iki kere yapıldı. Reaksiyona 3 saat devam edildi. 3'üncü saat sonunda çözülmüş nikel miktarı 40°C sıcaklıkta yapılan reaksiyonda 52,5 mgNi/gkatal., 80°C sıcaklıkta yapılan reaksiyonda 55,9 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

**Deneme 8:** 12,5 g. kullanılmış katalizör üzerine Ni/H<sup>+</sup> mol oranı 1/9 olacak şekilde 189 ml. 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi reaktöre yüklendi. Reaksiyon 40°C ve 80°C sıcaklıklarda iki kere yapıldı. Reaksiyona 3 saat devam edildi. 3'üncü saat sonunda çözülmüş nikel miktarı 40°C sıcaklıkta yapılan reaksiyonda 53,1 mgNi/gkatal., 80°C sıcaklıkta yapılan reaksiyonda 56,7 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

**Deneme 9:** 12,5 g. kullanılmış katalizör üzerine Ni/H<sup>+</sup> mol oranı 1/6 olacak şekilde 84 ml. 3N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi reaktöre yüklendi. Reaksiyon 40°C ve 80°C sıcaklıklarda iki kere yapıldı. Reaksiyona 3 saat devam edildi. 3'üncü saat

sonunda çözülmüş nikel miktarı 40°C sıcaklıkta yapılan reaksiyonda 51,5 mgNi/gkatal., 80°C sıcaklıkta yapılan reaksiyonda 56,4 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

**Deneme 10:** 12,5 g. kullanılmış katalizör üzerine Ni/H<sup>+</sup> mol oranı 1/7 olacak şekilde 98 ml. 3N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi reaktöre yüklendi. Reaksiyon 40°C ve 80°C sıcaklıklarda iki kere yapıldı. Reaksiyona 3 saat devam edildi. 3'üncü saat sonunda çözülmüş nikel miktarı 40°C sıcaklıkta yapılan reaksiyonda 52,4 mgNi/gkatal., 80°C sıcaklıkta yapılan reaksiyonda 56,8 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

**Deneme 11:** 12,5 g. kullanılmış katalizör üzerine Ni/H<sup>+</sup> mol oranı 1/8 olacak şekilde 112 ml. 3N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi reaktöre yüklendi. Reaksiyon 40°C ve 80°C sıcaklıklarda iki kere yapıldı. Reaksiyona 3 saat devam edildi. 3'üncü saat sonunda çözülmüş nikel miktarı 40°C sıcaklıkta yapılan reaksiyonda 53,3 mgNi/gkatal., 80°C sıcaklıkta yapılan reaksiyonda 57,4 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

**Deneme 12:** 12,5 g. kullanılmış katalizör üzerine Ni/H<sup>+</sup> mol oranı 1/9 olacak şekilde 126 ml. 3N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi reaktöre yüklendi. Reaksiyon 40°C ve 80°C sıcaklıklarda iki kere yapıldı. Reaksiyona 3 saat devam edildi. 3'üncü saat sonunda çözülmüş nikel miktarı 40°C sıcaklıkta yapılan reaksiyonda 53,8 mgNi/gkatal., 80°C sıcaklıkta yapılan reaksiyonda 58,8 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

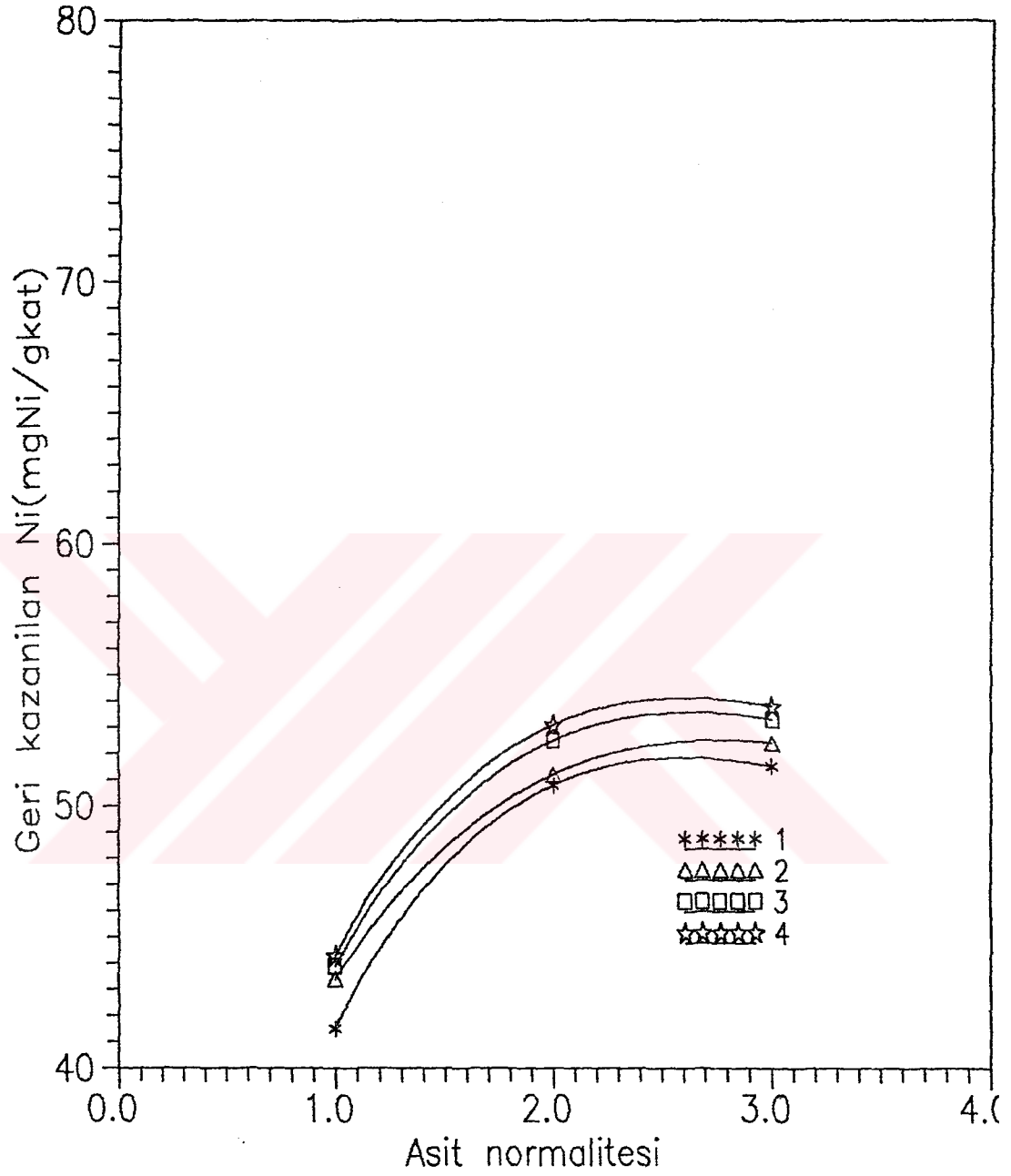
Yukarıdaki denemelerde elde edilen sonuçlar ayrıntılı olarak Tablo 1 ve Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 1.  $H_2SO_4$  ile  $40^\circ C$  sıcaklıkta kullanılmış katalizörden nikelin (mg Ni/g katal.) geri kazanımı.

| <u>Asid kons.</u> | <u>Zaman (Saat)</u> | <u>Ni/H<sup>+</sup> mol oranı</u> |            |            |            |
|-------------------|---------------------|-----------------------------------|------------|------------|------------|
|                   |                     | <u>1/6</u>                        | <u>1/7</u> | <u>1/8</u> | <u>1/9</u> |
| 1 N               | 1                   | 38,9                              | 39,4       | 40,3       | 41,2       |
|                   | 2                   | 39,7                              | 41,1       | 41,9       | 42,6       |
|                   | 3                   | 41,5                              | 43,4       | 43,9       | 44,3       |
| 2 N               | 1                   | 47,5                              | 48,6       | 49,1       | 50,3       |
|                   | 2                   | 49,4                              | 50,7       | 51,3       | 51,8       |
|                   | 3                   | 50,8                              | 51,2       | 52,5       | 53,1       |
| 3 N               | 1                   | 48,1                              | 48,8       | 49,7       | 51,1       |
|                   | 2                   | 50,2                              | 51,2       | 51,9       | 52,7       |
|                   | 3                   | 51,5                              | 52,4       | 53,3       | 53,8       |

Tablo 2.  $H_2SO_4$  ile  $80^\circ C$  sıcaklıkta kullanılmış katalizörden nikelin (mg Ni/g katal.) geri kazanımı.

| <u>Asid kons.</u> | <u>Zaman (Saat)</u> | <u>Ni/H<sup>+</sup> mol oranı</u> |            |            |            |
|-------------------|---------------------|-----------------------------------|------------|------------|------------|
|                   |                     | <u>1/6</u>                        | <u>1/7</u> | <u>1/8</u> | <u>1/9</u> |
| 1 N               | 1                   | 39,3                              | 40,4       | 40,9       | 41,5       |
|                   | 2                   | 40,2                              | 41,7       | 42,5       | 43,2       |
|                   | 3                   | 42,4                              | 43,9       | 45,1       | 46,3       |
| 2 N               | 1                   | 48,9                              | 50,1       | 51,6       | 52,3       |
|                   | 2                   | 51,3                              | 52,7       | 53,8       | 55,2       |
|                   | 3                   | 53,5                              | 54,6       | 55,9       | 56,7       |
| 3 N               | 1                   | 51,5                              | 52,6       | 53,7       | 55,6       |
|                   | 2                   | 54,2                              | 54,9       | 55,8       | 57,3       |
|                   | 3                   | 56,4                              | 56,8       | 57,4       | 58,8       |



Sekil 1. Asit konsantrasyonuna bağı olarak nikel geri kazanımının değışimi. Reaksiyon süresi : 3 saat, Reaksiyon sıcaklığı : 40°C.

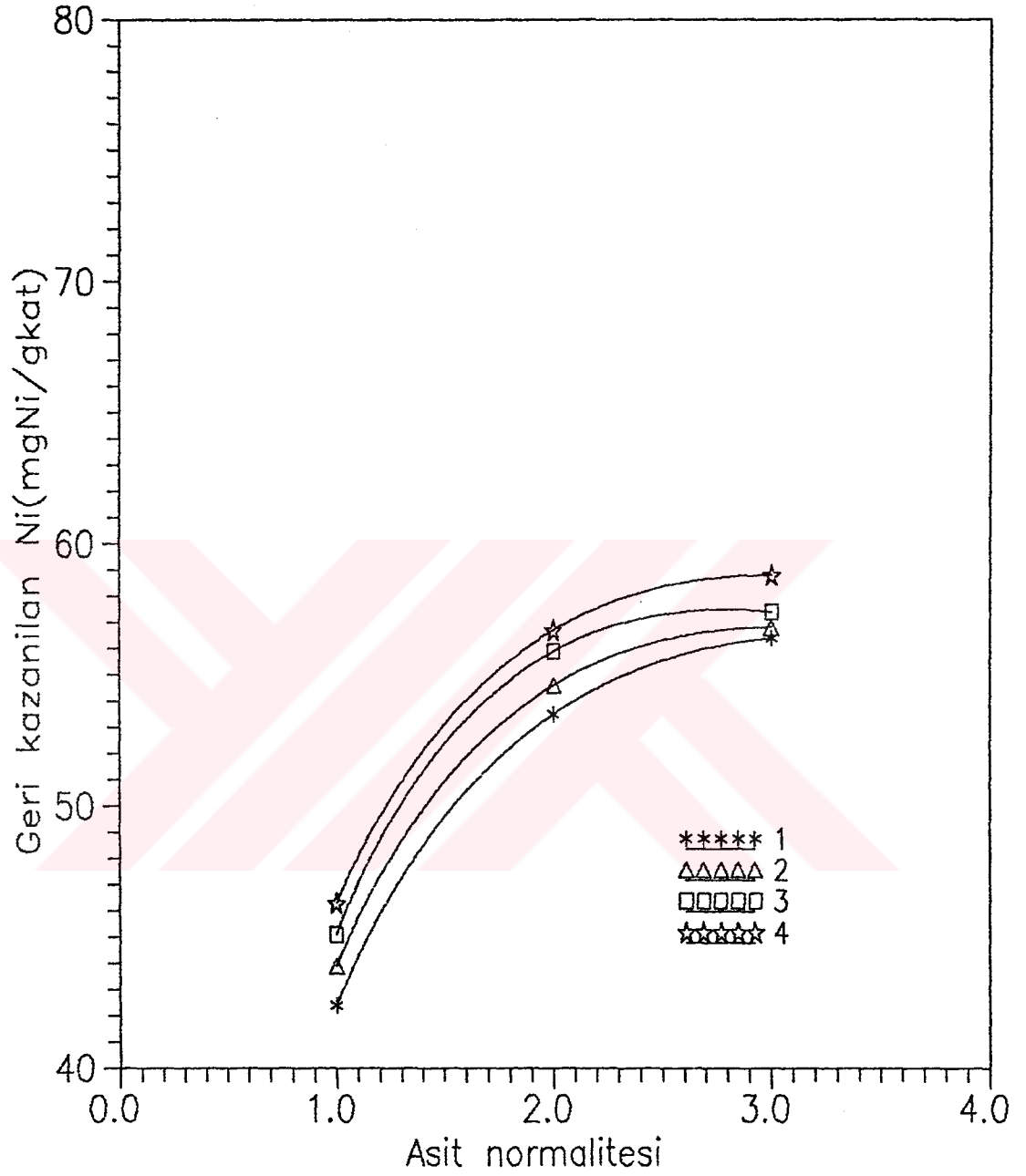
$$1 = \text{Ni}/\text{H}^+ = 1/6$$

$$2 = \text{Ni}/\text{H}^+ = 1/7$$

$$3 = \text{Ni}/\text{H}^+ = 1/8$$

$$4 = \text{Ni}/\text{H}^+ = 1/9$$





Sekil 2. Asit konsantrasyonuna bağı olarak nikel geri kazanımının değişimi. Reaksiyon süresi : 3 saat, Reaksiyon sıcaklığı : 80°C.

$$1 = \text{Ni}/\text{H}^+ = 1/6$$

$$2 = \text{Ni}/\text{H}^+ = 1/7$$

$$3 = \text{Ni}/\text{H}^+ = 1/8$$

$$4 = \text{Ni}/\text{H}^+ = 1/9$$

**Deneme 13:** 12,5 g. kullanılmış katalizör üzerine  $\text{Ni}/\text{H}^+$  mol oranı 1/6 olacak şekilde 126 ml. 1N  $\text{HNO}_3$  çözeltisi reaktöre yüklendi. Reaksiyon  $40^\circ\text{C}$  ve  $80^\circ\text{C}$  sıcaklıklarda iki kere yapıldı. Reaksiyona 3 saat devam edildi. 3'üncü saat sonunda çözülmüş nikel miktarı  $40^\circ\text{C}$  sıcaklıkta yapılan reaksiyonda 49,7 mgNi/gkatal.,  $80^\circ\text{C}$  sıcaklıkta yapılan reaksiyonda 51,7 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

**Deneme 14:** 12,5 g. kullanılmış katalizör üzerine  $\text{Ni}/\text{H}^+$  mol oranı 1/7 olacak şekilde 147 ml. 1N  $\text{HNO}_3$  çözeltisi reaktöre yüklendi. Reaksiyon  $40^\circ\text{C}$  ve  $80^\circ\text{C}$  sıcaklıklarda iki kere yapıldı. Reaksiyona 3 saat devam edildi. 3'üncü saat sonunda çözülmüş nikel miktarı  $40^\circ\text{C}$  sıcaklıkta yapılan reaksiyonda 50,1 mgNi/gkatal.,  $80^\circ\text{C}$  sıcaklıkta yapılan reaksiyonda 52,9 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

**Deneme 15:** 12,5 g kullanılmış katalizör üzerine  $\text{Ni}/\text{H}^+$  mol oranı 1/8 olacak şekilde 168 ml. 1N  $\text{HNO}_3$  çözeltisi reaktöre yüklendi. Reaksiyon  $40^\circ\text{C}$  ve  $80^\circ\text{C}$  sıcaklıklarda iki kere yapıldı. Reaksiyona 3 saat devam edildi. 3'üncü saat sonunda çözülmüş nikel miktarı  $40^\circ\text{C}$  sıcaklıkta yapılan reaksiyonda 51,6 mgNi/gkatal.,  $80^\circ\text{C}$  sıcaklıkta yapılan reaksiyonda 54,9 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

**Deneme 16:** 12,5 g. kullanılmış katalizör üzerine  $\text{Ni}/\text{H}^+$  mol oranı 1/9 olacak şekilde 189 ml. 1N  $\text{HNO}_3$  çözeltisi reaktöre yüklendi. Reaksiyon  $40^\circ\text{C}$  ve  $80^\circ\text{C}$  sıcaklıklarda iki kere yapıldı. Reaksiyona 3 saat devam edildi. 3'üncü saat sonunda çözülmüş nikel miktarı  $40^\circ\text{C}$  sıcaklıkta yapılan reaksiyonda 52,1 mgNi/gkatal.,  $80^\circ\text{C}$  sıcaklıkta yapılan reaksiyonda 56,2 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

**Deneme 17:** 12,5 g. kullanılmış katalizör üzerine  $\text{Ni}/\text{H}^+$  mol oranı 1/6 olacak şekilde 63 ml. 2N  $\text{HNO}_3$  çözeltisi reaktöre yüklendi. Reaksiyon  $40^\circ\text{C}$  ve  $80^\circ\text{C}$  sıcaklıklarda iki kere yapıldı. Reaksiyona 3 saat devam edildi. 3'üncü saat sonunda çözülmüş nikel miktarı  $40^\circ\text{C}$  sıcaklıkta yapılan

reaksiyonda 57,1 mgNi/gkatal., 80°C sıcaklıkta yapılan reaksiyonda 61,1 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

Deneme 18: 12,5 g. kullanılmış katalizör üzerine Ni/H<sup>+</sup> mol oranı 1/7 olacak şekilde 73,5 ml. 2N HNO<sub>3</sub> çözeltisi reaktöre yüklendi. Reaksiyon 40°C ve 80°C sıcaklıklarda iki kere yapıldı. Reaksiyona 3 saat devam edildi. 3'üncü saat sonunda çözünmüş nikel miktarı 40°C sıcaklıkta yapılan reaksiyonda 57,8 mgNi/gkatal., 80°C sıcaklıkta yapılan reaksiyonda 61,4 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

Deneme 19: 12,5 g. kullanılmış katalizör üzerine Ni/H<sup>+</sup> mol oranı 1/8 olacak şekilde 84 ml. 2N HNO<sub>3</sub> çözeltisi reaktöre yüklendi. Reaksiyon 40°C ve 80°C sıcaklıklarda iki kere yapıldı. Reaksiyona 3 saat devam edildi. 3'üncü saat sonunda çözünmüş nikel miktarı 40°C sıcaklıkta yapılan reaksiyonda 58,2 mgNi/gkatal., 80°C sıcaklıkta yapılan reaksiyonda 62,7 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

Deneme 20: 12,5 g. kullanılmış katalizör üzerine Ni/H<sup>+</sup> mol oranı 1/9 olacak şekilde 94,5 ml. 2N HNO<sub>3</sub> çözeltisi reaktöre yüklendi. Reaksiyon 40°C ve 80°C sıcaklıklarda iki kere yapıldı. Reaksiyona 3 saat devam edildi. 3'üncü saat sonunda çözünmüş nikel miktarı 40°C sıcaklıkta yapılan reaksiyonda 58,7 mgNi/gkatal., 80°C sıcaklıkta yapılan reaksiyonda 63,2 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

Deneme 21: 12,5 g. kullanılmış katalizör üzerine Ni/H<sup>+</sup> mol oranı 1/6 olacak şekilde 42 ml. 3N HNO<sub>3</sub> çözeltisi reaktöre yüklendi. Reaksiyon 40°C ve 80°C sıcaklıklarda iki kere yapıldı. Reaksiyona 3 saat devam edildi. 3'üncü saat sonunda çözünmüş nikel miktarı 40°C sıcaklıkta yapılan reaksiyonda 59,4 mgNi/gkatal., 80°C sıcaklıkta yapılan reaksiyonda 63,2 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

Deneme 22: 12,5 g. kullanılmış katalizör üzerine Ni/H<sup>+</sup> mol oranı 1/7 olacak şekilde 49 ml. 3N HNO<sub>3</sub> çözeltisi

reaktöre yüklendi. Reaksiyon 40°C ve 80°C sıcaklıklarda iki kere yapıldı. Reaksiyona 3 saat devam edildi. 3'üncü saat sonunda çözülmüş nikel miktarı 40°C sıcaklıkta yapılan reaksiyonda 59,6 mgNi/gkatal., 80°C sıcaklıkta yapılan reaksiyonda 64,8 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

**Deneme 23:** 12,5 g. kullanılmış katalizör üzerine Ni/H<sup>+</sup> mol oranı 1/8 olacak şekilde 56 ml. 3N HNO<sub>3</sub> çözeltisi reaktöre yüklendi. Reaksiyon 40°C ve 80°C sıcaklıklarda iki kere yapıldı. Reaksiyona 3 saat devam edildi. 3'üncü saat sonunda çözülmüş nikel miktarı 40°C sıcaklıkta yapılan reaksiyonda 59,9 mgNi/gkatal., 80°C sıcaklıkta yapılan reaksiyonda 66,1 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

**Deneme 24:** 12,5 g. kullanılmış katalizör üzerine Ni/H<sup>+</sup> mol oranı 1/9 olacak şekilde 63 ml. 3N HNO<sub>3</sub> çözeltisi reaktöre yüklendi. Reaksiyon 40°C ve 80°C sıcaklıklarda iki kere yapıldı. Reaksiyona 3 saat devam edildi. 3'üncü saat sonunda çözülmüş nikel miktarı 40°C sıcaklıkta yapılan reaksiyonda 60,6 mgNi/gkatal., 80°C sıcaklıkta yapılan reaksiyonda 67,3 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

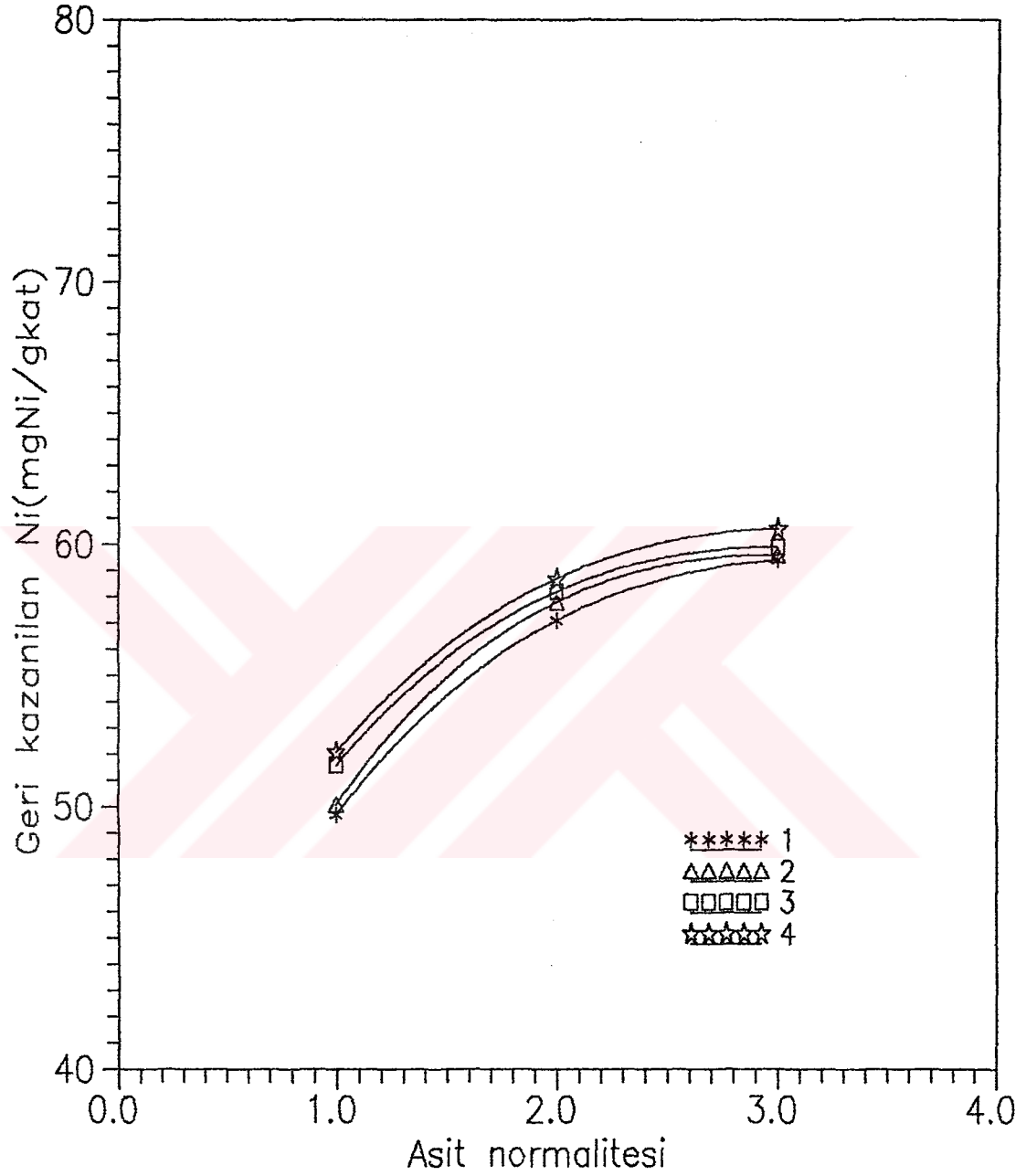
Yukarıda denemelerde elde edilen sonuçlar Tablo 3 ve Tablo 4'de ayrıntılı olarak verilmiştir.

Tablo 3. HNO<sub>3</sub> ile 40°C sıcaklıkta kullanılmış katalizörden nikelin (mg Ni/g katal.) geri kazanımı.

| Asid kons. | Zaman (Saat) | Ni/H <sup>+</sup> mol oranı |      |      |      |
|------------|--------------|-----------------------------|------|------|------|
|            |              | 1/6                         | 1/7  | 1/8  | 1/9  |
| 1 N        | 1            | 48,5                        | 48,7 | 49,1 | 49,5 |
|            | 2            | 49,2                        | 49,5 | 50,8 | 51,4 |
|            | 3            | 49,7                        | 50,1 | 51,6 | 52,1 |
| 2 N        | 1            | 55,2                        | 56,1 | 56,5 | 57,2 |
|            | 2            | 56,3                        | 56,9 | 57,3 | 58,1 |
|            | 3            | 57,1                        | 57,8 | 58,2 | 58,7 |
| 3 N        | 1            | 56,4                        | 56,8 | 57,3 | 57,5 |
|            | 2            | 58,2                        | 58,7 | 59,1 | 59,7 |
|            | 3            | 59,4                        | 59,6 | 59,9 | 60,6 |

Tablo 4. HNO<sub>3</sub> ile 80°C sıcaklıkta kullanılmış katalizörden nikelin (mg Ni/g katal.) geri kazanımı.

| Asid kons. | Zaman (Saat) | Ni/H <sup>+</sup> mol oranı |      |      |      |
|------------|--------------|-----------------------------|------|------|------|
|            |              | 1/6                         | 1/7  | 1/8  | 1/9  |
| 1 N        | 1            | 49,2                        | 49,8 | 51,3 | 52,2 |
|            | 2            | 50,8                        | 51,6 | 53,5 | 54,4 |
|            | 3            | 51,7                        | 52,9 | 54,9 | 56,2 |
| 2 N        | 1            | 57,3                        | 58,1 | 59,2 | 59,8 |
|            | 2            | 58,7                        | 59,5 | 60,6 | 61,4 |
|            | 3            | 61,1                        | 61,4 | 62,7 | 63,2 |
| 3 N        | 1            | 59,5                        | 60,7 | 61,3 | 62,5 |
|            | 2            | 61,1                        | 62,6 | 63,5 | 65,2 |
|            | 3            | 63,2                        | 64,8 | 66,1 | 67,3 |



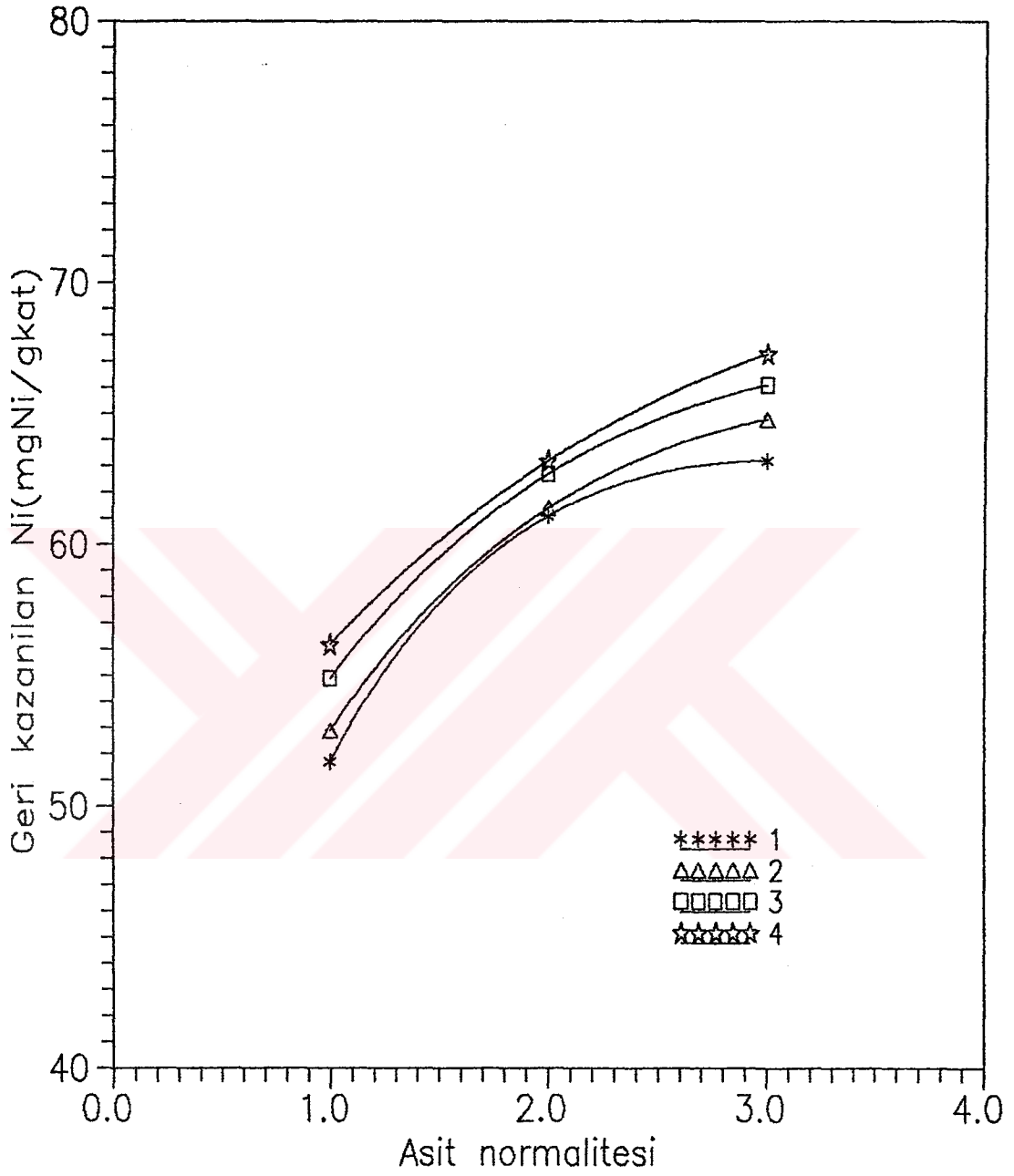
Şekil 3. Asit konsantrasyonuna bağlı olarak nikel geri kazanımının değişimi. Reaksiyon süresi : 3 saat, Reaksiyon sıcaklığı : 40°C.

$$1 = \text{Ni}/\text{H}^+ = 1/6$$

$$2 = \text{Ni}/\text{H}^+ = 1/7$$

$$3 = \text{Ni}/\text{H}^+ = 1/8$$

$$4 = \text{Ni}/\text{H}^+ = 1/9$$



Şekil 4. Asit konsantrasyonuna bağlı olarak nikel geri kazanımının değişimi. Reaksiyon süresi : 3 saat, Reaksiyon sıcaklığı : 80°C.

$$1 = \text{Ni}/\text{H}^+ = 1/6$$

$$2 = \text{Ni}/\text{H}^+ = 1/7$$

$$3 = \text{Ni}/\text{H}^+ = 1/8$$

$$4 = \text{Ni}/\text{H}^+ = 1/9$$

Aşağıda anlatılan denemelerde  $H_2SO_4/HNO_3$  karışımı 1/3, 1/1, 3/1 (hacimce) oranlarında ve karışımın son konsantrasyonu 1N, 2N ve 3N olacak şekilde hazırlanmış ve kullanılmıştır.  $Ni/H^+$  mol oranı 1/6, 1/7, 1/8 ve 1/9 olacak şekilde karıştırılarak reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar  $80^\circ C$  sıcaklıkta ve 3 saat süreyle devam ettirilmiştir. Sonuçlar Tablo 5, 6 ve 7'de ayrıntılı olarak verilmiştir.

Deneme 25: 25 g. kullanılmış katalizör üzerine  $Ni/H^+$  mol oranı 1/6 olacak şekilde 260 ml.  $H_2SO_4/HNO_3$ , 3/1 (hacimce) karışımı (karışımın son konsantrasyonu 1N) reaktöre yüklendi. 3'üncü saat sonunda çözünmüş nikel miktarı 52,3 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

Deneme 26: 25 g. kullanılmış katalizör üzerine  $Ni/H^+$  mol oranı 1/7 olacak şekilde 320 ml.  $H_2SO_4/HNO_3$ , 3/1 (hacimce) karışımı (karışımın son konsantrasyonu 1N) reaktöre yüklendi. 3'üncü saat sonunda çözünmüş nikel miktarı 52,8 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

Deneme 27: 25 g. kullanılmış katalizör üzerine  $Ni/H^+$  mol oranı 1/8 olacak şekilde 360 ml.  $H_2SO_4/HNO_3$ , 3/1 (hacimce) karışımı (karışımın son konsantrasyonu 1N) reaktöre yüklendi. 3'üncü saat sonunda çözünmüş nikel miktarı 54,2 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

Deneme 28: 25 g. kullanılmış katalizör üzerine  $Ni/H^+$  mol oranı 1/9 olacak şekilde 400 ml.  $H_2SO_4/HNO_3$ , 3/1 (hacimce) karışımı (karışımın son konsantrasyonu 1N) reaktöre yüklendi. 3'üncü saat sonunda çözünmüş nikel miktarı 54,9 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

Deneme 29: 25 g. kullanılmış katalizör üzerine  $Ni/H^+$  mol oranı 1/6 olacak şekilde 140 ml.  $H_2SO_4/HNO_3$ , 3/1 (hacimce) karışımı (karışımın son konsantrasyonu 2N) reaktöre yüklendi. 3'üncü saat sonunda çözünmüş nikel miktarı 72,4



mgNi/gkatal. şeklinde idi.

Deneme 30: 25 g. kullanılmış katalizör üzerine Ni/H<sup>+</sup> mol oranı 1/7 olacak şekilde 160 ml. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>, 3/1 (hacimce) karışımı (karışımın son konsantrasyonu 2N) reaktöre yüklendi. 3'üncü saat sonunda çözünmüş nikel miktarı 72,7 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

Deneme 31: 25 g. kullanılmış katalizör üzerine Ni/H<sup>+</sup> mol oranı 1/8 olacak şekilde 180 ml. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>, 3/1 (hacimce) karışımı (karışımın son konsantrasyonu 2N) reaktöre yüklendi. 3'üncü saat sonunda çözünmüş nikel miktarı 74,6 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

Deneme 32: 25 g. kullanılmış katalizör üzerine Ni/H<sup>+</sup> mol oranı 1/9 olacak şekilde 200 ml. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>, 3/1 (hacimce) karışımı (karışımın son konsantrasyonu 2N) reaktöre yüklendi. 3'üncü saat sonunda çözünmüş nikel miktarı 75,8 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

Deneme 33: 25 g. kullanılmış katalizör üzerine Ni/H<sup>+</sup> mol oranı 1/6 olacak şekilde 70 ml. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>, 3/1 (hacimce) karışımı (karışımın son konsantrasyonu 3N) reaktöre yüklendi. 3'üncü saat sonunda çözünmüş nikel miktarı 73,7 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

Deneme 34: 25 g. kullanılmış katalizör üzerine Ni/H<sup>+</sup> mol oranı 1/7 olacak şekilde 80 ml. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>, 3/1 (hacimce) karışımı (karışımın son konsantrasyonu 3N) reaktöre yüklendi. 3'üncü saat sonunda çözünmüş nikel miktarı 75,5 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

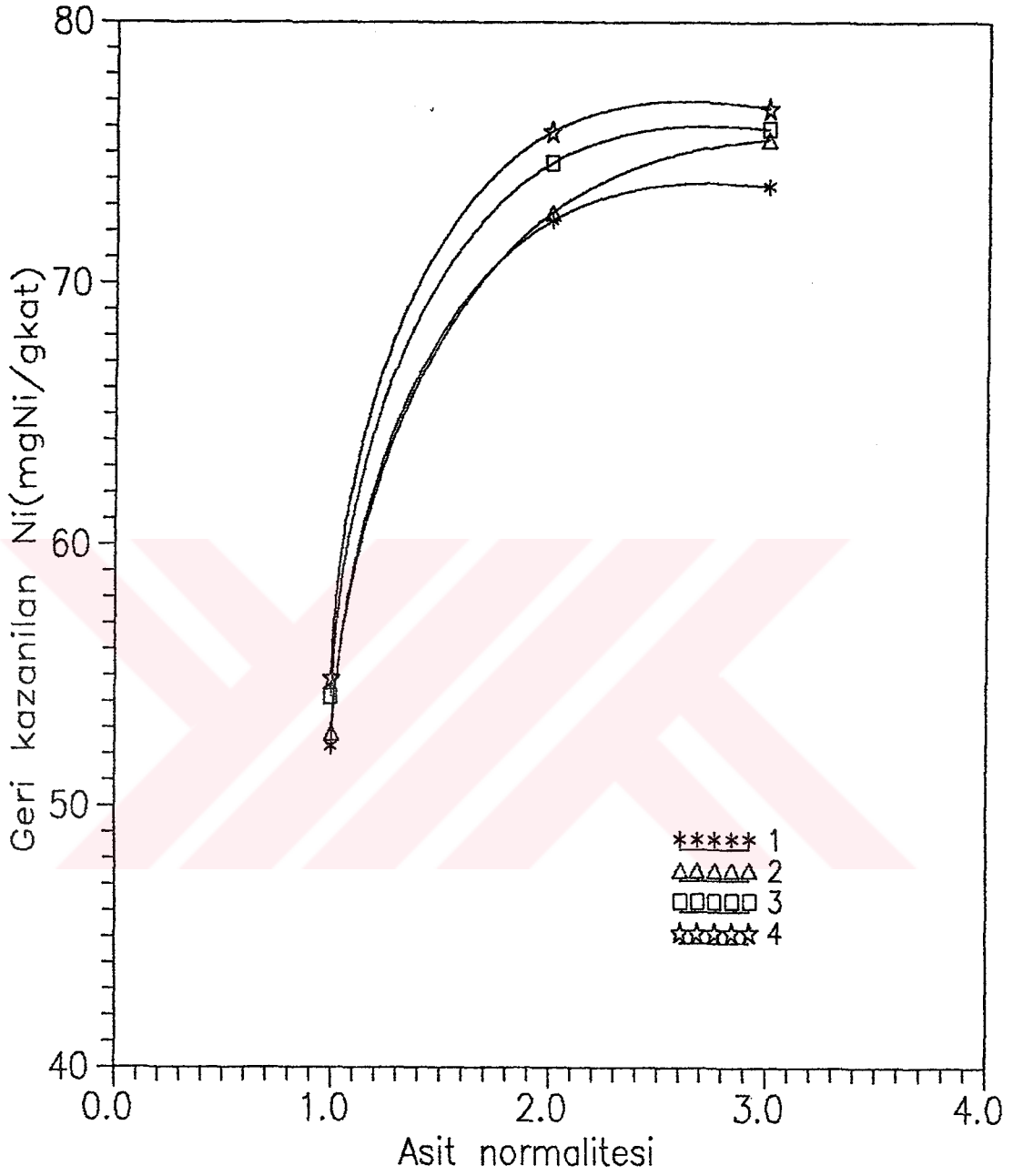
Deneme 35: 25 g. kullanılmış katalizör üzerine Ni/H<sup>+</sup> mol oranı 1/8 olacak şekilde 90 ml. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>, 3/1 (hacimce) karışımı (karışımın son konsantrasyonu 3 N) reaktöre yüklendi. 3'üncü saat sonunda çözünmüş nikel miktarı 75,9 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

Deneme 36: 25 g. kullanılmış katalizör üzerine Ni/H<sup>+</sup> mol oranı 1/9 olacak şekilde 100 ml. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>, 3/1 (hacimce) karışımı (karışımın son konsantrasyonu 3N) reaktöre yüklendi. 3'üncü saat sonunda çözünmüş nikel miktarı 76,7 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

Yukarıda anlatılan denemelerde elde edilen sonuçlar Tablo 5'de ayrıntılı olarak verilmiştir.

Tablo 5. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / HNO<sub>3</sub>, 3/1 (hacimce) karışımı ile 80°C sıcaklıkta kullanılmış katalizörden nikelin (mg Ni/g katal.) geri kazanımı.

| Asid kons. | Zaman (Saat) | Ni/H <sup>+</sup> mol oranı |      |      |      |
|------------|--------------|-----------------------------|------|------|------|
|            |              | 1/6                         | 1/7  | 1/8  | 1/9  |
| 1 N        | 1            | 47,7                        | 49,8 | 51,2 | 53,4 |
|            | 2            | 51,2                        | 52,4 | 53,5 | 54,3 |
|            | 3            | 52,3                        | 52,8 | 54,2 | 54,9 |
| 2 N        | 1            | 67,8                        | 69,6 | 70,4 | 72,5 |
|            | 2            | 71,5                        | 71,8 | 73,5 | 74,7 |
|            | 3            | 72,4                        | 72,7 | 74,6 | 75,8 |
| 3 N        | 1            | 68,3                        | 69,5 | 71,5 | 73,4 |
|            | 2            | 72,5                        | 73,6 | 73,9 | 75,4 |
|            | 3            | 73,7                        | 75,5 | 75,9 | 76,7 |



Şekil 5. Asit konsantrasyonuna bağlı olarak nikel geri kazanımının değişimi. Reaksiyon süresi : 3 saat, Reaksiyon sıcaklığı : 80°C.

$$1 = \text{Ni}/\text{H}^+ = 1/6$$

$$2 = \text{Ni}/\text{H}^+ = 1/7$$

$$3 = \text{Ni}/\text{H}^+ = 1/8$$

$$4 = \text{Ni}/\text{H}^+ = 1/9$$

**Deneme 37:** 25 g. kullanılmış katalizör üzerine Ni/H<sup>+</sup> mol oranı 1/6 olacak şekilde 295 ml. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>, 1/3 (hacimce) karışımı (karışımın son konsantrasyonu 1N) reaktöre yüklendi. 3'üncü saat sonunda çözünmüş nikel miktarı 52,7 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

**Deneme 38:** 25 g. kullanılmış katalizör üzerine Ni/H<sup>+</sup> mol oranı 1/7 olacak şekilde 345 ml. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>, 1/3 (hacimce) karışımı (karışımın son konsantrasyonu 1N) reaktöre yüklendi. 3'üncü saat sonunda çözünmüş nikel miktarı 53,3 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

**Deneme 39:** 25 g. kullanılmış katalizör üzerine Ni/H<sup>+</sup> mol oranı 1/8 olacak şekilde 400 ml. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>, 1/3 (hacimce) karışımı (karışımın son konsantrasyonu 1N) reaktöre yüklendi. 3'üncü saat sonunda çözünmüş nikel miktarı 54,2 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

**Deneme 40:** 25 g. kullanılmış katalizör üzerine Ni/H<sup>+</sup> mol oranı 1/9 olacak şekilde 440 ml. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>, 1/3 (hacimce) karışımı (karışımın son konsantrasyonu 1N) reaktöre yüklendi. 3'üncü saat sonunda çözünmüş nikel miktarı 54,8 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

**Deneme 41:** 25 g. kullanılmış katalizör üzerine Ni/H<sup>+</sup> mol oranı 1/6 olacak şekilde 145 ml. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>, 1/3 (hacimce) karışımı (karışımın son konsantrasyonu 2N) reaktöre yüklendi. 3'üncü saat sonunda çözünmüş nikel miktarı 71,5 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

**Deneme 42:** 25 g. kullanılmış katalizör üzerine Ni/H<sup>+</sup> mol oranı 1/7 olacak şekilde 175 ml. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>, 1/3 (hacimce) karışımı (karışımın son konsantrasyonu 2N) reaktöre yüklendi. 3'üncü saat sonunda çözünmüş nikel miktarı 72,3 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

**Deneme 43:** 25 g. kullanılmış katalizör üzerine Ni/H<sup>+</sup> mol

oranı 1/8 olacak şekilde 200 ml.  $H_2SO_4/HNO_3$ , 1/3 (hacimce) karışımı (karışımın son konsantrasyonu 2N) reaktöre yüklendi. 3'üncü saat sonunda çözülmüş nikel miktarı 73,8 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

Deneme 44: 25 g. kullanılmış katalizör üzerine  $Ni/H^+$  mol oranı 1/9 olacak şekilde 220 ml.  $H_2SO_4/HNO_3$ , 1/3 (hacimce) karışımı (karışımın son konsantrasyonu 2N) reaktöre yüklendi. 3'üncü saat sonunda çözülmüş nikel miktarı 74,7 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

Deneme 45: 25 g. kullanılmış katalizör üzerine  $Ni/H^+$  mol oranı 1/6 olacak şekilde 75 ml.  $H_2SO_4/HNO_3$ , 1/3 (hacimce) karışımı (karışımın son konsantrasyonu 3N) reaktöre yüklendi. 3'üncü saat sonunda çözülmüş nikel miktarı 73,5 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

Deneme 46: 25 g. kullanılmış katalizör üzerine  $Ni/H^+$  mol oranı 1/7 olacak şekilde 85 ml.  $H_2SO_4/HNO_3$ , 1/3 (hacimce) karışımı (karışımın son konsantrasyonu 3N) reaktöre yüklendi. 3'üncü saat sonunda çözülmüş nikel miktarı 74,7 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

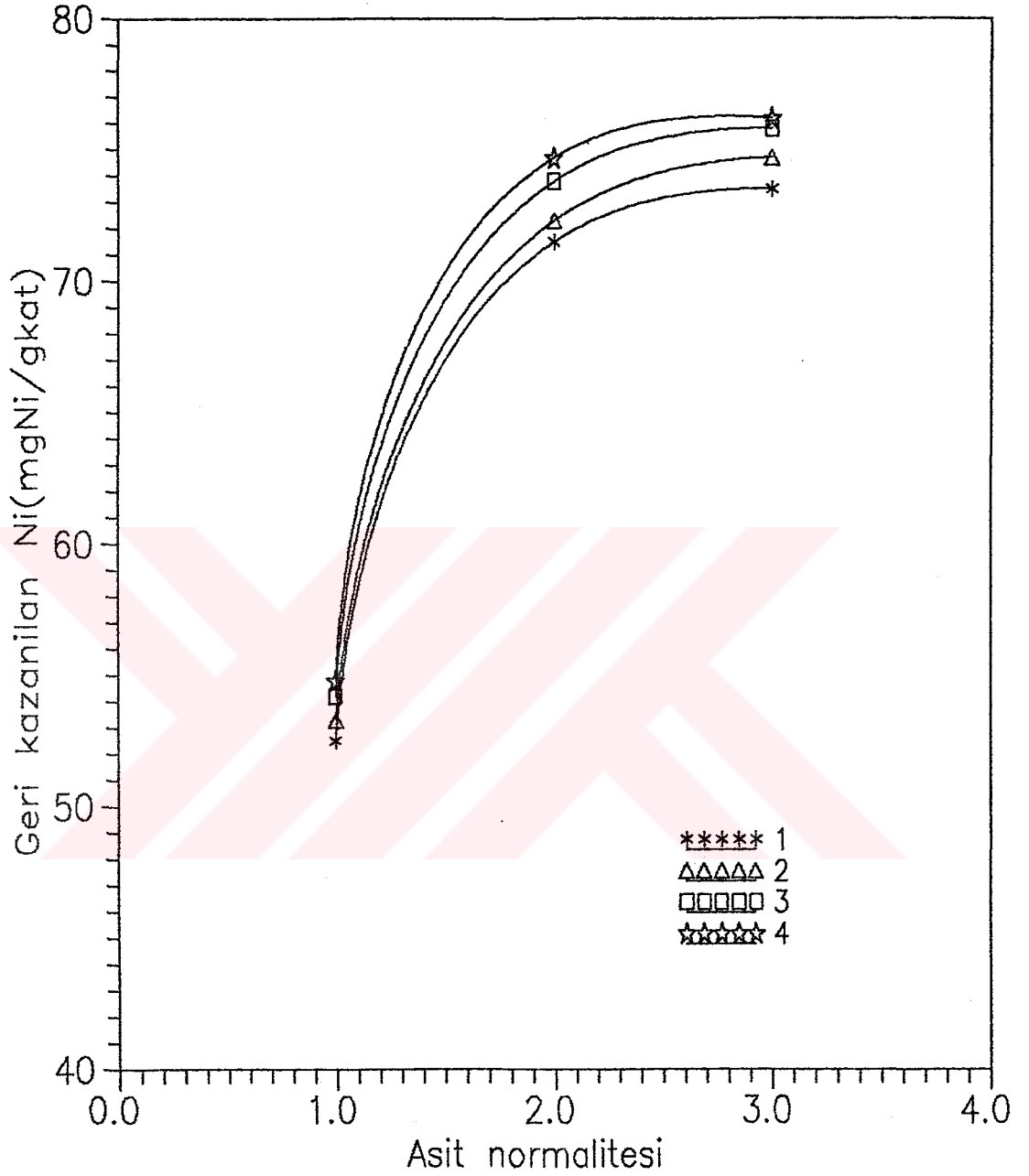
Deneme 47: 25 g. kullanılmış katalizör üzerine  $Ni/H^+$  mol oranı 1/8 olacak şekilde 100 ml.  $H_2SO_4/HNO_3$ , 1/3 (hacimce) karışımı (karışımın son konsantrasyonu 3N) reaktöre yüklendi. 3'üncü saat sonunda çözülmüş nikel miktarı 75,8 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

Deneme 48: 25 g. kullanılmış katalizör üzerine  $Ni/H^+$  mol oranı 1/9 olacak şekilde 110 ml.  $H_2SO_4/HNO_3$ , 1/3 (hacimce) karışımı (karışımın son konsantrasyonu 3N) reaktöre yüklendi. 3'üncü saat sonunda çözülmüş nikel miktarı 76,2 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

Yukarıdaki denemelerde elde edilen sonuçlar Tablo 6'da ayrıntılı olarak verilmiştir.

Tablo 6.  $H_2SO_4 / HNO_3$ , 1/3 (hacimce) karışımı ile  $80^\circ C$  sıcaklıkta kullanılmış katalizörden nikelin (mg Ni/g katal.) geri kazanımı.

| <u>Asid kons.</u> | <u>Zaman (Saat)</u> | <u>Ni/H<sup>+</sup> mol oranı</u> |            |            |            |
|-------------------|---------------------|-----------------------------------|------------|------------|------------|
|                   |                     | <u>1/6</u>                        | <u>1/7</u> | <u>1/8</u> | <u>1/9</u> |
| 1 N               | 1                   | 47,8                              | 49,5       | 52,3       | 53,7       |
|                   | 2                   | 52,1                              | 52,5       | 53,1       | 53,9       |
|                   | 3                   | 52,5                              | 53,3       | 54,2       | 54,8       |
| 2 N               | 1                   | 66,7                              | 68,5       | 69,7       | 71,3       |
|                   | 2                   | 70,2                              | 70,4       | 71,2       | 72,6       |
|                   | 3                   | 71,5                              | 72,3       | 73,8       | 74,7       |
| 3 N               | 1                   | 67,9                              | 68,5       | 71,4       | 72,8       |
|                   | 2                   | 72,1                              | 72,5       | 73,6       | 74,3       |
|                   | 3                   | 73,5                              | 74,7       | 75,8       | 76,2       |



Şekil 6. Asit konsantrasyonuna bağlı olarak nikel geri kazanımının değişimi. Reaksiyon süresi : 3 saat, Reaksiyon sıcaklığı : 80°C.

$$1 = \text{Ni}/\text{H}^+ = 1/6$$

$$2 = \text{Ni}/\text{H}^+ = 1/7$$

$$3 = \text{Ni}/\text{H}^+ = 1/8$$

$$4 = \text{Ni}/\text{H}^+ = 1/9$$

**Deneme 49:** 25 g. kullanılmış katalizör üzerine  $Ni/H^+$  mol oranı 1/6 olacak şekilde 280 ml.  $H_2SO_4/HNO_3$ , 1/1 (hacimce) karışımı (karışımın son konsantrasyonu 1N) reaktöre yüklendi. 3'üncü saat sonunda çözünmüş nikel miktarı 51,2 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

**Deneme 50:** 25 g kullanılmış katalizör üzerine  $Ni/H^+$  mol oranı 1/7 olacak şekilde 320 ml.  $H_2SO_4/HNO_3$ , 1/1 (hacimce) karışımı (karışımın son konsantrasyonu 1N) reaktöre yüklendi. 3'üncü saat sonunda çözünmüş nikel miktarı 51,9 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

**Deneme 51:** 25 g. kullanılmış katalizör üzerine  $Ni/H^+$  mol oranı 1/8 olacak şekilde 370 ml.  $H_2SO_4/HNO_3$ , 1/1 (hacimce) karışımı (karışımın son konsantrasyonu 1N) reaktöre yüklendi. 3'üncü saat sonunda çözünmüş nikel miktarı 52,5 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

**Deneme 52:** 25 g. kullanılmış katalizör üzerine  $Ni/H^+$  mol oranı 1/9 olacak şekilde 420 ml.  $H_2SO_4/HNO_3$ , 1/1 (hacimce) karışımı (karışımın son konsantrasyonu 1N) reaktöre yüklendi. 3'üncü saat sonunda çözünmüş nikel miktarı 52,9 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

**Deneme 53:** 25 g. kullanılmış katalizör üzerine  $Ni/H^+$  mol oranı 1/6 olacak şekilde 140 ml.  $H_2SO_4/HNO_3$ , 1/1 (hacimce) karışımı (karışımın son konsantrasyonu 2N) reaktöre yüklendi. 3'üncü saat sonunda çözünmüş nikel miktarı 71,2 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

**Deneme 54:** 25 g. kullanılmış katalizör üzerine  $Ni/H^+$  mol oranı 1/7 olacak şekilde 160 ml.  $H_2SO_4/HNO_3$ , 1/1 (hacimce) karışımı (karışımın son konsantrasyonu 2N) reaktöre yüklendi. 3'üncü saat sonunda çözünmüş nikel miktarı 71,5 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

**Deneme 55:** 25 g. kullanılmış katalizör üzerine  $Ni/H^+$  mol



oranı 1/8 olacak şekilde 185 ml.  $H_2SO_4/HNO_3$ , 1/1 (hacimce) karışımı (karışımın son konsantrasyonu 2N) reaktöre yüklendi. 3'üncü saat sonunda çözünmüş nikel miktarı 73,6 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

Deneme 56: 25 g. kullanılmış katalizör üzerine  $Ni/H^+$  mol oranı 1/9 olacak şekilde 320 ml.  $H_2SO_4/HNO_3$ , 1/1 (hacimce) karışımı (karışımın son konsantrasyonu 2N) reaktöre yüklendi. 3'üncü saat sonunda çözünmüş nikel miktarı 74,1 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

Deneme 57: 25 g. kullanılmış katalizör üzerine  $Ni/H^+$  mol oranı 1/6 olacak şekilde 70 ml.  $H_2SO_4/HNO_3$ , 1/1 (hacimce) karışımı (karışımın son konsantrasyonu 3N) reaktöre yüklendi. 3'üncü saat sonunda çözünmüş nikel miktarı 72,5 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

Deneme 58: 25 g. kullanılmış katalizör üzerine  $Ni/H^+$  mol oranı 1/7 olacak şekilde 80 ml.  $H_2SO_4/HNO_3$ , 1/1 (hacimce) karışımı (karışımın son konsantrasyonu 3N) reaktöre yüklendi. 3'üncü saat sonunda çözünmüş nikel miktarı 73,2 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

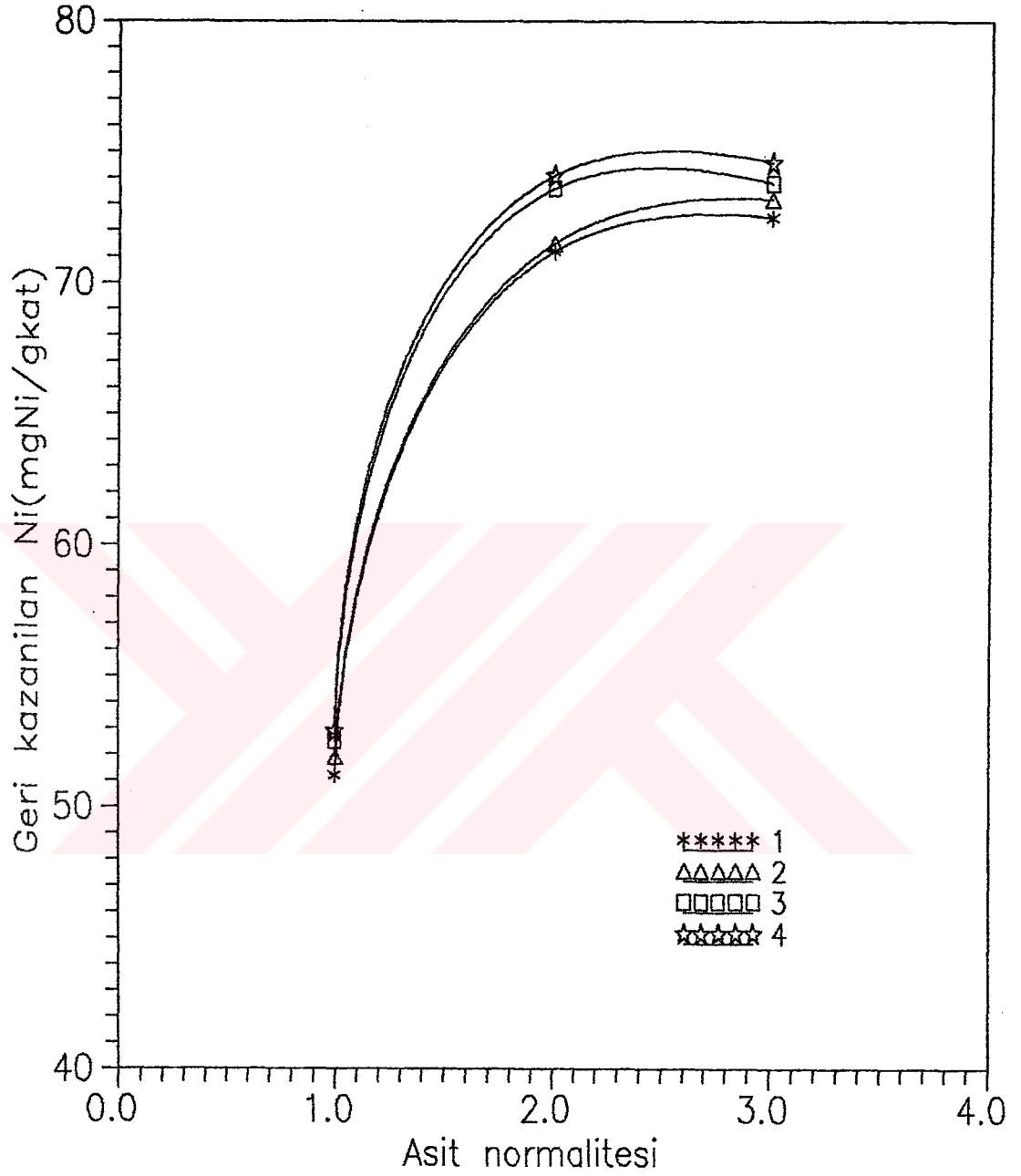
Deneme 59: 25 g. kullanılmış katalizör üzerine  $Ni/H^+$  mol oranı 1/8 olacak şekilde 95 ml.  $H_2SO_4/HNO_3$ , 1/1 (hacimce) karışımı (karışımın son konsantrasyonu 3N) reaktöre yüklendi. 3'üncü saat sonunda çözünmüş nikel miktarı 73,8 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

Deneme 60: 25 g. kullanılmış katalizör üzerine  $Ni/H^+$  mol oranı 1/9 olacak şekilde 105 ml.  $H_2SO_4/HNO_3$ , 1/1 (hacimce) karışımı (karışımın son konsantrasyonu 3N) reaktöre yüklendi. 3'üncü saat sonunda çözünmüş nikel miktarı 74,6 mgNi/gkatal. şeklinde idi.

Yukarıda anlatılan denemelerde elde edilen sonuçlar Tablo 7'de ayrıntılı olarak verildi.

Tablo 7.  $H_2SO_4 / HNO_3$ , 1/1 (hacimce) karışımı ile  $80^\circ C$  sıcaklıkta kullanılmış katalizörden nikelin (mg Ni/g katal.) geri kazanımı.

| <u>Asid kons.</u> | <u>Zaman (Saat)</u> | <u>Ni/H<sup>+</sup> mol oranı</u> |            |            |            |
|-------------------|---------------------|-----------------------------------|------------|------------|------------|
|                   |                     | <u>1/6</u>                        | <u>1/7</u> | <u>1/8</u> | <u>1/9</u> |
| 1 N               | 1                   | 46,8                              | 48,2       | 49,3       | 51,5       |
|                   | 2                   | 48,5                              | 49,7       | 51,7       | 52,4       |
|                   | 3                   | 51,2                              | 51,9       | 52,5       | 52,9       |
| 2 N               | 1                   | 66,5                              | 68,3       | 69,4       | 70,3       |
|                   | 2                   | 70,3                              | 70,8       | 72,5       | 72,8       |
|                   | 3                   | 71,2                              | 71,5       | 73,6       | 74,1       |
| 3 N               | 1                   | 68,1                              | 69,6       | 71,2       | 72,5       |
|                   | 2                   | 72,1                              | 72,5       | 73,2       | 73,6       |
|                   | 3                   | 72,5                              | 73,2       | 73,8       | 74,2       |



Şekil 7. Asit konsantrasyonuna bağlı olarak nikel geri kazanımının değişimi. Reaksiyon süresi : 3 saat, Reaksiyon sıcaklığı : 80°C.

$$1 = \text{Ni}/\text{H}^+ = 1/6$$

$$2 = \text{Ni}/\text{H}^+ = 1/7$$

$$3 = \text{Ni}/\text{H}^+ = 1/8$$

$$4 = \text{Ni}/\text{H}^+ = 1/9$$

#### IV. TARTIŞMA VE SONUÇ

Yağ sanayiinde hidrogenasyon katalizörü olarak kullanılan ve aktivitesini kaybetmiş Gur-nikel katalizöründen nikelin geri kazanılabilmesi amacıyla yapılan bu çalışmada, liçing çözeltisi olarak sülfat asidi ve nitrat asidi çözeltileri ile bu iki asidin belirli hacim oranlarında hazırlanmış karışımları kullanılmış olup, nikelin geri kazanımında asidlerin ve reaksiyon şartlarının etkileri incelenmiştir.

İlk bölümde liçing çözeltisi olarak çeşitli konsantrasyonlarda (1N, 2N ve 3N) ve çeşitli  $Ni/H^+$  mol oranlarında ( $1/6$ ,  $1/7$ ,  $1/8$  ve  $1/9$ ) sülfat asidi çözeltisi kullanılmış, denemeler  $40^\circ C$  ve  $80^\circ C$  sabit sıcaklıklarda yapılmıştır. Bu denemelerin sonuçları Tablo 1 ve Tablo 2 ile Şekil 1 ve Şekil 2'de verilmiştir.

Bu bölümün ilk kısmında  $40^\circ C$ 'de 1N, 2N ve 3N derişiminde ve  $Ni/H^+$  mol oranı  $1/6-1/9$  arasında olacak şekilde sülfat asidi çözeltileri kullanılarak çalışılmıştır. Tablo 1 ve Şekil 1'de de görüldüğü gibi  $Ni/H^+$  mol oranı değişimi nikelin geri kazanılmasında pek etkili olmamaktadır. 1N sülfat asidi çözeltisi ile çalışıldığında  $Ni/H^+$  mol oranı  $1/6$  olduğu durumda 1 saat sonunda %38,9 oranında nikel geri kazanılırken, bu değer  $Ni/H^+$  mol oranı  $1/9$  durumunda ancak % 41,2'ye yükselmiştir. Aynı şartlarda 3 saat sonunda ise % 41,5'den % 44,3'e ancak % 2,7'lik bir artış sağlanmıştır. Benzer durum 2N ve 3N sülfat asidi çözeltileri kullanılması halinde de gözlenmiş olup, 2N asid çözeltisi kullanıldığı zaman 3 saat sonunda  $Ni/H^+$  mol oranı  $1/6$  olduğunda nikel geri kazanımı % 50,8'den,  $Ni/H^+$  mol oranı  $1/9$  olduğu durumda % 53,1'e, yani % 2,3 gibi az bir artış göstermiştir. Bu değer 3N asid çözeltisi kullanıldığında, 3 saat sonunda yine % 2,3 (% 51,5-% 53,8) olmuştur. Bu sonuçlar göstermektedir ki nikelin geri kazanılmasında  $Ni/H^+$  mol oranı pek etkili olmamaktadır. Bununla

birlikte, yukarıdaki sonuçlardan da görüldüğü gibi, nikelin geri kazanılmasında, kullanılan asidin konsantrasyonu daha büyük bir etkiye sahiptir. 1N asid çözeltisi ile çalışıldığında  $Ni/H^+$  mol oranı  $1/6$  olduğu durumda 1 saat sonunda geri kazanılan nikel % 38,9 iken, 3N asid çözeltisi kullanıldığında ( $Ni/H^+$  mol oranı  $1/6$ , 1 saat sonunda) % 48,1'e ulaşmıştır. İki konsantrasyon değeri arasında geri kazanılan nikel oranı farkı yaklaşık % 9,2'dir. Aynı karşılaştırmayı  $Ni/H^+=1/7$ ,  $Ni/H^+=1/8$  ve  $Ni/H^+=1/9$  durumları için de yaparsak bu artış oranlarının sırasıyla % 9,4, % 9,4 ve % 9,9 olduğu yani, konsantrasyondaki değişimin etkisi üzerinde  $Ni/H^+$  mol oranının etkili olmadığı görülür. Aynı karşılaştırmalar 2 ve 3 saatlik reaksiyonlar sonundaki sonuçlar için de yapılırsa nikelin geri kazanımındaki değişimin yine yaklaşık aynı miktarlarda olduğu görülür. Sonuç olarak 2 saat ve 3 saatlik reaksiyonlar sonunda tüm  $Ni/H^+$  mol oranlarında nikelin geri kazanılmasında artış yaklaşık olarak % 9-10 arasında değişmektedir.

Nikelin geri kazanımında etkili olması beklenen diğer bir parametre de reaksiyon süresidir. Ancak reaksiyon süresi bütün deney şartları için büyük oranda etkili olmamıştır. Nikelin geri kazanım oranındaki artış, reaksiyon süresi 1 saatten 3 saate çıkarılmakla, sadece % 2,6-4,0 arasında olmuştur.

Diğer reaksiyon şartları aynı kalmak şartıyla  $80^{\circ}C$  sıcaklıkta yapılan denemelerde elde edilen sonuçlar Tablo 2 ve Şekil 2'de verilmiştir. 1N sülfat asidi çözeltisiyle çalışıldığında,  $Ni/H^+$  mol oranı  $1/6$  iken 1 saat sonunda % 39,3 nikel geri kazanılmış,  $Ni/H^+$  mol oranı  $1/9$  durumunda ise bu oran sadece % 2,2'lik bir artışla % 41,5 olmuştur. Aynı şartlarda 3 saat sonunda % 42,4'den % 46,3'e % 3,9'luk bir artış sağlanmıştır. Bu durum 2N ve 3N asid çözeltileri kullanıldığı zaman da yaklaşık aynı değişimi göstermiştir. 2N asid çözeltisi kullanıldığında  $Ni/H^+$  mol oranı  $1/6-1/9$  arasında 3 saat sonunda % 3,2 (% 53,5 - % 56,7),

3N asid çözeltisi kullanıldığında ise yine 3 saat sonunda % 2,4 (% 56,4 - % 58,8) gibi bir artış sağlanmıştır. Bu da göstermektedir ki, 40°C sıcaklıkta ele geçen sonuçlarla paralel olarak nikelin geri kazanımında 80°C sıcaklıktaki çalışmada da mol oranı pek fazla etkili olamamaktadır. Kullanılan asidin konsantrasyonundaki artışın verim üzerinde, diğer parametrelerin etkisiyle mukayese edilince, 40°C sıcaklıktaki çalışmada sağlanan verim artışına oranla biraz daha büyük olmak üzere, en büyük etkiye sahip olduğu görülmüştür.

Nitekim 1N ve 3N asid konsantrasyonları için 1/6'dan 1/9'a değişen  $Ni/H^+$  mol oranlarında 3 saat sonunda geri kazanılan nikel miktarı oranındaki artışlar sırasıyla  $Ni/H^+=1/6$  için % 14,  $Ni/H^+=1/7$  için % 12,9,  $Ni/H^+=1/8$  için % 12,3 ve  $Ni/H^+=1/9$  için % 12,5 olarak tespit edilmiştir. Bu durumda asid konsantrasyonundaki artışın nikel geri kazanımı üzerinde önemli bir etkisi olduğu ancak bu etkinin  $Ni/H^+$  mol oranına bağlı olarak çok büyük bir değişiklik göstermediği görülmüştür (Şekil 2).

Çalışmanın ikinci bölümünde liçing çözeltisi olarak çeşitli konsantrasyonlarda (1N, 2N ve 3N) ve çeşitli  $Ni/H^+$  mol oranlarında (1/6, 1/7, 1/8 ve 1/9) nitrat asidi çözeltisi kullanılmıştır. Denemeler yine 40°C ve 80°C sabit sıcaklıklarda yapılmıştır. Bu denemelerin sonuçları Tablo 3 ve Tablo 4 ile Şekil 3 ve Şekil 4'de verilmiştir.

Bu bölümün ilk kısmında 40°C sıcaklıkta 1N, 2N ve 3N derişiminde ve  $Ni/H^+$  mol oranı 1/6 - 1/9 arasında olacak şekilde nitrat asidi çözeltisi kullanılarak çalışılmıştır. Tablo 3 ve Şekil 3'de de görüldüğü gibi  $Ni/H^+$  mol oranı nikelin geri kazanılmasında pek fazla etkili olmamaktadır. 1N nitrat asidi çözeltisi ile çalışıldığında  $Ni/H^+$  mol oranı 1/6 olduğu durumda 3 saat sonunda % 49,7 nikel geri kazanılırken bu değer  $Ni/H^+$  mol oranı 1/9 iken % 2,4'lük bir artışla % 52,1'e çıkmıştır. Aynı durum 2N ve 3N asid

çözeltileri kullanıldığı zaman da gözlenmiş olup 2N asid çözeltisi kullanıldığında, 3 saat sonunda,  $Ni/H^+$  mol oranı  $1/6$  iken nikel geri kazanımı % 57,1'den,  $Ni/H^+$  mol oranı  $1/9$  olduğu durumda % 58,7 olmuştur. Artış oranı % 1,6'dır. 3 N asid çözeltisi kullanıldığında ise yine 3 saat sonunda  $Ni/H^+=1/6$  iken nikelin geri kazanımı % 59,4,  $Ni/H^+=1/9$  iken % 1,2 artışla % 60,6 olmuştur.

Nitrat asidi çözeltisi ile çalışıldığında da asid konsantrasyonundaki değişimin önemli bir etkisi olduğu gözlenmiştir. 1N asid çözeltisi kullanıldığında  $Ni/H^+$  mol oranı  $1/6$  iken 1 saat sonunda nikel geri kazanımı % 48,5, 3N asid çözeltisi kullanıldığında aynı şartlar için nikel geri kazanımı % 56,4'tür. İki konsantrasyon değeri arasında geri kazanılan nikel oranı farkı % 7,9'dur. Aynı karşılaştırmayı  $Ni/H^+$  mol oranı  $1/7$ ,  $1/8$ ,  $1/9$  olduğu durumlar için de yaparsak bu iki konsantrasyon değeri arasında, 1 saat sonunda nikel geri kazanılmasındaki artış oranının sırasıyla % 8,1, % 8,2 ve % 8,0 olduğu görülür. Konsantrasyondaki artışın etkisi yanında,  $Ni/H^+$  mol oranı artışının pek etkili olmadığı görülmektedir. Aynı karşılaştırmalar 2 ve 3 saatlik reaksiyon süreleri için yapıldığında da asid konsantrasyonunun 1N'den 3N'e çıkarılması ile nikelin geri kazanılmasındaki artış yaklaşık olarak % 8-10 arasında değişmektedir.

Reaksiyon süresi bütün deney şartları için pek etkili olmamıştır. Reaksiyon süresi bir saatten 3 saate çıkarıldığında nikelin geri kazanılmasındaki artış oranı % 1,2-3,1 arasında olmuştur.

Sıcaklık  $80^{\circ}C$  ye çıkarılarak aynı şartlarda aynı reaksiyonlar yapıldı. Elde edilen sonuçlar Tablo 4 ve Şekil 4'de verilmiştir. 1N nitrat asidi çözeltisi ile çalışıldığında  $Ni/H^+$  mol oranı  $1/6$  iken 1 saat sonunda % 49,2 nikel geri kazanılırken,  $Ni/H^+$  mol oranı  $1/9$  olduğu durumda bu oran % 2,0'lık bir artışla % 52,2 olmuştur. Aynı

şartlarda 3 saat sonunda % 51,7 den % 56,2 ye % 4,5' luk bir artış elde edilmiştir. Bu değer 2N ve 3N asid çözeltileri kullanıldığı zamanda yaklaşık aynı değişimi göstermiştir. 2N asid çözeltisi kullanıldığında  $Ni/H^+$  mol oranı  $1/6-1/9$  arasında 3 saat sonrasında % 2,1 (% 61,1-% 63,2), 3N asid çözeltisi kullanıldığında ise % 4,1 (% 63,2-% 67,3) gibi bir artış sağlanmıştır.

Kullanılan asidin konsantrasyonu bu sıcaklıkta da büyük bir etkiye sahiptir. 1N ve 3N konsantrasyonunda nitrat asidi çözeltileri için,  $1/6$ 'dan  $1/9$ 'a değişen  $Ni/H^+$  mol oranlarında, 3 saat sonunda geri kazanılan nikel miktarındaki artışlar sırasıyla  $Ni/H^+$  mol oranı  $1/6$  olduğunda % 11,5,  $Ni/H^+$  mol oranı  $1/7$  olduğu durumda % 11,9,  $Ni/H^+$  mol oranı  $1/8$  olduğunda % 11,2 ve  $Ni/H^+$  mol oranı  $1/9$  olduğunda % 11,1 olarak tesbit edilmiştir. Bu durumda sonuç olarak, asidin konsantrasyonundaki artışın, nikelin geri kazanımı üzerinde önemli bir etkisi olduğu görülmüştür. Ancak bu etkinin  $Ni/H^+$  mol oranına bağlı olmadığı saptanmıştır (Şekil 4).

$40^{\circ}C$  ve  $80^{\circ}C$  sıcaklıkta yapılan bu iki seri deneme sonuçları mukayese edilirse, reaksiyon sıcaklığının  $80^{\circ}C$ 'ye çıkarılması ile nikel geri kazanım oranının % 0,7-6,7 arasında bir artış gösterdiği gözlenir. Bu artış, 1N asid çözeltisi kullanıldığı zaman, reaksiyon süresine bağlı olarak yaklaşık % 0,7-4,1 arasında bir değerde kalırken, 3N asid çözeltisi kullanıldığında % 3,1-6,7 arasında bir değere ulaşmıştır.

Çalışmanın üçüncü bölümünde, liçing çözeltisi olarak sülfat ve nitrat asidi çözeltileri  $3/1$ ,  $1/1$  ve  $1/3$  hacim oranlarında karıştırılarak kullanılmıştır. Denemeler çeşitli  $Ni/H^+$  mol oranları ( $1/6$ ,  $1/7$ ,  $1/8$  ve  $1/9$ ) kullanılarak  $80^{\circ}C$  sabit sıcaklıkta yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 5, Tablo 6 ve Tablo 7 ile Şekil 5, Şekil 6 ve Şekil 7'de verilmiştir.



Bu bölümün ilk kısmında  $H_2SO_4/HNO_3$ , 3/1 (hacimce) karışımı kullanılmıştır. Karışımın son konsantrasyonu 1N, 2N ve 3N olacak şekilde ayarlanmış, karışım çözeltileri  $Ni/H^+$  mol oranı 1/6, 1/7, 1/8 ve 1/9 olacak şekilde karıştırılarak denemeler gerçekleştirilmiştir.  $H_2SO_4/HNO_3$ , 3/1 (hacimce) karışımı kullanıldığında 1/6'dan 1/9'a kadar değişen  $Ni/H^+$  mol oranlarında, reaksiyon süresine bağlı olarak verimde küçük artışlar olmuştur. Artış, 1 saatten 3 saate kadar olan sürede  $Ni/H^+$  mol oranı 1/6 için % 4,6 (% 47,7-% 52,3)  $Ni/H^+$  mol oranı 1/7 için % 3,0 (% 49,8-% 52,8),  $Ni/H^+$  mol oranı 1/8 için % 3,0 (% 51,2-% 54,2) ve  $Ni/H^+$  mol oranı 1/9 için ise % 1,5 (% 53,4 - % 54,9) olarak bulunmuştur. Buna karşılık kullanılan asid karışımının konsantrasyonu nikelin geri kazanılmasında, tek asidler kullanıldığı durumda olduğu gibi, büyük bir etkiye sahiptir. 1N asid karışımı çözeltisi ile çalışıldığında  $Ni/H^+$  mol oranı 1/6 için, 1 saat sonunda geri kazanılan nikel % 47,7 iken aynı şartlarda 3N asid karışımı çözeltisi kullanıldığında nikel geri kazanımı % 68,3 olarak tespit edilmiştir. İki konsantrasyon değeri arasında nikelin geri kazanımındaki artış oranı % 20,6'dır. Aynı karşılaştırmayı  $Ni/H^+$  mol oranı 1/7, 1/8 ve 1/9 olduğu durumlar için yaptığımızda bu artış oranının sırasıyla % 19,7 (% 49,8 - % 69,5), % 20,3 (% 51,2 - % 71,5) ve % 20 (% 53,4 - % 73,4) olduğu görülmektedir.

Değişik  $Ni/H^+$  mol oranlarında konsantrasyon değişimine bağlı olarak yaklaşık aynı artışların elde edilmesi ve bu oranın değişimiyle verim artışının % 2,6 - % 5,7 arasında kalması nikelin geri kazanımı üzerinde  $Ni/H^+$  mol oranının pek etkili olmadığını, buna karşılık konsantrasyondaki artışın nikelin geri kazanılmasında önemli bir etkisi olduğunu göstermektedir (Şekil 5).

2 ve 3 saatlik reaksiyon süreleri içinde yaklaşık aynı değerlendirmeleri yapmak mümkündür. 2 ve 3 saat sonunda tüm  $Ni/H^+$  mol oranları için, 1N ve 3N asid karışımı çözelti-

leri kullanıldığında nikelin geri kazanılmasındaki artış yaklaşık olarak % 20,4 - % 22,7 arasında değişmektedir.

Bu bölümün ikinci kısmında  $H_2SO_4/HNO_3$ , 1/3 (hacimce) karışımı kullanılmıştır. Karışımın son konsantrasyonu 1N, 2N ve 3N olacak şekilde ayarlanmış karışım çözeltileri hazırlanarak çalışılmıştır. Yine  $Ni/H^+$  mol oranları 1/6, 1/7, 1/8 ve 1/9 olarak alınmıştır. Sonuçlar Tablo 6 ve Şekil 6'da verilmiştir.

Burada da  $Ni/H^+$  mol oranındaki değişim nikelin geri kazanımında pek fazla etkili olmamıştır. 1N asid karışımı çözeltisi ( $H_2SO_4/HNO_3$ , 1/3 hacimce) ile çalışıldığında  $Ni/H^+$  mol oranı 1/6 iken 3 saat sonunda geri kazanılan nikel % 52,5 olduğu halde bu değer  $Ni/H^+$  mol oranı 1/9 iken % 54,8'e çıkmıştır. Artış % 2,3'tür. Aynı durum 2N ve 3N asid karışımı çözeltileri kullanıldığında da gözlenmiş olup, 2N asid karışımı çözeltisi kullanıldığında, 3 saat sonunda,  $Ni/H^+$  mol oranı 1/6 iken nikelin geri kazanımı % 71,5,  $Ni/H^+$  mol oranı 1/9 olduğunda ise % 74,7 olarak tespit edilmiştir. Artış % 3,2'dir. 3N asid karışımı çözeltisi kullanıldığında ise yine 3 saat sonunda,  $Ni/H^+$  mol oranı 1/6 iken nikel geri kazanımı % 73,5,  $Ni/H^+$  mol oranı 1/9 iken % 76,2'dir. Artış % 2,7'dir (Tablo 6).

Asid karışımı çözeltisinin konsantrasyonundaki artış nikel geri kazanımı üzerinde burada da etkili olmuştur. 3 saat reaksiyon süresi sonunda ele geçen veriler değerlendirildiğinde, 1N asid karışımı çözeltisi kullanıldığında  $Ni/H^+$  mol oranı 1/6 olduğu durumda nikelin geri kazanımı % 52,5 iken, 3N asid çözeltisi karışımı kullanıldığında bu değer % 21 bir artışla % 73,5 olmuştur. Aynı değerlendirmeler diğer  $Ni/H^+$  mol oranları içinde yapılırsa,  $Ni/H^+$  mol oranı 1/7 olduğunda % 53,3'ten % 74,7'ye % 21,4'lük  $Ni/H^+$  mol oranı 1/8 olduğunda % 54,2'den % 75,8'e % 21,6'lük,  $Ni/H^+$  mol oranı 1/9 olduğunda ise % 54,8'den % 76,2'ye % 21,4'lük bir artış sağlanmıştır (Şekil 6).

Bu sonuçlar, asid karışımı çözeltisi konsantrasyonu artışının nikel geri kazanımı üzerindeki etkisini göstermektedir. Ancak bu etki farklı Ni/H<sup>+</sup> mol oranları için yaklaşık olarak aynı kalmış yani Ni/H<sup>+</sup> mol oranı değişimi farklı konsantrasyonlar için aynı etkiyi göstermiştir.

Reaksiyon süresine bağlı olarak da verimde küçük artışlar görülmüştür. Reaksiyon süresi 1 saatten 3 saate çıkarıldığında nikelin geri kazanılmasındaki artış oranı % 1,1 - 6,2 arasında olmuştur. 1N asid karışımı çözeltisi kullanıldığında bu oran % 1,1 - 4,7 arasında değişirken, 3 N asid karışımı çözeltisi kullanıldığında % 3,4 - 6,2 arasında değişmektedir.

Üçüncü kısımda H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>, 1/1 (hacimce) karışımı kullanılarak aynı denemeler gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Tablo 7 ve Şekil 7'de verilmiştir. Bu denemelerde de Ni/H<sup>+</sup> mol oranındaki değişim nikelin geri kazanımında yine pek etkili olmamış, buna karşın asid karışımı çözeltisinin konsantrasyonundaki artış önemli ölçüde etkili olmuştur. Nikelin geri kazanım oranındaki artış 1N ve 3N asid karışımı çözeltileri için karşılaştırma yapıldığında tüm Ni/H<sup>+</sup> mol oranları için % 21,3'tür (Tablo 7).

Tablo 5, 6 ve 7 ile Şekil 5, 6 ve 7 karşılaştırıldığı zaman, kullanılan asid karışımında H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> karışım oranının nikelin geri kazanımı üzerinde büyük bir etkiye sahip olmadığı görülmektedir. Her üç karışım oranında da benzer reaksiyon şartları için yaklaşık olarak aynı sonuçlar elde edilmiştir.

Katalizör, kiselgur üzerine çöktürülmüş nikelten ibaret olduğundan bu nikelin büyük bir bölümü katalizör yüzeyinde toplanmış olmasına karşın daha düşük miktarları da silisik yapı içinde hapsolmuştur. Dolayısıyla asidlerle liçing edilebilen yani mineral asidleriyle çözeltiliye alınabilen nikel yüzeydeki nikel olup bu olgu asidik liçing

işleminin verimini sınırlandırmaktadır. Nitekim denenen asid karışımlarında en fazla % 76,7 nikel geri kazanım verimine ulaşılmıştır. Buna karşılık kullanılmış katalizörün HF ve mineral asidleriyle toplam çözündürülmesi tüm nikeli çözeltiliye alabilmektedir; bu da nikelin bir bölümünü hapseden silisik şebekenin uçucu SiF<sub>4</sub> vererek tamamen tahribi demektir. Ancak asidik liçing işlemlerinde HF kullanımı, gerek kullanılan kabın malzemesini kısıtlaması gerek proses ekonomisi açısından sakıncalı olacaktır.

## V. Ö Z E T

Değerli bir metal olan nikel, yağ sanayiinde hidrogenasyon katalizörü olarak kullanılan ve aktivitesini kaybetmiş olan Gur-nikel katalizöründen geri kazanılmaya çalışılmıştır. Çalışmada kullanılan aktivitesini kaybetmiş Gur-nikel katalizörden nikeli ayırabilmek için liçing (çözeltiye alma) işlemi uygulanmış, liçing çözeltisi olarak da değişik konsantrasyonlarda sülfat asidi ve nitrat asidi çözeltileri ile bu iki asidin karışımları kullanılmıştır. Nikelin geri kazanımı üzerinde asidin türü ve konsantrasyonunun yanısıra sıcaklığın etkisi de incelenmiştir. En iyi verim  $H_2SO_4/HNO_3$ , 3/1 (hacimce) karışımı (karışımın son konsantrasyonu 3N) kullanıldığında elde edilmiştir. Bu şartlarda nikelin geri kazanım verimi % 76,7 olarak tespit edilmiştir.

## V. SUMMARY

The evaluation of spent catalyst from the hydrogenation of vegetable oils.

Spent nickel catalyst (Gühr nickel) from the hydrogenation of vegetable oils has been evaluated for the recovery of nickel. For this purpose, acidic leaching was applied to the spent and deactivated Gühr nickel catalyst. Sulphuric and nitric acid solutions, separately and in combination, were used as the leaching solutions in varying concentrations. Nickel recovery was investigated as a function of the type and concentration of the acid, and of temperature. The best yield (76,7 %) was obtained by using a  $H_2SO_4-HNO_3$  mixture of 3/1 volume ratio in which the total  $H^+$ -ion molarity was 3,0.

## VI. K A Y N A K L A R

1. COVERT, CONNOR, ADKINS (1932) : J. Am. Chem. Soc., 54, 1652.
2. COVERT, ADKINS (1932) : J. Am. Chem. Soc., 54, 4116.
3. BILLICA, ADKINS (1949) : Organic Synthesis, 29, 24.
4. ADKINS, BILLICA (1948) : J. Am. Chem. Soc., 70, 694.
5. RANEY, (1940) : Ind. Eng. Chem., 32, 1199.
6. DOUGLAS, ROBINOVITCH (1952) : J. Am. Chem., 74, 2486.
7. COVERT, CONNER, ADKINS (1932) : ibid., 54, 1651.
8. ÇATALTAŞ, İ., (1980) : Kimya Endüstrisinde Organik Prosesler-2, İnkilap ve Aka Yayınları, İstanbul.
9. BAILEY, A.E. (1951) : Industrial Oil and Fat Products, Interscience Publishers, New York.
10. ALPAR, S.R. (1969) : Organik Sınai Kimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
11. SHUKLA, A., MAHESHWARI, P.N., VASISHTHA, A.K. (1988) : Reclamation of Nickel from Spent Nickel Catalysts, JAOCs., 11(65), 1815-1823.
12. BELEKAR, G.K., KANE, J.G., SHAHANI, H.S. (1952): J. Sci. Ind. Res., (11B), 28.
13. MANSOOR, A., BHATTY, M.I., KHALID, M. (1970) : Sci. Ind., 7(4), 227.
14. REBELLO, D., MUKHERJEE, K.D. (1965) : Fette Seifen Anstrichm., 67(2), 81.
15. BHASIN, M.M., GUPTA, J., AGARWAL, J.S. (1952); J. Sci. Ind. Res., (11B), 248.
16. U.S. Pat. 1 390 684 (1922)
17. Italian Pat. Rom Ro 71 156 (1982)
18. Czech. Pat. 142 796 (1971)
19. SIEMENS, R.E., JONG, B.W., RUSSEL, J.H. (1986) : Conserv. Recycl., 9(2), 189.
20. Jap. Pat. 99 594 (1933)
21. RICKLES, R. N. (1965) : Liquid-Solid Extraction, Chem. Eng., 6(72), 157-172.
22. MEYER, R.J. (1968) : Gmelins Handbuch,

Springer-Verlag, Berlin, 57(AII), 947.

23. Snell, F.D., Ettore, L.S. (1974) : Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Interscience Publishers, New York, (16), 313-314.
24. Dölen, E. (1988) : Analitik Kimya, Marmara Üniversitesi Yayınları, İstanbul.





## VII. Ö Z G E Ç M İ S

1966 senesinde İstanbul'da doğdu. İlk öğrenimini İstanbul'da tamamladı. Orta öğrenimini İstanbul Çapa Ortaokulu ve İstanbul Şehremini Lisesi'nde 1984 senesinde tamamladıktan sonra 1985 senesinde İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesine girerek 1990 senesinde Kimya Mühendisi olarak mezun oldu. 1992 senesi Mayıs ayında İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalı'na Araştırma Görevlisi olarak atandı. Halen aynı yerde görevine devam etmektedir.