

T.C
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi
Kimya Müh.liği Bölümü

KİSELGUR TAŞIYICI ÜZERİNDE
NİKEL KATALİZÖR
HAZIRLANMASI

(Yüksek Lisans Çalışması)

Orhan Çakırer

Yöneten : Prof. Dr. İsmet Gürgey

İstanbul

1985

T.C.
Yükseköğretim Kurulu
Dokümantasyon Merkezi

İÇİNDEKİLER


| | SAYFA |
|---------------------------------------------------------------------------|-------|
| ÖNSÖZ | I |
| ÖZET | II |
| GİRİŞ | III |
| BÖLÜM I.ÇALIŞMA YÖNTEMİ VE KULLANILAN AYGITLAR | |
| I.1.Katalizör taşıyıcısı | 1 |
| I.1.1.Taşıyıcının işlevi | 1 |
| I.1.2.Taşıyıcının nitelikleri | 1 |
| I.2.Taşıyıcı üzerine nikel tuzları çöktürme | 2 |
| I.2.1.Çöktürme yöntemi ve katalizör yüzeyi | 2 |
| I.2.2.Çöktürülecek maddenin niteliği | 3 |
| I.2.3.Çöktürülecek nikel oranı | 3 |
| I.2.4.Çöktürme aygıtı | 3 |
| I.3.Nikel tuzlarının bozunma-indirgenme sıcaklıkları ve indirgenme süresi | 4 |
| I.3.1.Nikel tuzlarının bozunması | 4 |
| I.3.2.DTA yöntemi | 4 |
| I.3.3.TG yöntemi | 7 |
| I.3.4.Nikel oksitin indirgenmesi | 7 |
| I.4.İndirgenme ve test süreçlerinin yapıldığı akışkan yatak sistemi | 9 |
| I.4.1.Sistemin esası | 9 |
| I.4.2.Sistemin boyutları | 11 |
| I.4.3.Çalışmada kullanılan akışkan yatak aygıtı | 13 |
| I.5.Katalizör testleri | 14 |
| I.5.1.Benzenin hidrojenlenmesi | 14 |
| I.5.2.Hidrojenleme sıcaklığı | 14 |
| I.5.3.Basınç | 15 |
| I.5.4.Süre | 15 |
| I.5.5.Benzenin niteliği | 15 |
| BÖLÜM II.YAPILAN ÇALIŞMALAR VE SONUÇLARI | |
| II.1.Katalizör taşıyıcısı kiselgurun hazırlanması | 16 |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| II.1.1.Öğütme | 16 |
| II.1.2.Analiz | 17 |
| II.1.3.Asitle yıkama | 18 |
| II.1.4.Kızdırma | 18 |
| II.2.Taşıyıcı kiselgur üzerine nikel tuzlarını çöktürme. | 19 |
| II.2.1.Kiselgur üzerine NiCO_3 çöktürme (% 7.5 Ni) | 20 |
| II.2.2.Kiselgur üzerine NiCO_3 çöktürme (% 15 Ni) | 21 |
| II.2.3.Kiselgur üzerine Ni(OH)_2 çöktürme (% 7.5 Ni) | 22 |
| II.2.4.Kiselgur üzerine Ni(OH)_2 çöktürme (% 15 Ni) | 23 |
| II.3.Çöktürülmüş nikel tuzlarının bozunma-in- dirgenme sıcaklık ve sürelerini belirleme | |
| II.3.1.DTA yöntemi ve sonuçları | 24 |
| II.3.2.TG yöntemi ve sonuçları | 27 |
| II.3.3.İndirgenme sıcaklığı ve süresi | 31 |
| II.4.Akışkan yatakta indirgeme süreci | 31 |
| II.5.Hazırlanan katalizörlerin test edilmesi | 33 |
| II.5.1.Hidrojenlenecek benzenin arıtılması | 33 |
| II.5.2.Benzenin hidrojenlenmesi süreci | 33 |
| II.5.3.Hidrojenleme ürününün analizi | 36 |
| II.5.4.Sonuçlar | |
| LİTERATÜR | 38 |

ÖNSÖZ

Çalışmalarım süresince, büyük yardım ve desteğini gördüğüm danışman hocam sayın Prof.Dr.İsmet Gürgey'e ;ilgi ve desteğini benden esirgemeyen hocam sayın Prof.Dr.İlker Kayadeniz'e ;ayrıca Proses ve Reaktör Tasarımı Bölümü elemanlarına saygı ve şükranlarımı sunarım.

Orhan Çakırer



ÖZET

Bu çalışmada; kiselgur taşıyıcı üzerinde nikel katalizör hazırlanmış ve benzenin hidrojenlenmesi sürecinde, hazırlanan katalizörler test edilmiştir.

Çanak kale yöresinden çıkarılmış olan kiselgur, bazı işlemlerden geçirilerek; bir taşıyıcıda olması gereken nitelikleri kazanması sağlanmıştır.

Hazırlanan kiselgur üzerinde nikel hidroksit (% 8.65 - % 18 Ni) ve nikel karbonat (% 7.27 - % 13.19 Ni) çöktürülmüş; bunlar ısıyla bozunma ve hidrojenle indirgenme yoluyla nikel katalizöre dönüştürülmüştür. Çöktürülen nikel tuzlarının bozunma sıcaklıkları ve bozunma sürelerini belirlemek amacıyla örneklere DTA ve TG yöntemleri uygulanmıştır.

Belirlenen bozunma sıcaklıkları ve süresinin değerlendirilmesi; literatür verileri ile karşılaştırılmaları sonucu indirgenme sıcaklığı 450°C ve indirgenme süresi 60 dakika olarak belirlenmiştir.

Düzenli hızla ısıtılan akışkan yatak sistemde; yavaş hidrojen gazı akımı altında başlatılan bozunma-indirgenme süreci, 450°C değişmez sıcaklıkta, gaz hızı artırılarak, akışkanlaştırılmış durumda, 60 dakika süreyle devam ettirilmiştir. Sonra katalizör yavaş hidrojen gazı akımında soğumaya bırakılmıştır.

Elde edilen nikel katalizörler; aynı akışkan yatak sistemde, benzenin hidrojenlenmesi sürecinde test edilmişlerdir. Test süreci; normal basınçta, gaz fazında ve 190°C sıcaklıkta yapılmıştır. Katalitik olmayan bir tepkime durumunda, ölçülemeyecek derecede yavaş yürüyen bu süreç, kullanılan katalizörün etkisiyle hızlanarak olumlu sonuçlar vermiştir.

GİRİŞ

Nikel katalizörler çok sayıda endüstriyel süreçte kullanılırlar. Bu süreçleri genel olarak şu başlıklar altında toplamak mümkündür.²

- a. Hidrojenleme ve dehidrojenleme süreçleri
- b. Bozunma (Dekompozisyon) süreçleri
- c. Yükseltgenme (Oksidasyon) süreçleri
- d. Kondensasyon, polimerleşme ve siklizasyon süreçleri
- e. İzomerleşme ve diğer bazı organik süreçler.

Bu katalizörler, hazırlama esasına göre iki sınıfa ayrılırlar.

a. Çeşitli nikel tuzlarının indirgenmesiyle elde edilen nikel katalizörler,

b. Direk nikel metaline değişik işlemler uygulanarak elde edilen katalizörler.

İndirgenme esasına dayalı olan nikel katalizörler pratik olarak sonsuz sayıda yöntemle üretilebilir. Değişik yöntemlerde; kullanılan tuzlar, çöktürme-öğütme gibi işlemler ve sıcaklık-süre gibi indirgenme koşulları katalizörün aktifliğini belirleyen etkenlerdendir.

İndirgenme esasına dayalı nikel katalizör hazırlama yöntemleri çok eskiden beri kullanılmaktadır. İlk kez 1897'de Sabaiter ve Sandares tarafından kullanılmıştır. Genellikle düşük sıcaklıkta NiO ya da Ni(OH)₂, hidrojenle metalik nikel indirgenir. Bu şekilde elde edilen metal (Ni), hava temasıyla kolay oksitlenebilir bir niteliktedir. Ancak; bu niteliğin katalitik aktivite ile bir ilişkisi yoktur. Katalitik aktivitenin; en düşük indirgenme sıcaklığında en yüksek oranda olması nikel metalinin kristal örgüsü ile açıklanır. Bu sıcaklıkta indirgenerek hazırlanmış nikel katalizör; siyah renklidir, çok ufalmış ve çok bozulmuş bir kristal örgüsü vardır. Oysa 500°C'in üzerinde bir sıcaklıkta indirgenmeyle elde edilen nikel

katalizör; gri renklidir, daha metalik bir parlaklığa sahiptir ve kristal örgüsü daha düzenlidir. Metaldeki kristal örgü kusurları katalizörün aktif noktalarını oluştururlar.¹⁰

İndirgeme temelinde dayalı olan bazı nikel katalizör hazırlama yolları şunlardır:

- a. İnert madde üzerine çöktürülmüş Nikelhidroksit ya da Nikelkarbonatın indirgenmesi (370 - 540°C)
- b. Nikelformiatın bozunması (190 - 246°C)
- c. Nikelkarbonatın yağ içinde hidrojenle indirgenmesi
- d. Çeşitli nikel tuzlarının, değişik oranlarda diğer ağırmetal tuzlarıyla karışımının; doğrudan ya da inert maddeler üzerine çöktürülmüş haliyle indirgenmesi.^{2,10,13}

Taşıyıcı üzerinde hazırlanan katalizörlerde Ni oranını % 25 kadar olup; gereksinime göre % 5 - % 30 arasında değiştirilebilir. Taşıyıcı madde, çoğu zaman "inert madde" ya da "destek" diye de adlandırılır. Bunlar; silis tuzları, kiselgur, alumüne, bazı ağırmetal oksitleri gibi maddelerdir. Ögütülmüş taşıyıcı üzerinde; nikel tuzları çöktürülür, kurutulur ve hidrojen akımında indirgenerek kullanıma hazır katalizör elde edilir.¹⁰

Özellikle gaz durumundaki katalitik süreçlerde, taşıyıcı üzerinde hazırlanmış nikel katalizörün aktivitesi büyük oranda artar. Buna, katalizör yüzeyinin büyüklüğü neden olur. Büyük yüzeyli katalizörler hiçbir zaman mekanik yol ile hazırlanamaz, kimyasal tepkimeler yolu kullanılır. Hemen belirtmek gerekir ki; aktifliğini artırmak için yalnızca katalizör yüzeyini artırmak yeterli değildir. Gaugar, vakum altında buharlaş tırma yolu ile cam pamuğu üzerine nikel çöktürüp, büyük bir yüzey oluşturmasına karşın; hidrojenle indirgenerek hazırlanan nikel katalizörlere göre çok daha düşük etkinlikte bir katalizör elde edebilmiştir.¹⁰

Doğrudan nikel metalinden katalizör hazırlama esasına dayalı yöntemler arasında şu ikisini sayabiliriz:

a. Nikel talaşının aktifleştirilmesi

b. Raney nikel

Raney nikel 1925'ten beri kullanılmaktadır. Nikel ve alimünyum metalllerinden oluşan alaşım toz haline getirilerek alimünyum % 30'luk soda çözeltisinde çözülür. Çözme işleminde sıcaklık 100°C'ı aşmamalıdır (Cornubert-Phélice) Ayrıca kalıntı özenle nötr olana kadar yıkanmalıdır.¹⁰

Değişik yöntemlerle hazırlanan nikel katalizörleri, ülkemizde çeşitli endüstriyel süreçlerde kullanılmasına karşın dışarıdan sağlanmaktadır.

Bu çalışmanın amacı; kullanım alanı gittikçe artan yerli kiselgurun taşıyıcı olarak kullanıldığı nikel katalizörler hazırlamak; hazırlama (indirgeme) ve gaz fazındaki katalitik süreçlerde akışkan yatak sistemlerinin verimliliğini araştırmaktır.

BÖLÜM I

ÇALIŞMA YÖNTEMİ VE KULLANILAN AYGITLAR

Çalışmada izlenen yol şu temel aşamaları kapsar:

- 1.Katalizör taşıyıcısı kiselgurun hazırlanması,
- 2.Taşıyıcı üzerine nikel tuzlarının çöktürülmesi,
- 3.Nikel tuzlarının bozunma-indirgenme sıcaklık ve sürelerinin belirlenmesi,
- 4.Hazırlanan örneklerin akışkan yatak sistemde, hidrojen gazı akımında bozunma ve indirgenmesi,
- 5.Elde edilen nikel katalizörün; akışkan yatak sistemde "Benzenin hidrojenlenmesi " sürecinde kullanılarak test edilmesi.

Çalışma yöntemi, aygıt ve konuya ilişkin kuramsal bazı bilgiler şöyle özetlenebilir:

I.1.KATALİZÖR TAŞIYICISI

I.1.1.TAŞIYICININ İŞLEVİ³

Taşıyıcı olarak seçilen inert bir madde üzerinde hazırlanmış katalizörün aktivitesi büyük oranda artar.Çünkü; taşıyıcı katalizör yüzeyini büyütür.Geniş yüzeyde tepkimeye girecek maddeler daha kolay etkileşirler.

I.1.2.TAŞIYICININ NİTELİKLERİ¹²

Çalışmada taşıyıcı olarak "kiselgur" kullanıldı. "Diatomit" diye de adlandırılan bu madde; sularda yaşayan tek hücreli hayvanların iskeletleridir.Üçüncü ve dördüncü zamanda, ortam koşullarının değişimiyle kütleli olarak ölen bu hayvanların organik kısımları tümüyle bozunmuştur.Dolayısıyla sulardaki birikimlerin büyük bölümleri silis zırhlarından oluşmaktadır.Bu zırhlar; sözkonusu hayvanları çevreleyen,iki yarım kabuktan oluşan ve üzerinde pekçok sayıda gözenegin bulunduğu şekilsiz maddelerdir.

Kiselgurun kimyasal özelliği;bileşimine,yapısındaki organik ya da anorganik maddelerin nicelik ve türüne bağlıdır.Bileşiminde silikat asiti yanında değişik oranda ba-

zik oksitler, organik maddeler ve su bulunur. Kızdırılarak su ve organik maddelerden kurtarılmış kiselgur; yüksek orandaki silikat asiti dolayısıyla kimyasal olarak arı silikat asiti niteliğindedir.

Arı kiselgur karbeyaz renktedir. Ancak doğada buna çok rastlanmaz. Kızdırılmış kiselgur; içerdiği demirin niceliğine göre açık pembeden koyu kırmızıya bir renk alır. Bu renk arılığın bir ölçütü olabilir.

Kiselgur 1000°C sıcaklığın üzerinde sinterleşir. Erieme sıcaklığı ise 1500°C 'in üzerindedir. Özgül kütlesi 2.2 g/cm^3 'tür.

Kiselgurun kullanım alanları gün geçtikçe artmaktadır. Ülkemizin değişik yörelerinde kiselgur yatakları bulunmaktadır.

1.2. TAŞIYICI ÜZERİNE NİKEL TUZLARI ÇÖKTÜRME

1.2.1. ÇÖKTÜRME YÖNTEMİ VE KATALİZÖR YÜZEYİ³

Katalizör yüzeyinin artırılması onun aktivitesini de artırır. Ancak; bir katalizörün yüzey yapısı maddenin mekanik olarak parçalanması ile oluşturulan yüzey yapısından çok farklıdır. Nikel metalinden bir parça alınıp; oldukça küçük tanecikli olana kadar mekanik olarak öğütülse bile; yine de aktif bir katalizör elde edilemez.

Katalizörlerin hazırlanması çoğunlukla birtakım kimyasal tepkimelerle olur. Bunun sonucunda oldukça genişlemiş, poröz ve bal peteği yüzey oluşur. Bu nedenle yüzeyin yoğunluğu, katalizör kütlelerinin asıl yoğunluğundan çok daha azdır. Bir kısım yüzey atomları, kendilerine komşu diğer atomlardan, gazlaştırılmış duruma yaklaşabilen bir şekilde uzaklaştırılabilirler. Koşullar metalin normal buharlaşmasından farklıdır. Bu atomların, diğer atomlarla ortaklaşmış olan bir kısım değerlik bağları, serbest hale geçirilir ve katalizör aktifliğinin bundan doğduğuna inanılır. Metal ana kütlelerine oranla, çeşitli derecede doymamışlığa sahip bu yüzey atomları, temasa geldiği diğer maddeleri kuvvetli bir şekilde absorbe eder. Aktif katalizörler

genellikle, yüksek absorplama gücüne sahip olurlar.

I.2.2.ÇÖKTÜRÜLECEK MADDENİN NİTELİĞİ 3,4,9

Aktif bir katalizörün üretimi için, oldukça arı maddelerin kullanılması gerekir. Herhangi bir maddenin çok az bir miktarı, katalizör zehiri ya da promotör olarak etki yaptığı için başlangıç maddelerinin bazı nitelikleri bilinmelidir.

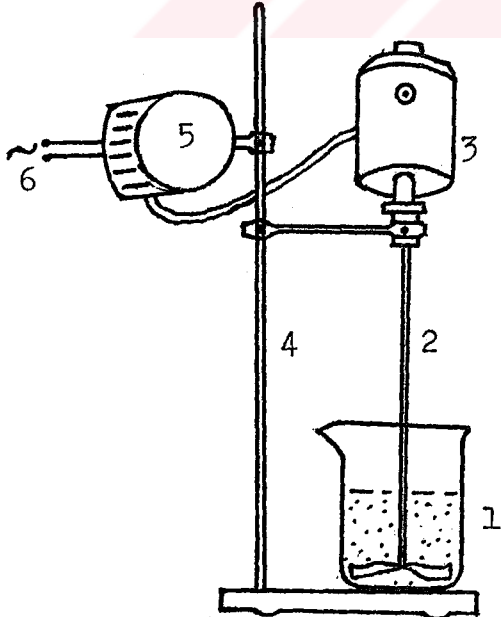
Hazırlama; metalin (Ni) oksit ya da hidroksitlerinin çökeltilmesi ile gerçekleştirilecekse; çökeltme işleminde metalin nitratı $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ile amonyum hidroksit NH_4OH kullanılır. Metalin karbonatının çöktürülmesi yoluyla hazırlanacaksa; amonyum karbonat ve nikel nitrat kullanılmalıdır. Amonyum tuzlarının dikkatli bir ısıtma ile ortamdaki uzaklaştırılma kolaylığı vardır.

I.2.3.ÇÖKTÜRÜLECEK NİKEL ORANI

Taşıyıcı üzerinde hazırlanan katalizörlerde Nikel oranı % 5 - 25 arasında değişir.^{2,10} Çalışmada hazırlanacak örneklerde bu oranın % 7.5 ve % 15 olması amaçlanmıştır.

I.2.4.ÇÖKTÜRME AYGITI

Kimyasal çöktürme işlemi sırasında sürekli karıştırma ile nikel tuzlarının taşıyıcı tarafından absorplanmasını sağlamak gerekir.



- 1.Çöktürme kabı
- 2.Karıştırıcı
- 3.K.motoru
- 4.Destek
- 5.Adaptör
- 6.Güç kaynağı

ŞEKİL:1.Taşıyıcı üzerine nikel tuzlarının çöktürülmesinde yararlanılan motorlu karıştırıcı.

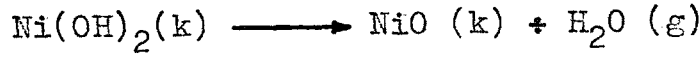
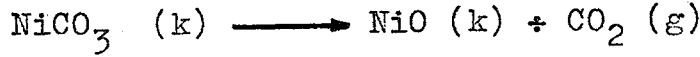
1.3. NİKEL TUZLARININ BOZUNMA- İNDİRGENME SICAKLIKLARI VE İNDİRGENME SÜRESİ

Kiselgur üzerine çöktürülmüş nikel tuzları, metalik nikel dönüşürken iki aşamalı bir değişim gösterir.

Birinci aşamada; ısıtılan nikel tuzu bozunarak NiO'ye dönüşür. İkinci aşamada; NiO; hidrojen gazı ile metalik Ni'ye indirgenir.

1.3.1. NİKEL TUZLARININ BOZUNMASI

Bozunma aşamasında tuzlar; su ve karbondioksit kaybederler.



Maddelerdeki bu değişimler; DTA ve TG yöntemiyle, sıcaklığın ya da zamanın fonksiyonu olarak saptanabilir.

1.3.2. DİFERANSİYEL TERMİK ANALİZ (DTA) YÖNTEMİ

DTA yöntemi; fiziksel ya da kimyasal dönüşümlerin sonucunda ortaya çıkan ısı değişikliklerini saptayıp, değerlendirmekte kullanılan dinamik bir yöntemdir. Düzenli olarak yükselen sıcaklıklarda; bir maddenin aldığı ya da verdiği ısı ile madde içinde oluşan ısısız değişimler arasında sıkı bir ilişki vardır. Su kaybetme, yapı bozunması, erime buharlaşma, indirgenme tepkimeleri vs. ısılan tepkimelerdir. Oksidasyon, kristallenme, donma vs. ısıveren değişimlerdir.

Yöntemde; ısınan ya da soğuyan ortamdaki sistem sıcaklığının (T_s), dönüşme geçirmeyen inert bir karşılaştırma maddesinin sıcaklığına (T_k) göre $\Delta T = T_s - T_k$ ile verilen sıcaklık farkı; ortam sıcaklığına göre ölçülür.

Normal ısınma durumunda; sistem ve karşılaştırma maddesinin ısı iletimi ve ısı kapasitelerinin farkından dolayı T_k 'nin sıcaklıkla çok az ya da hiç değişmemesine karşın sistemde bir dönüşme olduğunda T_s 'nin değişmesi nedeniyle ΔT 'de değişim gösterir.

Özellikleri incelenecek örnek ile; çalışılacak ısı aralığında değişim göstermeyen inert madde, sıcaklığı düzgün ve sürekli yükselen fırında birlikte ısıtılır. Termoelement

kaynak noktalarından biri inert maddeye, diğeri incelenecek maddeye daldırılır. Termoelementler birbirine ters bağlandığından; her iki kaynak noktası aynı sıcaklıkta olduğu sürece aralarında bir gerilim farkı oluşmaz ve buna bağlı yazıcı düz bir çizgi çizer. Örnekte ısı alan bir değişim oluyorsa, örneğin sıcaklığı inert maddeye göre düşeceğinden ikisi arasında bir ısı farkı; dolayısıyla bir gerilim farkı doğacaktır. O zaman termoelementlere bağlı kayıta bir sapma olacaktır. Örnekte ısı veren bir değişim oluyorsa o zaman örnekle inert madde arasında ters yönde bir ısı farkı olacak ve termoelementlere bağlı kayıta ters yönde bir sapma olacaktır. Yani ısıtma anında madde nin sıcaklığı; ısı alan tepkimelerde azalır ($\Delta T < 0$); ısı salan tepkimelerde ise artar ($\Delta T > 0$).

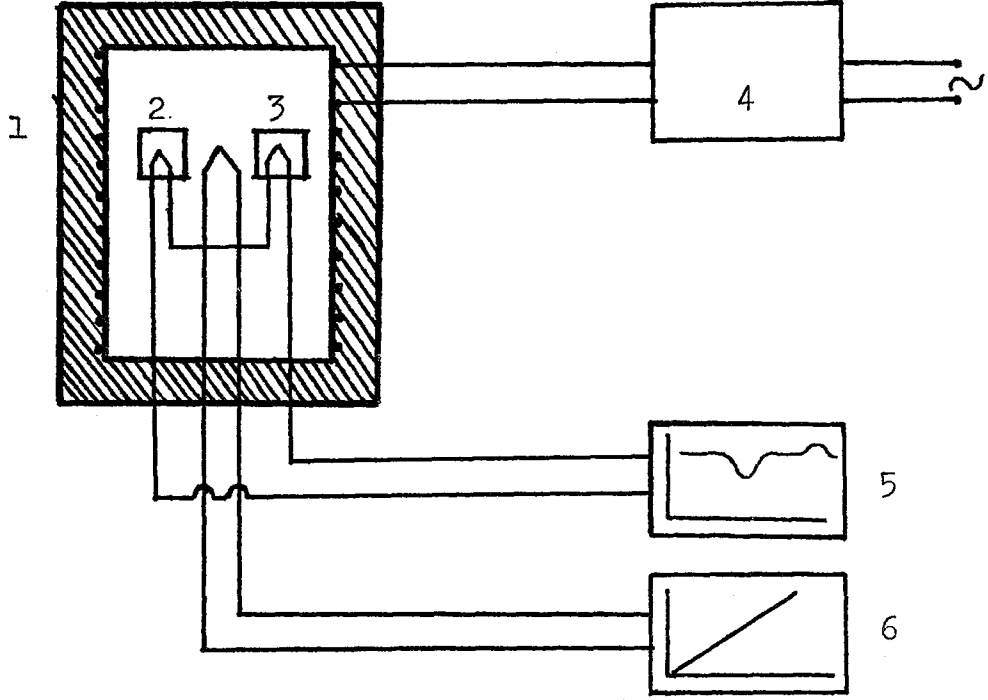
DTA eğrilerinde yatay eksene sıcaklık ya da süre soldan sağa doğru; dikey eksene sıcaklık farkı ΔT ısı alan tepkimelerde aşağı, ısı veren tepkimelerde yukarı doğru olacak şekilde yerleştirilir.

Isıtma hızının artması ile pikler genişler, yayvanlaşır ve daha yüksek sıcaklıklara kayar. Bozunma pik sıcaklıkları bozunma ürünü gazların kısmi basınçlarına bağlıdır.

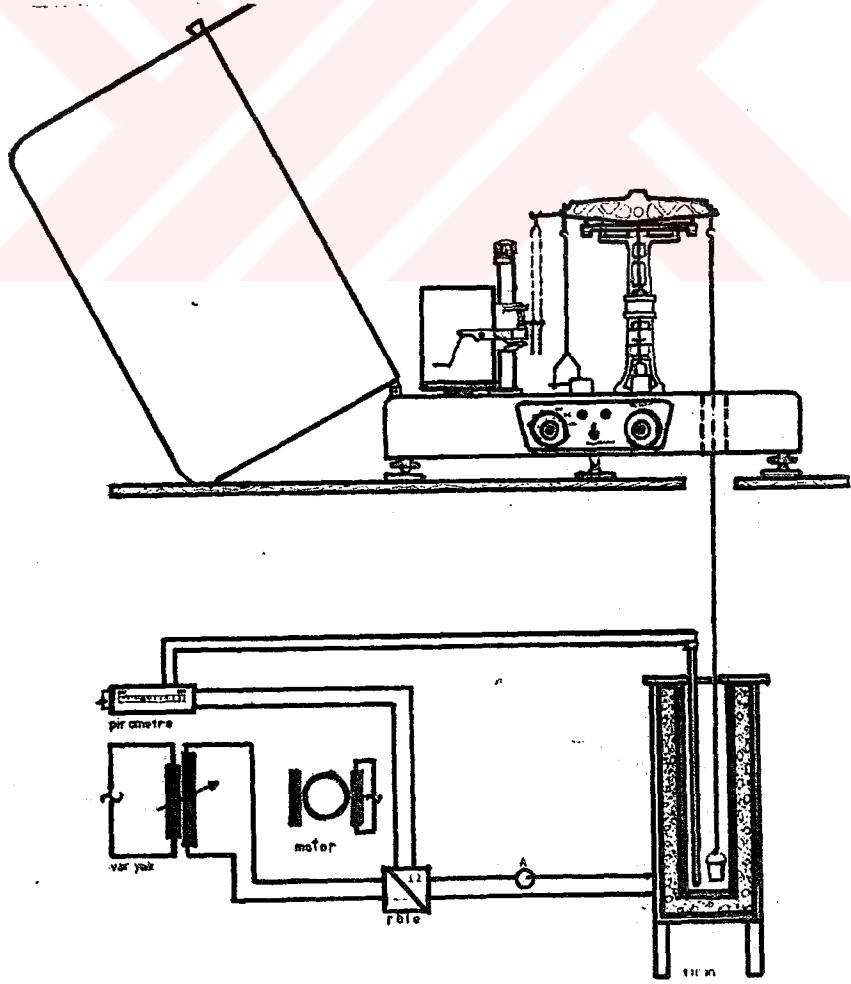
Şekil 2'de bir DTA aygıtı şeması görülmektedir.

Şekil 6'da bazik nikel karbonatın ısısız bozunması ile ilgili DTA eğrisi görülmektedir. (Beck, 1946)²⁰. Sentetik nikel karbonat bir miktar nikel hidroksit içerir ve DTA eğrisi iki endotermik pik gösterir. Beck, 200°C'da hidroksitin ve 365°C'da nikel karbonatın bozunduğunu belirlemiştir. 1957'de François Rossetti bazik nikel karbonat için benzer eğri elde etmiştir.²⁰

Mallya ve Murthy, 1961'de bazik nikel karbonatların ısısız bozunmaları ile ilgili çok sayıda incelemeler yapmışlardır. DTA eğrilerinin verdiği piklerden biri 130°C dolayında, hidroksitin suyunu kaybetmesine karşılıktır. Diğer pik 320°C dolayında olup artan hidroksit suyu ve karbondioksit kaybına karşılıktır.²⁰



ŞEKİL:2.DTA Aygıtı



ŞEKİL:3.TG aygıtı

Şekil 6'da nikel hidroksitin DTA eğrisi görülmektedir. (van Voorthuijsen ve Franzen,1951)²⁰. Le Van My,1964'te nikel hidroksit için benzer eğri elde etmiştir. Nikel hidroksit 130°C ve 350°C dolayında iki endotermik pik vermektedir.²⁰

I.3.3. TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ YÖNTEMİ (TG)

TG, katı ya da sıvı bir maddenin ağırlık değişimini; düzenli bir ısıtma ya da soğutma sırasında sıcaklığın fonksiyonu ya da değişmez sıcaklıkta zamanın fonksiyonu olarak belirleyen bir yöntemdir. Dinamik çalışır. Sıcaklıkla oluşabilecek bir ağırlık değişimi saptanarak oluşan olaylar yorumlanır.

Şekil 3'te çalışılan Linseis-Prolabo marka TG aygıtının şeması görülmektedir. İncelenecek örnekten bir miktar duyarlı olarak tartılarak sabit tartımdaki kröze konur. Pt tel ile kröze fırın içine sarkıtılır, diğer ucu terazi koluna asılır. Fırın istenen hızda düzgün olarak ısıtılınca, oluşan ağırlık değişimi terazinin dengesini bozar. Bir tahrik lambasının fotoelektrik sellül üzerine yolladığı ışığın arasına giren duyarlı terazinin ibresi, bu ışığı açıp kapamak sureti ile ağırlık kolu üzerindeki zinciri aşağı yukarı hareket ettirip, dengeyi bulan motoru çalıştırır. Bu kol üzerinde bulunan bir kalem de sabit bir hızla dönen tambur üzerindeki kağıda ağırlık değişimini kaydeder. Fırın sıcaklığı ise örnek kabının dibine düzeyine yerleştirilmiş Pt/Pt-Rh (% 10) termoelementi yardımıyla bir başka kağıda kaydedilir.

Dikey eksen ağırlık değişimini (% A. Azalması); yatay eksen sıcaklık ya da süreyi gösterecek şekilde çizilecek eğri maddedeki değişimler hakkında önemli fikirler verir.

I.3.4. NİKEL OKSİTİN İNDİRGENMESİ

Nikel katalizörler çoğu kez karbonatların bozunma ürününün indirgenmesi yoluyla hazırlanır.²⁰



Yıllardır laboratuvarlarda kiselgur üzerine çöktürülmüş

nikelin indirgenme sıcaklığı ve indirgenme süresi için belirlenen 450°C ve 60 dakika, katalizörün oldukça verimli olmasını sağlamıştır. NiO'in laboratuarda daha uzun süre ve daha yüksek sıcaklıklarda indirgenmesi durumunda daha az aktif katalizörlerin elde edileceği gözlenmiştir.⁴

Armstrong ve Hilditch, nikel katalizörün aktivitesinin metalik nikel oranı ile arttığını göstermiştir.⁴

Sıcaklık ve indirgenme süresi, nikel oranı ve asetona karşı ölçülen katalitik aktivite arasındaki ilişki aşağıdaki çizelgede verilmektedir.⁴

| Katalizör | İndirgenme Sıc(°C) | Süre(dk) | Metalik Ni (%) | Asetonun%60 İnd.süre.(dk) |
|-------------------|--------------------|----------|----------------|---------------------------|
| Kis.+Nik.nitrat+ | 450 | 30 | .. | 26 |
| Sodyum Karbonat | 525 | 30 | .. | 22 |
| (%12.6 Ni) | 525 | 45 | .. | 17 |
| | 450 | 60 | 5.14 | 23 |
| | 500 | 60 | 7.66 | 10 |
| | 550 | 60 | .. | 16 |
| | 450 | 90 | .. | 17 |
| Kis.+Nik.nitrat+ | 450 | 30 | .. | 86 |
| Sodyum Bikarbonat | 525 | 30 | .. | 24 |
| (%13.6 Ni) | 525 | 45 | .. | 44 |
| | 450 | 60 | 9.88 | 11 |
| | 500 | 60 | 10.20 | 21 |
| | 550 | 60 | .. | 103 |
| | 450 | 90 | .. | 10 |
| Kis.+Nik.nitrat+ | 450 | 60 | 7.85 | 10 |
| Amonyum karbonat | 500 | 60 | 7.95 | 19 |
| (%13.6 Ni) | | | | |
| Kis.+Nik.nitrat+ | 450 | 60 | 10.4 | 10 |
| Amonyum karbonat | 500 | 60 | 10.3 | 25 |
| (%14.9 Ni) | | | | |

Aseton 1 mol alınıp %60'ının indirgenme süreleri verilmiştir. Katalizör miktarı 2 g, sıcaklık 125°C ve 125 atm.

Çizelgeye göre Sodyum karbonatla hazırlanan katalizör için optimum indirgenme koşulları: 500°C'da 60 dak. dır. 450°C-90 dak. ve 550°C-60 dak. aynı ve daha az aktivite sağlayan koşullardır.

Sodyumbikarbonat ile hazırlanan katalizör için optimum indirgenme koşulları 450°C'da 60 ve 90 dakikadır. Aynı sıcaklıkta daha kısa süre ya da aynı sürelerde daha yüksek indirgenme sıcaklıkları aktiviteyi azaltır.

Amonyumkarbonat ile hazırlanan katalizörlerin indirgenme koşullarının da 450°C'in üzerinde bir sıcaklıkta ve 60 dakikadan uzun olmaması gerektiğini göstermektedir.

Aktivitenin tam anlamıyla indirgenmiş nikel ile orantılı olmadığı görülmektedir.

Optimumdan daha yüksek sıcaklık ve daha uzun indirgenme süresi aktiviteye zararlıdır ve 400°C üzerindeki sıcaklıklarda katalizörün yavaş yavaş deaktive olduğu bilinmelidir.

I.4. İNDİRGENME VE TEST SÜREÇLERİNİN YAPILDIĞI AKIŞKAN YATAK SİSTEMİ

I.4.1. SİSTEMİN ESASI^{1,21}

Akışkan yatak; katı tanelerle gaz arasındaki değme ve etkileşimin en çok olduğu süreçlerden birisidir. Bu ve başka özellikleri, akışkan yatağın fiziksel ve kimyasal tepkimeler için çok önemli bir ortam olmasını sağlamıştır.

Tabanına birçok küçük delik açılmış bir kaptaki bulunan, hareketsiz, ince taneli madde arasından bir gaz aşağıdan yukarıya doğru aktığında, madde gaz hızına göre değişik durum gösterir. Düşük hızlarda, tanecikli madde hareketsiz durur. Bu duruma "sabit yatak" denir. Gaz hızı artırılırsa; taneciğin serbest düşme hızından büyük hızlarda, madde gaz tarafından yerçekimine karşı dışarıya taşınır. Tanecikler uçar.

İki durum arasında bir gaz hızında; katı tanecikler gaz akımıyla dışarıya taşınmaksızın, sürekli bir karışım

hareketi durumunda bulunurlar. Madde; kaynayan bir sıvı görünümü kazanır. Sınırlı bir yüzeye ve sıvıyla aynı özelliklere sahiptir. Homojen büyüklükte taneciklere sahip madde durumunda; hafif tanecikler gaz tarafından uçucu toz olarak dışarıya taşınabilirler ancak; ana kütle gaz-uçucu toz süspansiyonu şeklinde geriye kalır. Bu durumda madde tabakasına "akışkan tabaka" ya da "akışkan yatak" denir.

Yöntem ilk kez Dr. Winkler tarafından kullanılmış olup; bir katalitik süreçte ilk kullanılışı 1926'da gerçekleşmiştir.

Yöntemin katalitik olan ya da olmayan süreçlerde sağladığı yararlar şunlardır:

- a. Akışkan yataktaki hızlı ısı dengelenmesi
- b. Sıcaklık transfer katsayısının büyüklüğü
- c. Katı maddenin yüzeyinin büyüklüğü.

İlk iki durum ısı veren ve ısı alan değişimlerin aynı sıcaklıkta oluşmasını ve sıcaklık kontrolünün kolaylaşmasını sağlarlar. Böylece; tepkime yatağında istenmeyen yan ürünlerin sıcaklık farkından doğması önlenmiş olur.

Son durumun önemi; tepkime hızının madde temas yüzeyine bağlı olmasından ileri gelir. Özellikle katalitik süreçlerde büyük önem kazanır.

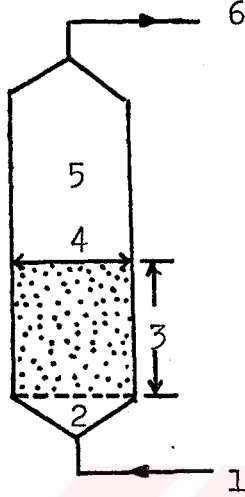
Akışkan yatağın zararlı yönleri de sözkonusudur:

- a. İnce tozların kaybı
- b. Katı madde derişiminin azlığı
- c. Gaz ve katı maddenin bir akışkan yatakta ters akımla gönderilmesinin olanaksızlığı
- d. Katı maddenin akıcı yataktaki sürekli içeri-dışarı akmasının birim zamanının olmaması.

İkinci durum katalitik süreçler için zararlı bir yön değildir. Çünkü katalitik süreçlerde katı madde (katalizör) derişimi zaten az olmak zorundadır.

I.4.2.SİSTEMİN BOYUTLARI^{1,21}

Akıcı halin özellikleri; daha kuramsal olarak açıklanmış olmamakla birlikte; katı taneciklerin büyüklüğü, gaz hızı ve dinlenmiş tabakanın yükseklik/çap (h/d) ilişkisine bağlıdır.



- 1.Gaz giriş
- 2.Delikli dağıtıcı
- 3.Yatak yüksekliği
- 4.Yatak çapı
- 5.Serbest bölge
- 6.Gaz çıkış

ŞEKİL: 4.Akışkan yatak

Aralarında kesin bir sınır bulunmayan ve birbirine geçiş durumları olan üç değişik akıcı toz durumu görülür.

- a.Düzgün akış
- b.Çarpma
- c.Kanal oluşumu.

Çarpma ve kanal oluşumunda; gaz ile katı tanecikler çokaz temas eder.Amaç düzgün akışın sağlanmasıdır.

Düzgün akışta;gevşek,hareketsiz yataktan akıcı yatağa geçiş şöyledir:

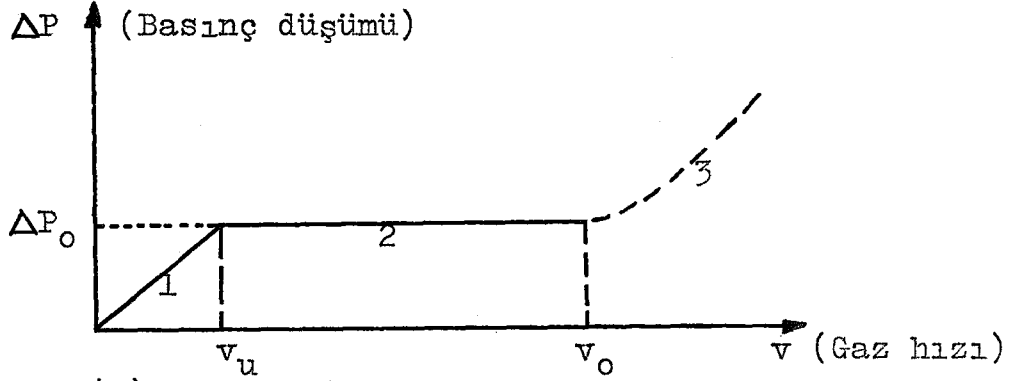
Yükselen gaz hızıyla;yataktaki basınç düşmesi,katı taneciklerin ağırlıklarından ileri gelen karşı basınca ulaşır.Yatak yeni bir durum alana kadar,parçacıklar karşılıklı canlı hareketlerde bulunurlar ve bir akışkan gibi hareket ederler.Bu durum akıcı yatağın max.yoğunluğu ve min.bağıl aratane hacmi olarak nitelendirilir.

Gaz hızı daha yükseltirirse;akıcı yatak arasından kaynayan bir sıvıdaki gibi patlayan ve sonra yeniden oluşan gaz kabarcıkları ortaya çıkar.

Kanal oluşumu belli bir akımın oluşmasıdır.Çarpma;

bir gaz kabarcığının zaman zaman akım kanalının bir yerinde tıkanarak üzerindeki tabakayı fırlatmasıdır.

ŞEKİL: 5. Akışkan yatağın taban ve üst yüzeyleri arasındaki basınç düşümünün gaz hızına göre değişimi.



- (1) Katı yatak
 (2) Akıcı yatak
 (3) Uçan toz bulutu

Akışkanlaşmanın başladığı v_u hızından sonra basınç düşümü değişmemektedir.

ΔP_0 değeri yatak yüksekliği ve yataktaki tane-gaz karışımının özelliklerine bağlıdır. Bu basınç, akışkanın kabın dibine yaptığı basıncın niteliklerini taşımaktadır.

Carman ve Kozeny'e göre²¹:

$$\Delta P = \frac{5L.G.O^2 \cdot \mu}{\epsilon \cdot \gamma_g \cdot \epsilon^3}$$

- | | |
|-----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| L : Yatak yüksekliği (m) | γ_g : Gazın yoğunluğu (kg/m^3) |
| G : Gaz miktarı ($\text{kg}/\text{h} \cdot \text{m}^2$) | ϵ : Tane araları boşluğu% |
| O : Yüzey (m^2) | g : Gravitasyon sabiti |
| μ : Viskozite ($\text{kg}/\text{m} \cdot \text{s}$) | |

Akışkanlaşmanın başladığı v_u hızı esas olarak katı maddenin niteliklerine ve niceliklerine bağlıdır.

$$v_u = \frac{0,00123 \cdot g \cdot \gamma_f \cdot d_e^2}{B \cdot \mu}$$

- γ_f : Katı cismin özgül kütlesi (kg/m³)
 μ : Vizkozite (kg.sn/m³)
 d_e : Ortalama tane iriliği (m)
 B : Madde sabiti

Akışkanlaşmanın üst noktası ise aşağıdaki formül ile belirlidir.

$$v_o = 10. v_u$$

1.4.3.ÇALIŞMADA KULLANILAN AKIŞKAN YATAK AYGITI

Şekil13'de çalışmada kullanmak amacıyla yaptırılan akışkan yatak aygıtı görülmektedir.

İndirgeme ve katalizör test etme süreçlerinde kullanılan bu sistem,yaklaşık 4 cm çapında bir kuvarz borudan oluşmaktadır.60 cm boyundaki borunun ortalarına bir delikli dağıtaç tutturulmuştur.Dağıtaç ; alttan gelen gazı geçiren,ancak üste konacak ince taneli tozu geçirmeyecek gözenekliliktedir.

Kuvarz borunun alt ve üst kapakları şiliflidir.Alt kapakta vanalı bir giriş vardır.Üst kapakta; bir çıkış yeri yanında,kuramsal yatak yüksekliğinin üzerine dek uzanan bir termokupl yuvası vardır. Bunun içine konan termokupl bir sıcaklık ayarlayıcıya bağlanarak;hem akışkan yatak sıcaklığı ölçülebilmekte,hem de istenen değerde sabit tutulabilmektedir.

Delikli dağıtaç ile giriş arasındaki boşluğa temiz porselen halkalar doldurulmuştur.Bu halkalar kanal oluşumunu engeller ve gazın düzgün akımını sağlar.

Kuvarz borudan oluşan akışkan yatak,ayaklı bir fırının içine rahatça sürülüp çıkarılabilmektedir.Isıtma;bu otomatik varyakân bağlı fırın ile yapılmaktadır.

I.5.KATALİZÖR TESTLERİ

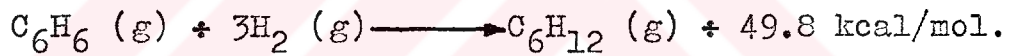
Nikel katalizörler çeşitli endüstriyel süreçlerde kullanılırlar. Bunların seçiminde çeşitli faktörler gözönüne alınır. Laboratuvarlarda kullanılan katalizörlerde ise yalnızca yüksek aktivite ve belirlilik istenir.

Hazırlanan katalizörlerin aktivitesi ancak onun bir katalitik süreçte kullanılmasyla belirlenebilir. Bu amaçla Benzenin Hidrojenlenmesi katalitik sürecinden yararlanılacaktır. Katalitik olmayan bir ortamda bu sürecin hızı ölçülemeyecek kadar küçüktür.^{3,7,18}

I.5.1.BENZENİN HİDROJENLENMESİ

Hidrojenleme süreci; genel bir tanım olan indirgenmeden farklı olarak, katalizörün varolduğu bir ortamda bir maddenin molekül halindeki hidrojen ile kimyasal tepkimeye girmesi anlamına gelir.³

Benzen için hidrojenlenme tepkimesi⁷



Katalizörün görevi; hidrojen gazının, moleküler yapısına hidrojen bağlayacak benzen ile birleşmesini etkilemekten ibarettir. Katalizörden beklenen, bu birleşmeyi istenilen yolu izleyerek olabildiğince çabuk gerçekleştirmektir.

I.5.2.HİDROJENLEME SICAKLIĞI

Tepkime denkleminde görüldüğü üzere; benzenin hidrojenlenmesi ısı salan (eğzotermik) bir tepkimedir. Bu nedenle sıcaklık kontrolünün önemi ortaya çıkar.

Sıcaklık; tepkime hızının yeterli olabileceği derecenin üzerine çıkması durumunda katalizörü olumsuz etkiler ve tepkime hızı düşer. Yani; yüksek sıcaklık maksimum verimi düşürür. Yüksek sıcaklık katalizörün sinterleşmesine neden olur; katalizörün poröz yüzeyi eriyerek poröz -

ğünü ve dolayısıyla aktifliğini yitirir.^{3,7}

300°C'in üzerindeki sıcaklıklarda hidrojenasyon süreci tersine dönerek dehidrojenasyon hızı artar.¹¹ Nikel katalizör bu süreçte de aktiflik gösterir.

Nikel katalizörler 150-250°C arasında etkili olur . Aromatik bileşikler, nikel katalizörler üzerindeki tam bir hidrojenlenme için genel olarak 180°C'in üzerinde bir sıcaklık gerektirirler.³

I.5.3.BASINÇ

Genel olarak aromatiklerin katalitik indirgenmesi; ya atmosfer basıncında ve buhar fazında ya da 100-200 atmosferlik hidrojen basıncında ve sıvı fazda yürütülür.³

Stokiyometrik olarak; 1 mol benzenin hidrojenlenmesi için 3 mol hidrojen gazı gerektiğine göre; atmosfer basıncında ve buhar fazında çalışmada normal olarak 760/4:190 mm benzen basıncına gereksinim vardır.

Bu kısmi basınca benzen 26-28°C sıcaklıkta erişir. Ancak yine de bu oranlarla hidrojenlenme tam olamaz.³

I.5.4.SÜRE

Benzenin hidrojenlenmesi yavaş tepkimelerdendir. Belirlenen koşullarda ,laboratuarda saatte 25 gram benzen hidrojenlenebilir.

I.5.5.BENZENİN NİTELİĞİ

Katalitik hidrojenasyon için tamamıyla arı maddeler alınmalıdır.Hidrojene edilecek benzen içinde az miktarda bulunacak tiofen sonucun olumsuz çıkmasına neden olur.

BÖLÜM II

YAPILAN ÇALIŞMALAR VE SONUÇLARI

II.1.KATALİZÖR TAŞIYICISI KİSELGURUN HAZIRLANMASI

Taşıyıcı olarak kullanılacak kiselgurun yapısında bulunan ve giderilmeyen bazı maddeler; çok az da olsa katalizörün aktivitesini azaltabilir (katalizör zehiri) ya da artırabilirler (promotörler). Katalizör zehirleri; katalizör ile kimyasal birleşmeye giren ya da uçuculukları sebebiyle katalizörlerin aktif merkezleri üzerinde yoğunlaşarak, onları görev yapamaz duruma getiren maddelerdir. Halojenler ve kükürt, arsenik, civa, kurşun gibi düşük erime noktalı maddeler çoğunlukla karşılaşılan zehirlerdir. Katalizörün aktifliğini artıran maddeler, tamamen sağlam yapıllı maddeler olup, katalizörün kendisi ile fiziksel birleşmeye girerler. Çoğunlukla bu tip maddelerin kendileri aynı ya da benzer tipte tepkimeler için katalitik aktiviteye sahiptirler.³

Bunlar; bir katalizör taşıyıcısının bileşiminin iyi bilinmesini ve eğer varsa bazı istenmeyen maddelerden arındırılması gerektiğini ortaya koyar.

Katalizör taşıyıcısının amaca uygun hazırlanması şu işlemleri gerektirmektedir.

1. Ögütme
2. Analiz
3. Asitle yıkama
4. Kızdırma

II.1.1. ÖGÜTME

Ham kiselgur; büyük bir bakır havanda kabaca ufaltıldıktan sonra, ögütme kolaylığı sağlamak amacıyla etüvde, 110°C'ta, iki saat bekletildi. Soğutulan kiselgur, porcelen havanda hafif darbelerle yeniden ögütüldü. Aslında yalnızca silis zırh kapaklarının birbirinden ayrılması ;

gözenekli yapının zedelenmemesi için öğütmenin çekiçli kırıcılarla yapılması daha uygundur. 120 mesh'in altında tane büyüklüğüne kadar öğütülen kiselgur, yeniden kurutulmuş desikatörde korumaya alındı. Çöktürme yoluyla katalizör hazırlamada tanecik büyüklüğü 100 mesh'in altındadır.³

II.1.2. ANALİZ

Öğütülerek, diğer işlemlere hazır duruma getirilmiş kiselgurdan duyarlı olarak alınan 1 gram kadarına; platin krözede, 800-900°C dolayında soda çözünürleştirilmesi uygulandı. Çözünürleştirilen örnek bilinen yöntemlerle analiz edildi.¹⁹

Örnekten alınan diğer bir miktar üzerinde ise kızdırma kaybı belirlendi.

Taşıyıcı kiselgurun bileşimi şöyle belirlendi:

| Bileşim | % |
|--------------------------------|-------|
| SiO ₂ | 64.0 |
| Fe ₂ O ₃ | 4.2 |
| Al ₂ O ₃ | 17.72 |
| CaO | 2.8 |
| Kızdırma kaybı | 9.0 |
| Belirlenemeyen | 2.28 |

Analiz sonuçları değerlendirildiğinde, taşıyıcı olarak kullanılacak kiselgurun bileşiminde katalitik aktiviteyi artırıcı etki yapabilecek demir oksit ve alüminyum oksitin bulunduğu; bunun yanında katalizör zehiri etkisi yapabilecek bir elementin bulunmadığı anlaşılır. Ancak; belirlenemeyen % içinde bu maddelerin herhangi birinden bir miktar bulunabilir.

Kızdırma kaybı,örnekteki organik yanıcı ve uçucu maddelerden ileri gelmektedir.

II.1.3.ASİTLE YIKAMA

Kiselgurun yapısında bulunan oksitlerden alimünyum oksit inert bir yapıda olmasına karşın,demir oksit aynı yapıda değildir.Özellikle,demirin ve olası katalizör zehirlerinin kiselgurun bileşiminden uzaklaştırılması amacıyla,asitle yıkama yoluna gidilmiştir.

Çalışmada kullanılacak kadar kiselgur örneği,içindeki alimünyum ve demire eşdeğer olarak hesaplanan saf sülfürik asitin biraz fazlasıyla muamele edildi.Muamele büyük boy bir porselen kapsül içinde yapıldı.Sülfürik asit % 50'lidir.Asit-kiselgur bulamacı kaynama noktası üzerinde 1 saat bekletildi.Büyük boy Guch krözesinde süzüldü,sıcak saf su ile tekrar tekrar yıkandı.⁴

Süzme ve yıkama işlemleri sırasında,önemli oranda demir ve alimünyum sülfatın süzüntüye geçerek kristal -lendiği gözlemlendi.

II.1.4.KIZDIRMA

Asitle yıkanmış kiselgur,aşamalı olarak sıcaklık artırılarak kızdırıldı.950°C sıcaklıkta yarım saat bekletildi.İşlem bir muflalı fırında yapıldı.Kızdırma ile hem kiselgur yapısındaki yanıcı-uçucu maddelerin;hem de asit kalıntılarının giderilmesi sağlandı.

Daha sonra %1'lik saf HCl ile kaynama noktası altında (yaklaşık 80°C) ısıtılan kiselgur iyice yıkanarak 110°C ta,etüvde ,iki saat bekletildi.

Kuru kiselgur bir porselen hayanda öğütüldü.

Hazırlanan kiselgurun karbeyaza yakın rengi,onun içindeki demirin tümüne yakınının giderildiğinin göstergesi olabilir.

Yeniden yapılan analiz sonucunda;kiselgurdaki SiO₂

oranı % 85 olarak belirlenmiştir. Bunun nedeni; yıkama ve kızdırma sonucu kiselgurdaki bazı anorganik ve organik uçucu maddelerin uzaklaştırılmış olmasıdır.

Kızdırma kaybı ise % 1.5 kadardır. TG eğrisinde görüleceği gibi bunun önemli bir kısmı düşük sıcaklıktaki su kaybına karşılıktır.

Bileşimdeki önemli ölçüdeki alimünyum da gözönüne alınırrsa; taşıyıcının inert bir yapıda olduğu söylenebilir.

II.2.TAŞIYICI KISEL GUR ÜZERİNE NİKEL TUZLARINI ÇÖKTÜRME

Çalışmada, bazı karşılaştırmalar yapabilmek için , aynı yöntemi kullanarak dört katalizör örneği hazırlanması amaçlandı.

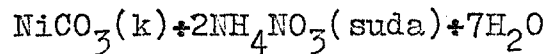
| Katalizör no | Çöktürülen nikel tuzu | İstenen %Ni |
|--------------|-----------------------|-------------|
| 1 | Nikel karbonat | 7.5 |
| 2 | Nikel karbonat | 15.0 |
| 3 | Nikel hidroksit | 7.5 |
| 4 | Nikel hidroksit | 15.0 |

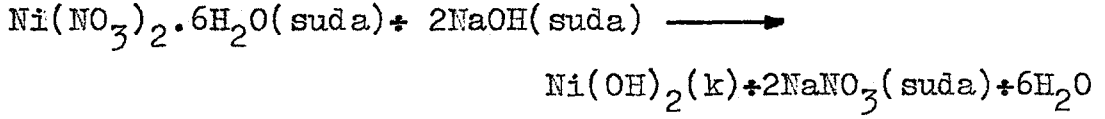
Kiselgur üzerinde NiCO_3 çöktürülmesi amacıyla $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tuzları kullanıldı.

Ni(OH)_2 çöktürmek amacıyla $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve NaOH tuzları kullanıldı.

NiCO_3 ve Ni(OH)_2 yeşilimsi renkte, suda az çözünen maddelerdir. Karbonat çöktürmesi sırasında birlikte hidroksitin çökmesi önlenemez bir durumdur.

Hesaplamalara temel olan çökme tepkimeleri nikel karbonat ve hidroksit için sırasıyla şöyledir:





II.2.1.KİSELGUR ÜZERİNE NiCO_3 ÇÖKTÜRME(% 7.5 Ni)

A.HESAPLAMALAR

| | |
|------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Taşıyıcı olarak alınan kiselgur miktarı : | 30 g |
| Çöktürülmesi gereken metalik Ni miktarı : | 2.43g |
| Çöktürülmesi gereken NiCO_3 miktarı : | 4.91g |
| Kullanılacak $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ miktarı : | 12.04g |
| Kullanılacak $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ miktarı : | 4.72g |

Nikel nitrat ve amonyum karbonat nem çekici özellikleri nedeniyle,yapılarında fazla su bulundururlar.Bu nedenle çöktürme işlemleri için alınacak tartımların stokiyometrik olarak hesaplanandan biraz fazla olması gerekir.

B.ÇÖKTÜRME İŞLEMİ⁴

Hazırlanacak dört katalizörün tümü için çöktürme işlemleri benzer yöntemle yapıldı.Çöktürme için Şekil 1' de görülen motorlu karıştırıcıdan yararlanıldı.

Temiz yıkanmış ve saf suyla çalklanmış 400 ml'lik beher (çöktürme kabı) içinde 15 g nikel nitrat,100 ml saf su ile çözüldü.

Hazırlanan kiselgurdan 30 g beherdeki çözelti içine ilave edilerek,motorlu karıştırıcı ile;saçılmadan,homojen bir görünüm kazanana kadar ve ağır yağlama yağları kıvamına dek karıştırıldı.Bu karıştırma iki saat sürdü. Karıştırmada amaç,nikel tuzunun kiselgur tarafından iyice absorplanmasıdır.

Sonra; 8.5 g amonyum karbonatın az bir miktar saf suda çözülmesiyle hazırlanan çözeltilen,yavaşca beherdeki kıvamlı çözelti üzerine ilave edildi.Karıştırma işlemi kesilmeden yapılan bu ilavenin ardından 100 ml saf su da-

ha ilave edildi.Bir saat daha karıştırma sürdürüldü .

Süspansiyon Guch krözesinde süzüldü.Yeşilimsi çökelti,iki kez ,100'er ml saf su ile yıkandı.Yıkanan örnek temiz bir kap içinde,etüvde 110°C'ta uzun süre kurutuldu.Örnek desikatörde korundu.

C.ANALİZ¹⁹

Kiselgur üzerinde çöktürülen nikelin niceliğini belirlemek amacıyla analiz edildi.Analiz için dimetilglioksimin alkoldeki % 5'lik çözeltisinden yararlanıldı.(1 g dimetilglioksim/100 ml alkol)

| | |
|------------------------------------|----------|
| Analiz için alınan örnek miktarı : | 0.2541 g |
| Analizle bulunan metalik nikel : | 0,0172 g |
| Bozunma-indirgenme kaybı miktarı : | 0.0176 g |
| İndirgenme sonunda % Ni : | 7.27 |

Yukardaki değerlerden 0.0176 ; alınan örnekteki nikel eşdeğer oranda bulunan nikel karbonatın bozunma ve indirgenme ile kaybedebileceği karbondioksit ve oksijenin miktarıdır.

Buna göre bozunma-indirgenme sürecinde ağırlık kaybı kuramsal olarak % 6.93 dolayında olacaktır.

Kiselgur üzerindeki nikel karbonatın bozunma ve indirgenmesinden sonra elde edilen katalizördeki max. metalik nikel oranı % 7.27 olabilecektir.Amaçlanana yakın bir orandır bu.

II.2.2.KİSELGUR ÜZERİNE NiCO₃ ÇÖKTÜRME(% 15 Ni)

A.HESAPLAMALAR

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------|---------|
| Taşıyıcı olarak alınan kiselgur miktarı : | 30 g |
| Çöktürülmesi gereken metalik Ni miktarı : | 5.29 g |
| Çöktürülmesi gereken NiCO ₃ miktarı : | 10.70 g |
| Kullanılacak Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O miktarı : | 26.20 g |

Kullanılacak $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ miktarı : 10.27 g

B.ÇÖKTÜRME İŞLEMİ

Çöktürme işlemi; 1 no'lu katalizörün hazırlanmasında olduğu gibi ve aynı aygıtta yapılmıştır. Nikel nitrat ve amonyum karbonatın stokiyometrik olarak hesaplanan oranlarından biraz fazlası alındı. Sırasıyla: 30 ve 17 g.

C. ANALİZ

Çöktürme, süzme, yıkama ve kurutma işlemlerinden sonra yapılan analizden şu sonuçlar alındı.

| | |
|------------------------------------|----------|
| Analiz için alınan örnek miktarı : | 0.1567 g |
| Analizle bulunan metalik Nikel : | 0.0182 g |
| Bozunma-indirgenme kaybı miktarı : | 0.0186 g |
| Bozunma-indirgenme aşamasında % k: | 11.87 |
| İndirgenme sonunda % Ni : | 13.19 |

Kiselgur üzerinde çöktürülen NiCO_3 indirgenmişinde elde edilen katalizör max. % 13.19 metalik Ni içerecektir. Amaçlanan metalik Ni oranı % 15 idi.

II.2.3. KİSELGUR ÜZERİNE $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ÇÖKTÜRME (% 7.5 Ni)

A. HESAPLAMALAR

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------|--------|
| Taşıyıcı olarak alınan kiselgur miktarı : | 30 g |
| Çöktürülmesi gereken metalik Ni miktarı : | 2.43g |
| Çöktürülmesi gereken $\text{Ni}(\text{OH})_2$ miktarı : | 3.84g |
| Kullanılacak $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ miktarı : | 12.04g |
| Kullanılacak NaOH miktarı : | 3.31g |

B.ÇÖKTÜRME İŞLEMİ

Çöktürme ; 1 nolu katalizörün hazırlanmasında olduğu gibi yapıldı. Nikel nitrattan 15 g ve NaOH'den 4 g alındı.

C. ANALİZ

Çöktürme, süzme, yıkama ve kurutma işlemlerinden sonra yapılan analiz sonuçları şöyledir.

| | |
|------------------------------------|----------|
| Analiz için alınan örnek miktarı : | 0.2530 g |
| Analizle bulunan metalik Nikel : | 0.0199 g |
| Bozunma-indirgenme kaybı miktarı : | 0.0230 g |
| Bozunma-indirgenme kaybı % : | 4.56 |
| İndirgenme sonunda % Ni : | 8.65 |

Kiselgur üzerine çöktürülen $Ni(OH)_2$ 'in indirgenmesiyle elde edilecek katalizördeki max. metalik nikel oranı % 8.65 olacaktır. Amaçlanan metalik Ni oranı %7.5'di.

II.2.4. KİSELGUR ÜZERİNE $Ni(OH)_2$ ÇÖKTÜRME (% 15 Ni)

A. HESAPLAMALAR

| | |
|-------------------------------------------------|---------|
| Taşıyıcı olarak alınan kiselgur miktarı : | 30 g |
| Çöktürülmesi gereken metalik nikel : | 5.29 g |
| Çöktürülmesi gereken $Ni(OH)_2$ miktarı : | 8.36 g |
| Kullanılacak $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ miktarı : | 26.20 g |
| Kullanılacak NaOH miktarı : | 7.21 g |

B. ÇÖKTÜRME İŞLEMİ

Çöktürme; 1 nolu katalizörün hazırlanmasında olduğu gibi yapıldı. Nikel nitrattan 30 g ve NaOH den 8 g alındı.

C. ANALİZ

Çöktürme, süzme, yıkama ve kurutma işlemlerinden sonra yapılan analizin sonuçları şöyledir.

| | |
|------------------------------------|----------|
| Analiz için alınan örnek miktarı : | 0,1702 g |
| Analizle bulunan metalik Nikel : | 0.0278 g |

| | |
|------------------------------------|----------|
| Bozunma indirgenme kaybı miktarı : | 0.0161 g |
| Bozunma-indirgenme kaybı % : | 9.46 |
| İndirgenme sonunda % Ni : | 18.04 |

Kiselgur üzerine çöktürülen $\text{Ni}(\text{OH})_2$ in indirgenmesiyle elde edilecek olan katalizördeki max.metalik nikel oranı % 18.04 olacaktır.Amaçlanan oran % 15 idi.

II.3.ÇÖKTÜRÜLMÜŞ NİKEL TUZLARININ BOZUNMA-İNDİRGENME SICAKLIK VE SÜRELERİNİ BELİRLEME

Kiselgur üzerine çöktürülmüş olan $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ve NiCO_3 tuzlarının bozunma sıcaklıklarını belirlemek ve literatür değerleriyle karşılaştırmak amacıyla örneklere DTA ve TG yöntemleri uygulandı.

II.3.1.DTA YÖNTEMİ VE SONUÇLARI

Çalışmada Şekil 2'de görülen aygıt kullanıldı.Örnekler kaplara yerleştirilirken boşluk kalmamasına dikkat edildi.(2) nolu Pt kaba incelenecek örnekler,(3) nolu Pt kaba inert madde olarak kızdırılmış Al_2O_3 konuldu.Fırın(1.5°C/dk hızla ısıtıldı.Çalışma duyarlılığı 0.5 mV olarak belirlendi.Elde edilen ΔT değişim eğrileri $\Delta T-T(^{\circ}\text{C})$ arasında grafik olarak çizildi.

Şekil 6'da (A) bazik nikel karbonatın ısısız bozunması ile ilgili DTA eğrisi görülmektedir.(Beçk,1946)

Şekil 6 (B)'de ise nikel hidroksitin DTA eğrisi görülmektedir.(Voorthuijsen,1951)

Kiselgur üzerine çöktürülmüş nikel karbonat tuzu - nun bozunma sıcaklığının belirlenmesi için 2 no'lu katalizör örneğine (% 13.19 Ni) DTA yöntemi uygulandı.Şekil 7 (A) elde edilen DTA eğrisidir.Eğride 100°C, 200°C ve 320°C dolayında olmak üzere üç tane endotermik (ısıalan) pik görülmektedir.

Şekil 6 (A)'da ise nikel karbonatın 200°C ve 365°C

sıcaklıklarda olmak üzere iki endotermik pik verdiği görülmektedir. Bu piklerden 200°C 'taki hidroksitin, 365°C sıcaklıktaki karbonatın bozunmasına karşılıktır. (Beck)

Şekil 7 (A) eğrisinde 100°C sıcaklıktaki endotermik pik örnekteki nem kaybına karşılıktır. 200°C dolayındaki endotermik pik karbonatın ihtiva ettiği hidroksitin bozunmasıyla verdiği suya karşılıktır. 320°C dolayındaki endotermik pik karbonatın bozunmasıyla gerçekleşen değişime karşılıktır.

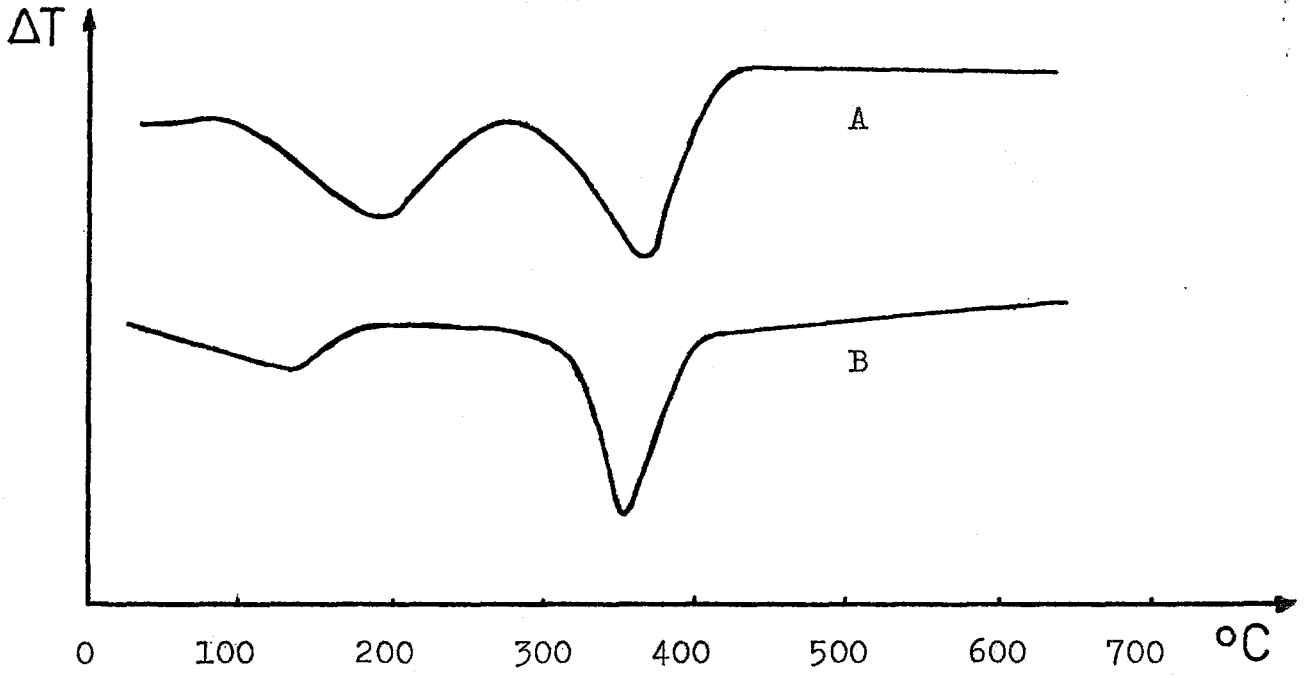
Çalışmada elde edilen nikel karbonatın bozunma sıcaklığı ile Şekil 6 (A) arasında bir farklılık görülmektedir. Ancak; bazı nikel karbonatların ısısal bozunmaları ile ilgili çok sayıda inceleme yapan Mallya ve Murthy²⁰ bozunma sıcaklığı olarak 320°C 'ı belirlemişlerdir.

Kiselgur üzerine çöktürülmüş nikel hidroksitin bozunma sıcaklığının belirlenmesi için 4 no'lu katalizör örneğine (% 18.04 Ni) DTA yöntemi uygulandı. Şekil 7 (B) de elde edilen eğri görülmektedir. Eğride 190°C ve 290°C dolayında olmak üzere iki endotermik pik görülmektedir.

Şekil 6 (B)'de ise nikel hidroksitin 130°C ve 350°C sıcaklıklarda olmak üzere iki endotermik pik verdiği görülmektedir.²⁰

Çalışmada bulunan bozunma sıcaklıkları ile literatür değerleri arasında farklılıklar vardır. Bu pikler nikel hidroksitin suyunu iki aşamada kaybetmesine karşılık olabilir.

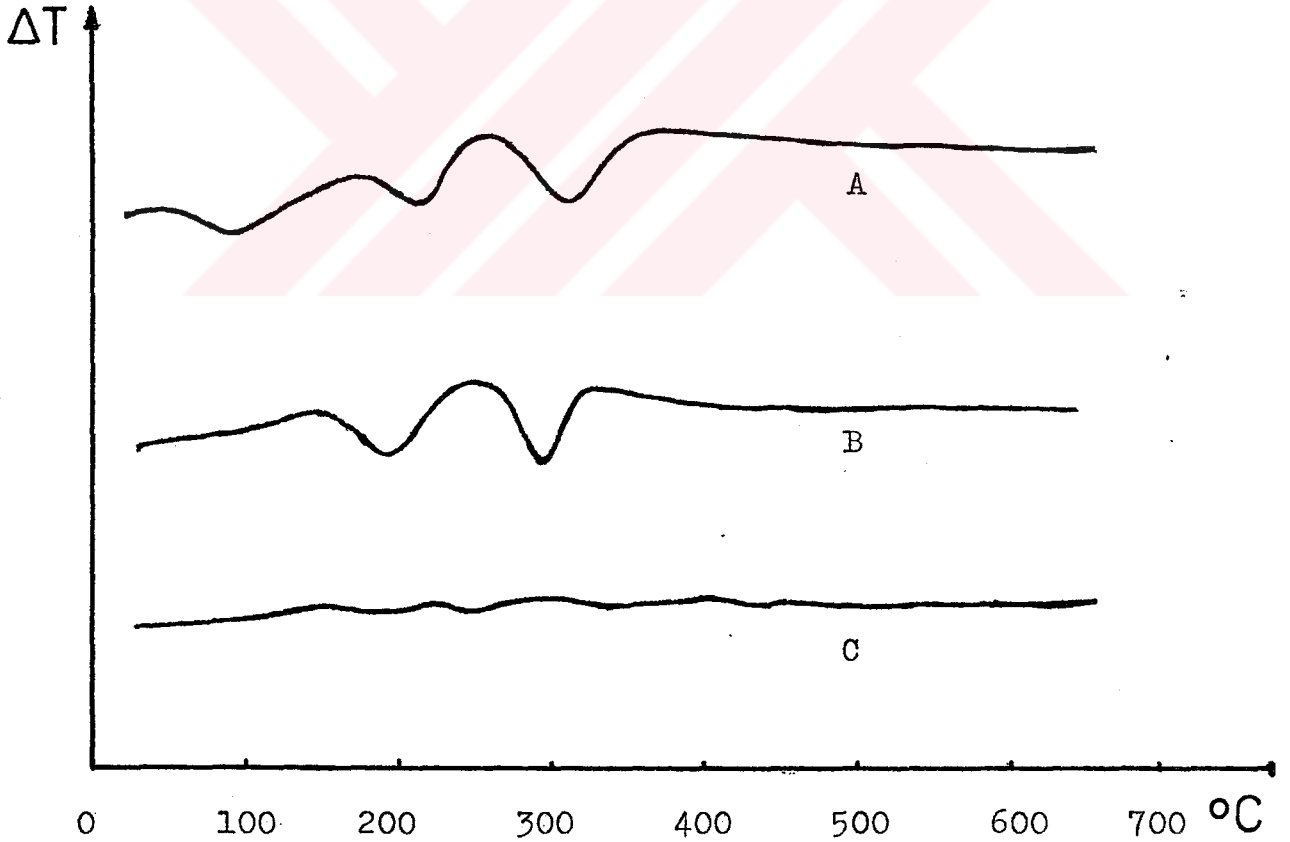
Şekil 7 (C)'de katalizör taşıyıcısı olarak kullanmak amacıyla hazırlanan; saflaştırılmış, kızdırılmış kiselgurun DTA yöntemiyle elde edilen eğrisi görülmektedir. İnert yapısı nedeniyle DTA eğrisinde pikler bulunmamaktadır. Ancak içerdiği nem ve organik uçucu-yanıcı maddeler dolayısıyla eğride çok küçük dalgalanmalar vardır. Kiselgurun, nikel tuzlarının bozunmalarını etkilemediği söylenebilir.



ŞEKİL:6. DTA Eğrileri

A. Nikel karbonat (Beck ,1946)

B. Nikel hidroksit(Voorthuijsen ,1951)



ŞEKİL:7. Kiselgur + Nikel tuzlarının DTA eğrileri

A. Kiselgur üzerinde NiCO_3 (% 13.19 Ni)

B. Kiselgur üzerinde Ni(OH)_2 (% 18.04 Ni)

C. Taşıyıcı olarak kullanılmaya hazır Kiselgur.

II.3.2.TG YÖNTEMİ VE SONUÇLARI

Çalışmada Şekil 3'de görülen aygıt kullanıldı. ısıtma hızı $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$,duyarlık $5 \text{ mg}/\text{mm}$ dir.

3 ve 4 nolu örneklerin %A.Azalması-Sıcaklık eğrileri ile %A.Azalması-Zaman eğrileri çizilerek aşağıdaki sonuçlara varılmıştır.

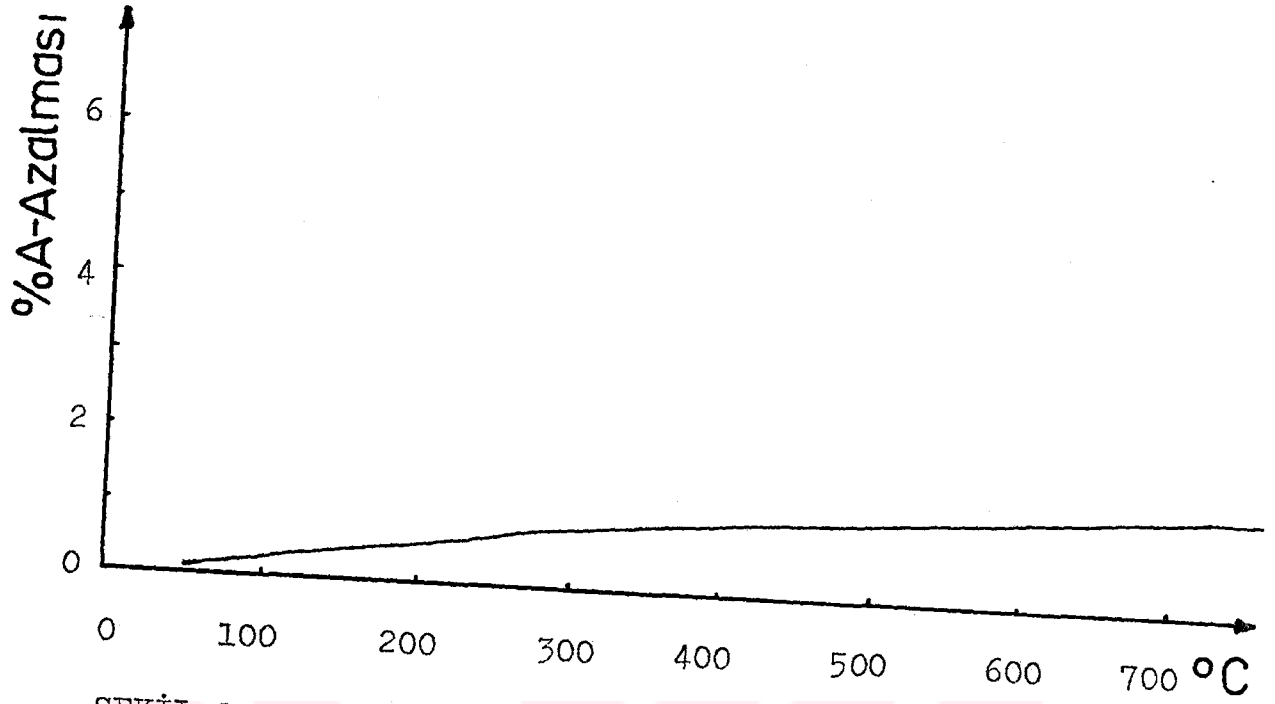
Şekil 8'de; taşıyıcı olarak kullanılmaya hazır kiselgurun TG eğrisi görülmektedir. 800°C sıcaklığına kadar ısıtıldığında kiselgurdaki ağırlık azalması toplam olarak % 1.2 dolayında olmaktadır. Bunun önemli miktarı içerilen nemden ileri gelmektedir. Ancak nikel tuzlarının çöktürüldüğü örneklerdeki ağırlık azalmaları hesaplanmasında bu oran dikkate alınmalıdır.

Şekil 9'da; kiselgur üzerinde $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (% 8.65 Ni) örneğinin TG eğrisi görülmektedir. DTA eğrilerine uygun olarak $100-200^{\circ}\text{C}$ ve $325-500^{\circ}\text{C}$ aralıklarında hızlı ağırlık azalması görülmektedir. Bu aralıklarda nikel hidroksit suyunu kaybederek nikel okside dönüşmektedir. 500°C 'nin üzerinde çok az bir ağırlık kaybı gözlenmekte ve gittikçe sabit kalmaktadır.

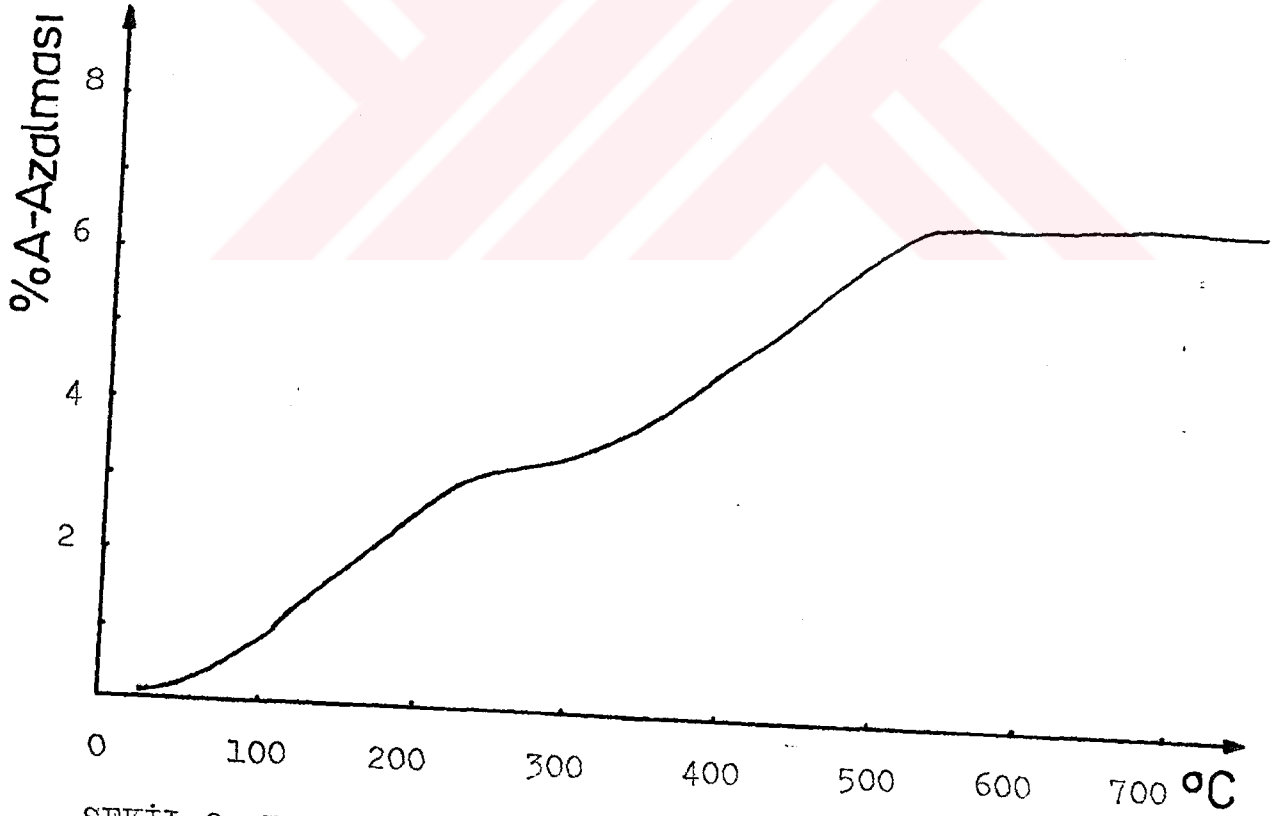
Şekil 10'da; kiselgur üzerinde $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (% 18.04 Ni) örneğinin TG eğrisi görülmektedir. Burada da ağırlık azalmasının çok büyük kısmı $300-500^{\circ}\text{C}$ arasında olmuştur. 500°C üzerinde ağırlık kaybı düşmekte ve giderek değişmemektedir.

Şekil 11'de; benzer yöntemlerle hazırlanan saf Nikel hidroksitin TG eğrisi görülmektedir. 300°C 'a kadar yavaş bir şekilde değişen ağırlık azalması, bu sıcaklıktan sonra çok hızlı bir şekilde sürmektedir. 500°C üzerinde ağırlık azalması hemen hemen durmaktadır.

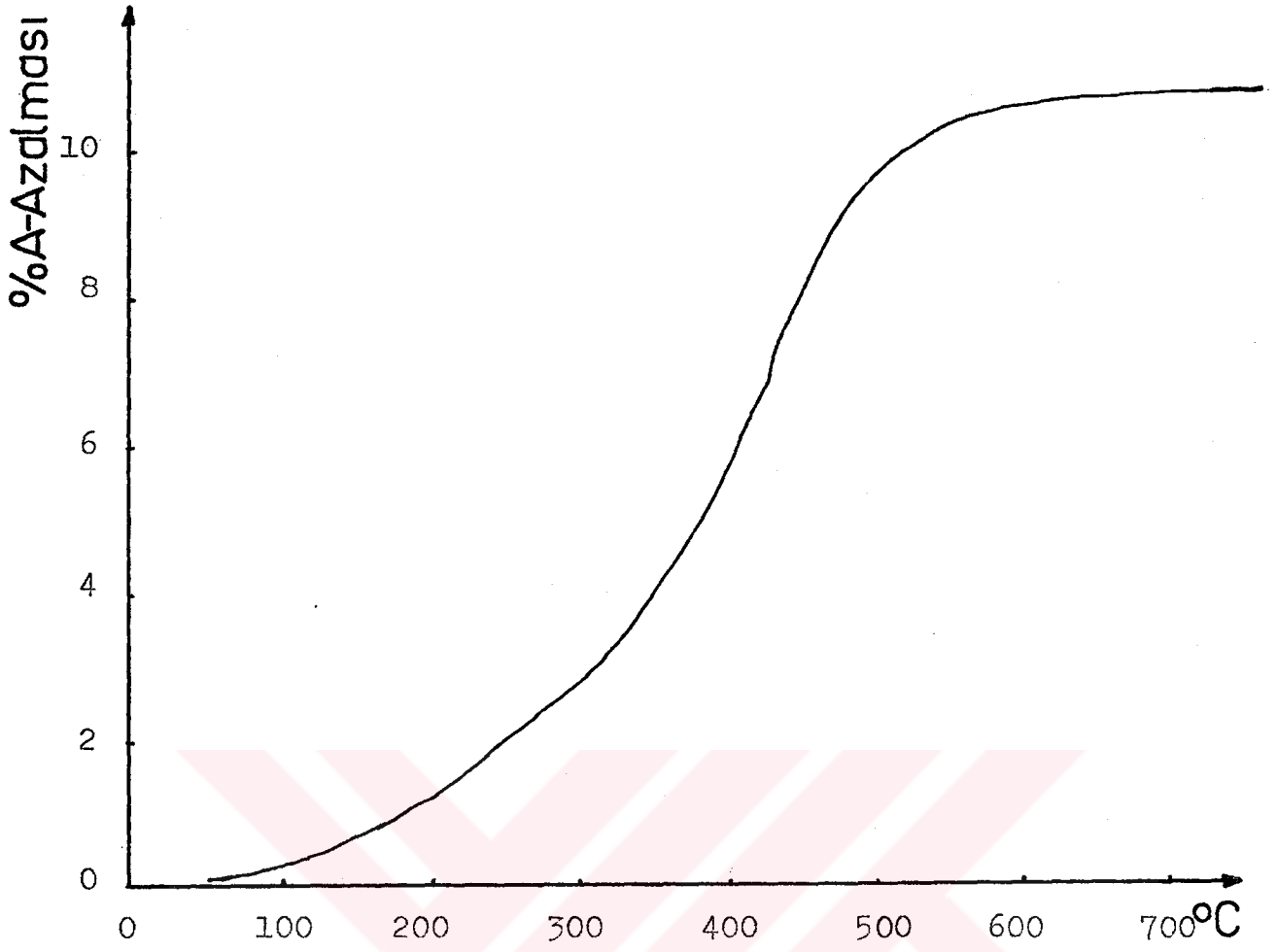
Şekil 12'de; 3 ve 4 nolu katalizör örneklerine ait %Ağırlık azalmasının zamana göre değişimi eğrileri görülmektedir. Her iki eğriden de çıkarılacağı gibi ilk 30 da-



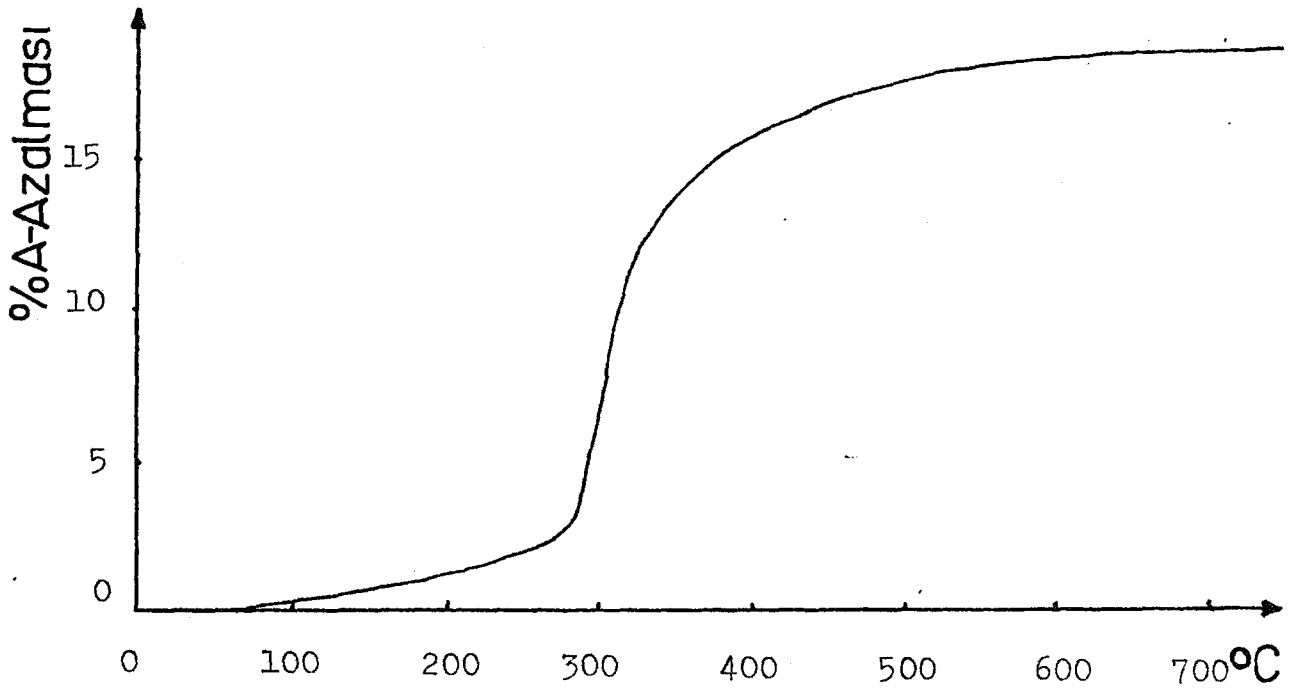
ŞEKİL:8. Taşıyıcı olarak kullanılan kieselgurun TG eğrisi



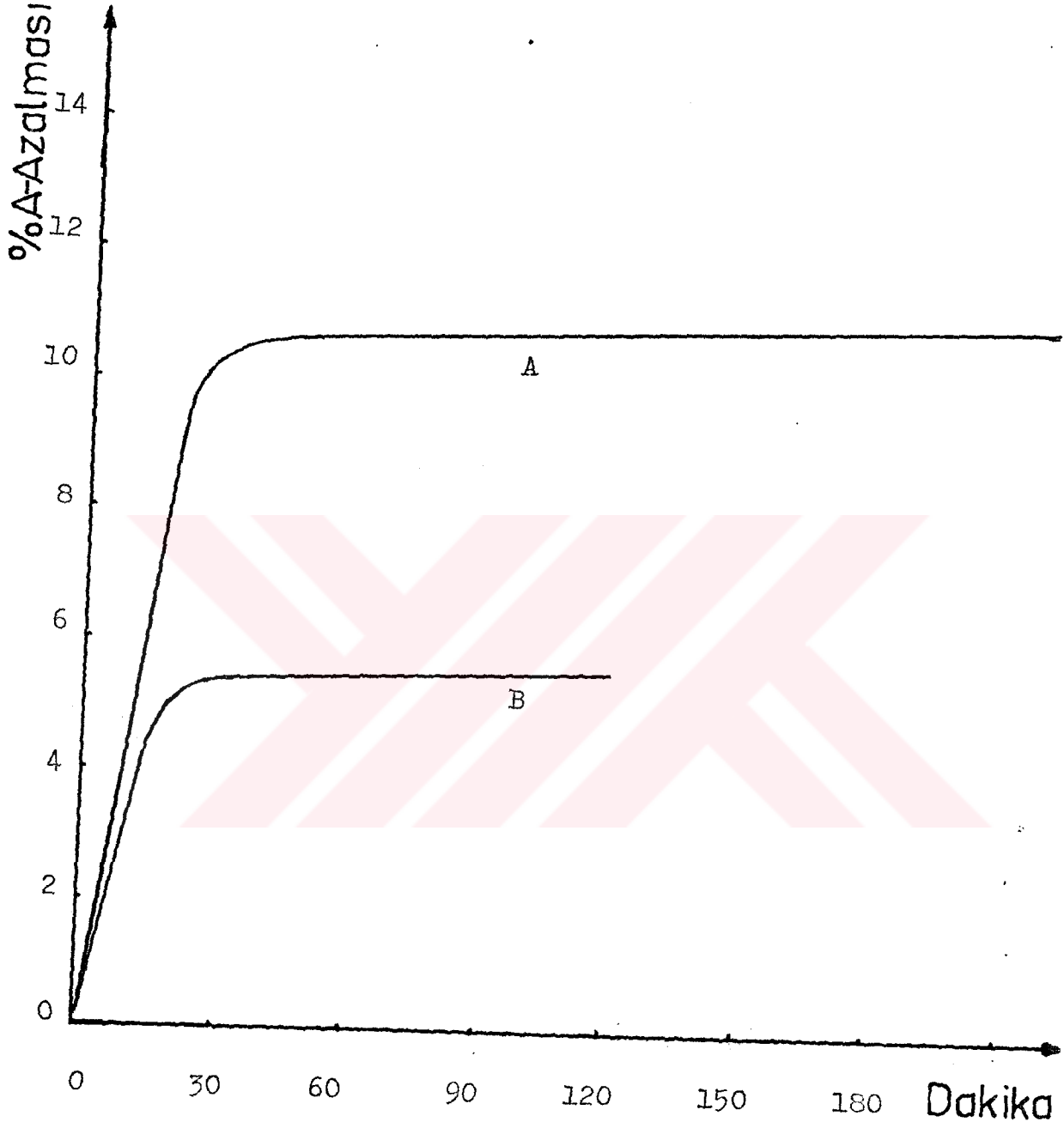
ŞEKİL:9. Kieselgur üzerinde Ni(OH)₂ (% 8.65 Ni)'in TG eğrisi



ŞEKİL:10.Kieselgur üzerinde Ni(OH)₂ (%18.04 Ni)'in TG eğrisi



ŞEKİL:11.Nikel hidroksitin TG eğrisi



ŞEKİL:12.Kiselgur üzerine çöktürülmüş $\text{Ni}(\text{OH})_2$ tuzlarının
450°C sıcaklıkta %Ağırlık azalması-Zaman eğrileri.

A.Kiselgur + $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (% 18.04 Ni)

B.Kiselgur + $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (% 8.65 Ni)

kika sonunda, örnekler kaybedecekleri ağırlıklarının tümüne yakınına kaybetmektedir. Çalışmanın yapıldığı sıcaklık; literatürde indirgenme için belirlenen en uygun sıcaklıktır.

II.3.3. İNDİRGENME SICAKLIĞI VE SÜRESİ

Hazırlanan katalizör örneklerinin DTA ve TG sonuçları, saf nikel tuzlarına ait literatürlerde yer alan değerlerle çok az farklılıklar göstermektedir. Tuzların bozunmaları 300-500°C aralığında gerçekleşmektedir. Bu sıcaklık aralığı NiO'in indirgenmesi için yeterlidir.

Örneklerin hazırlanmasında kullanılan yöntem, bunlara ilişkin literatür verileri ve DTA -TG sonuçları değerlendirilerek, indirgenmenin 450°C sıcaklıkta ve 60 dakika süreyle yapılması uygun görülmüştür.

II.4. AKIŞKAN YATAKTA İNDİRGENME SÜRECİ

Kiselgur üzerine çöktürülmüş nikel tuzlarının metalik nikel dönüşürken; bozunma ve indirgenme olmak üzere iki aşamalı bir değişim göstereceği belirtilmişti.

Bozunma-indirgenme süreci; Şekil 13'te görülen donatıda gerçekleştirildi. Her bir örnek akışkan yatakta indirgendikten sonra test edildi. İndirgenme ve test deneyleri benzer şekilde yapıldı.

Genel olarak indirgenme sürecini şöyle özetlemek mümkündür:

Kiselgur üzerinde çöktürülmüş, kurutulmuş, öğütülmüş nikel tuzlarından; indirgenmek üzere 4'er gram alındı. Alınan örnek; Şekil 13'de görülen akışkan yatağın(7) üst kapığı çıkarılarak delikli dağıtaç üzerine gevşek bir şekilde konuldu. Alt kapak ve delikli dağıtaç arası temiz porselen halkalarla doludur. Bu halkalar akışkan yatağa gönderilen gazların karışmalarını ve düzgün akışlarını sağlar. Üst kapak (13) çıkışına, toz kaybını kısmen engel-

lemek amacıyla bir miktar cam pamuğu tıkandı. Alt ve üst başlıklar sızdırmayı önleyecek şekilde kapatıldı ve sağlamlaştırıldı.

Akışkan yatağın yerleştirildiği ayaklı fırın (8); bir sıcaklık ayarlayıcı (10) üzerinden, düzgün ısıtma sağlayan otomatik varyaka (11) bağlandı. Sıcaklık ayarlayıcıya aynı zamanda bir Pt/Pt-Rh (%10) termokupl (9) bağlandı. Termokupl; akışkan tabakanın muhtemel yükselbileceği yere kadar uzanan yuvaya yerleştirildi. Sıcaklık ayarlayıcı indirgenme sıcaklığı olarak belirlenen 450°C 'a ayarlandı.

Donatımda görülen (2) ve (16) nolu yıkama kaplarına saf, derişik sülfürik asit konuldu. Bunlardan (2) nolu kap gazı kurutma ve kontrol amacıyla; (16) nolu kap indirgenme sonrası katalizörü hava temasından korumak amacıyla, bir önleyici olarak donatıma yerleştirildi. (5) nolu kap indirgeme aşamasında boş olarak tutuldu.

Isıtma başlamadan önce; borular ve yatak içindeki havayı gidirmek amacıyla (3) nolu tanktan sisteme azot gazı (N_2) -yavaş bir akımla- gönderildi. Kaptaki havanın yok edildiğine emin oluncaya kadar gaz göndermeye devam edildi. Bu; hidrojenle çalışmada yapılması zorunlu bir işlemdir.

Azot gazı gönderilmesi durdurularak, fırın $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$. bir hızla ısıtılmaya başlandı. Aynı anda (1) nolu tanktan, örnek üzerine yavaş bir akımla hidrojen gazı (H_2) gönderilmeye başlandı. İndirgenecek örneğin sabit yatak durumunda bulunduğu bu işleme, sistem sıcaklığı 450°C olana kadar devam edildi. Yaklaşık 45 dakika süren bu işlem sırasında; sisteme gönderilen hidrojen gazı hızı düşük olduğu için çok ufak tozlar dışında katı örnekte akışkanlaşma gözlenmedi.

Sistem sıcaklığı 450°C 'a yükseldiğinde; örnek üzerine gönderilen hidrojen gazı hızı artırıldı. Hidrojen tank çıkışı gaz basıncı $1 \text{ kp}/\text{cm}^2$ de sabit tutuldu. Azot tankın-

dan gönderilen azot gazı ile delikli dağıtaç üzerindeki katı taneciklerin akışkanlaşması sağlandı. Azot gazı çıkışı 0.3 kp/cm^2 de sabit tutuldu. Hidrojen ve az miktar azottan oluşan karışım gaz etkisiyle katı taneciklerin uçtuğu gözlemlendi. Bu akışkanlaştırılmış durumda; 450°C sıcaklıktaki ısıtmaya 60 dakika devam edildi.¹⁴ Bu süre sonunda azot gazı gönderilmesi durduruldu. Hidrojen gazı hızı düşürüldü ve ısıtmaya son verildi. Yavaş hidrojen akımında katalizörün oda sıcaklığına kadar soğuması sağlandı. Soğumanın tamamlanmasından sonra, hidrojen gazı gönderilmesine son verildi. (6) nolu vana kapatılarak kolay oksitlenebilir nitelik kazanan nikel katalizörün havayla teması önlemlendi.

Gaz sürüklemesiyle hava soğutucusuna taşınan katalizör ince tozlarının; siyah, parlak bir görünüm kazandığı gözlemlendi.

Hazırlanan katalizör örnekleri indirgenmeyi takiben test denemelerine tabi tutulmuşlardır.

II.5. HAZIRLANAN KATALİZÖRLERİN TEST EDİLMESİ

Hazırlanan katalizörlerin aktiviteleri hakkında fikir edinmek üzere, bu katalizörler "Benzenin hidrojenlenmesi sürecinde" kullanılmışlardır. Benzen; uygun koşullarda hidrojenle birleşerek sikloheksan verir. Tepkime yavaş tepkime olup, katalizör varlığında hızlanır.

II.5.1. HİDROJENLENECEK BENZENİN ARITILMASI

Katalitik hidrojenasyon için, tamamiyle arı maddeler alınmalıdır. Hidrojenlemeden önce; merck benzen her 100 ml'si başına 10 ml saf derişik sülfürik asitle bir süre çalkandı. Ayırma hunisinde ayırdıktan sonra, seyreltik sodyum hidroksit çözeltisi ile çalkandı ve destile edildi.^{11,7}

II.5.2. BENZENİN HİDROJENLENMESİ SÜRECİ

Hidrojenleme süreci; Şekil 13'de görülen indirgenmenin yapıldığı donatımda gerçekleştirildi. Donatımda hiçbir

değişiklik yapılmayıp;hidrojenlenecek benzen (5) nolu kaba konulmuştur.Bu kap bir su banyosu içine oturtularak, banyo sıcaklığı hidrojenasyon sırasında 26-28°C dolayında tutulmuştur.(15) nolu kap ise; yine bir su banyosuna oturtularak, hidrojenasyon sırasında buzlu su ile soğutulmuştur.¹¹

Hidrojenleme öncesi sıcaklık ayarlayıcı 190°C'a ayarlandı.Yatakta;indirgenmek suretiyle hazırlanmış ve oda sıcaklığına kadar soğutulmuş katalizör örneği bulunmaktadır.

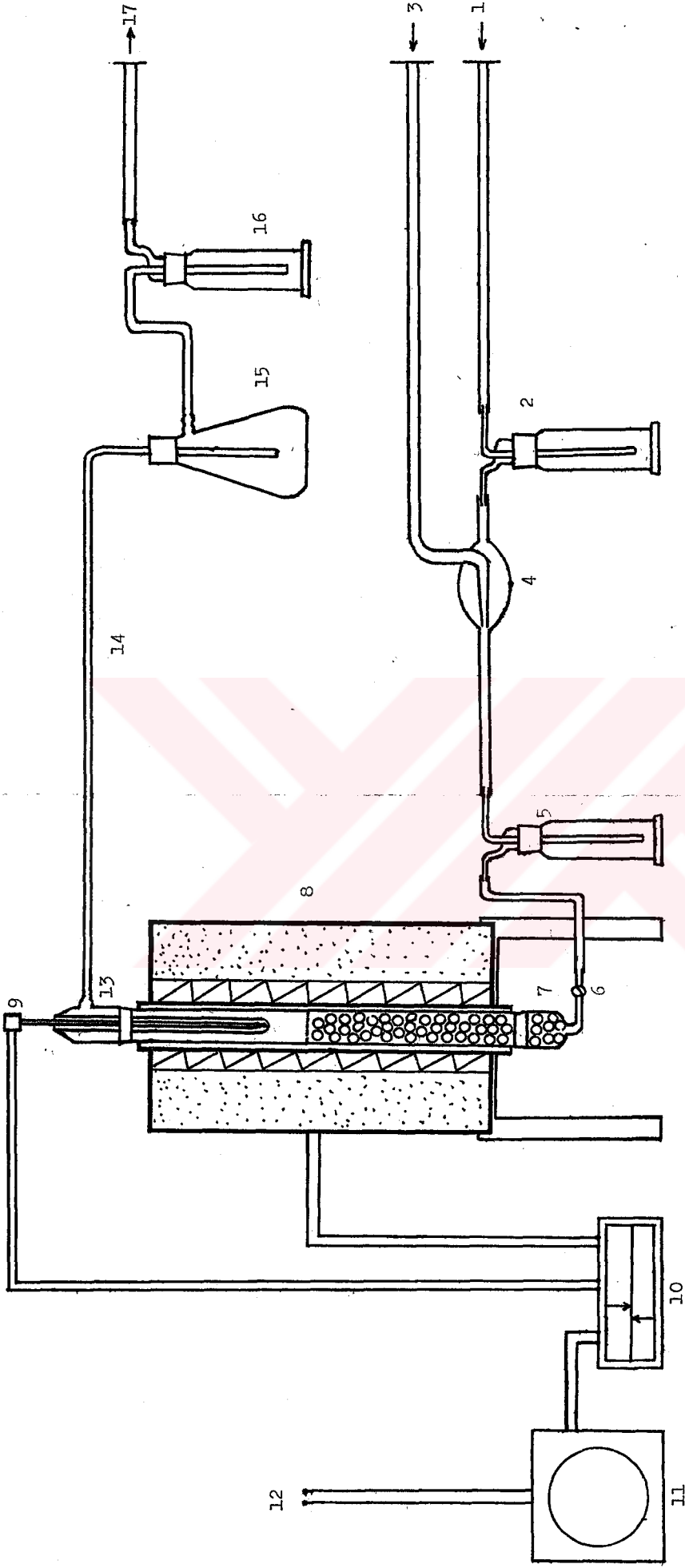
Isıtmanın başlamasıyla birlikte; (6) nolu vana açılarak,katalizör üzerinden yavaş bir hızda hidrojen gazı geçirilmeye başlandı.Bu sırada (5) nolu kabın bulunduğu banyo oda sıcaklığındadır.Sistem sıcaklığı 190°C'a yaklaştığında;benzenin bulunduğu banyonun sıcaklığı 26-28°C'a yükseltildi.Hidrojen gazı hızı ise artırıldı.Az miktar azot gazı ile katalizör tozunun akışkanlaşması sağlandı.

Azotla seyreltilmiş hidrojen gazı benzen kabından geçerken,buharlaşan benzeni de birlikte taşıyarak katalizör üzerinden tepkimeye girmiştir.Akışkan yatakta;katalizör etkisinde hidrojenle tepkimeye girerek sikloheksana dönüşen benzen ile tepkimeye giremeyen benzen buharları (13) nolu çıkıştan sistemi terkederek,önce (14) nolu hava soğutucusunda,sonra (15) nolu soğutulan toplama kabında yoğunlaşarak toplanmıştır.Fazla gaz ise;(17) nolu çıkıştan sistemi terkederek açık havaya bırakılmıştır.

Herbir katalizör için,(5) nolu kaba konulan benzenin belirtilen şekilde hidrojenlenmesi yaklaşık 3 saat sürdü. Alınan benzen miktarı 80 ml (70.5 g) dir.Kaptaki benzenin bitmesiyle ısıtma ve hidrojen gönderilmesine son verildi.

Toplama kabında toplanan ürün analiz edilerek tepkimeye giren benzen oranı belirlendi.

ŞEKL:13. İndirgeme ve test denemelerinin yapıldığı donatım



1. Hidrojen Gazı
2. Yıkama kabı (Sülfürik asit)
3. Azot Gazı
4. Gaz trompu
5. Hidrojene edilecek madde kabı
6. Giriş vanası

7. Akışkan yatak
8. Fırın
9. Termoelement
10. Temperatur ayarlayıcı
11. Otomatik varyak
12. Güç kaynağı

13. Akışkan yatak başlığı
14. Hava soğutucu
15. Toplama kabı (soğutmalı)
16. Öleleyici (Sülfürik asit)
17. Açık havaya

II.5.3.HİDROJENLEME ÜRÜNÜNÜN ANALİZİ¹¹

Hidrojenle birlikte katalizör üzerinden geçirilen benzenin, sikloheksana dönüşümü oranının belirlenmesi katalizör aktifliğinin bir ölçütü sayılabilir. Çünkü bu dönüşüm katalitik olmayan bir süreçle gerçekleşemez.

Toplama kabından alınan ürün; %10'luk dumanlı sülfürik asit ile muamele edildi. Bu amaçla, bir balonda bulunan 100 g kadar dumanlı sülfürik asite; bir yandan soğuturken, çalkayarak hidrojenleme ürünü ilave edildi. Karışım 10-15 dakika sonra bir ayırma hunisine alınarak hidrojenlenmeyen kısım ayırıldı. Geriye kalan ürün sikloheksandır.

II.5.4.SONUÇLAR

Hazırlanan katalizörler benzer şekilde test edilmişlerdir. Tümünde; hidrojenlemek üzere 80'er ml destile benzen kullanılmıştır. Toplama kaplarında, daha az hacimde ürünün toplandığı gözlenmiştir. Ürünlerin analizi sonucu, herbir katalizör için tepkime verimi şöyle bulunmuştur:

1 nolu katalizör :

Kiselgur üzerinde Nikel karbonat çöktürülerek hazırlanmıştır. İndirgenme sonucu en çok nikel oranı % 7.27 olabilir. Test denemesinde toplanan ürünün %12 oranında tepkimeye girerek sikloheksana dönüştüğü belirlenmiştir.

2 nolu katalizör :

Kiselgur üzerine nikel karbonat çöktürülerek hazırlanmıştır. İndirgenme sonucu en çok nikel oranı % 13.19 olabilir. Test denemesinde toplanan ürünün % 35 oranında tepkimeye girdiği belirlenmiştir.

3 nolu katalizör :

Kiselgur üzerine nikel hidroksit çöktürülerek hazırlanmıştır. İndirgenme sonucu en çok nikel oranı % 8.65 olabilir. Muflalı fırında 450°C sıcaklıkta kızdırılıp, daha sonra akışkan yatakta indirgenme ve test süreçlerine tabi tutulan bu yöntemden olumlu sonuç alınamamıştır.

4 nolu katalizör :

Kiselgur üzerine nikel hidroksit çöktürülerek hazırlanmıştır.İndirgenme sonucu ençok nikel oranı % 18.04 olabilir.

Muflalı fırında 450°C sıcaklıkta kızdırıldıktan sonra akışkan yatakta indirgenen ve test edilen katalizörden olumlu sonuç alınamamıştır.

Akışkan yatakta;hidrojen akımında kızdırılıp,indirgendikten sonra test edilen katalizör örneği olumlu sonuç vermiştir.Burada elde edilen ürün % 26 oranında sikloheksandır.

Test denemeleri sonuçları hazırlanan katalizörlerin aktif olduklarını gösterir.Verimin düşük olması,aromatik maddelerin yavaş hidrojenlenme karakteri ile akışkan yatakta gaz-katalizör temas süresinin kısa olması zıtlığından kaynaklanmaktadır.

Aynı yöntem uygulanarak hazırlanan 4 katalizör içinde;2 nolu katalizör en verimli sonuç vermiştir.

Denemeler,yerli kiselgurun katalizör taşıyıcısı olarak kullanılabileceğini göstermektedir.Ayrıca;özellikle indirgeme sürecinde akışkan yatak sistemin kullanışlı olacağı söylenebilir.

LİTERATÜR

1. Ullmans ,Encyklopadie der Technischen Chemie 10, Band 1 s 916-930.
2. Alpar S. Rıza; Organik Sınai Kimya, Nikel katalizörler.
3. Groggins(Çataltaş); Kimya Endüstrisinde Organik Prosesler II ,s 641-700.
4. Cowert, Connor and Adkins; Journal of the American Chemical Society ; 54, 1652 (1932)
5. Frolich, Fenske and Quiggk; Journal of the American Chemical Society ; 51, 61 (1929)
6. Douglas and Robinowitch; Journal of the American Chemical Society ; 74, 2486 (1952)
7. Journal of the American Chemical Society; 53, 1403 (1931)
8. Kelber; Berichte der Deutsch. Chem. Gesellschaft ; 49, 55 (1916); 57 , 136 (1924)
9. Rupe H. ; Helvetica Chimica Acta I ; 453 (1918)
10. Bull. Soc. Chim. ; (4) 15, 588 (1914)
11. Gattermann(Dikmen-Ergener); Organik Kimya Laboratuvarı ; s 368-371.
12. Orhun Oktay; Kimya Mühendisliği , Diatomit ; Ekim 1966
13. Chemical Abstracts; Nickel-on-silica catalysts, Unilever N.V. Neth. Appl. 69, 19, 618(C1-B01j) 2 Jul. 1970 ; Lux. Appl. 30 Dec. 1968, 19 pp.
14. Chemical Abstracts; Szentgyorgi Paul(Rom) Rev. Chim . (Bucharest) 1970, 21(6) , 343-7 (Rom)
15. Chemical Abstracts; Supported nickel catalyst; Hindustan Lever Ltd. Indian 137, 023, 19 app. 1975
16. Chemical Abstracts; Catalyst on a carrier , 1960 (54)

17. Chemical Abstracts; Ni-diatomaceous earth catalyst;
1981 (95)
18. Chemical Abstracts; High-activity supported nickel
catalyst.
19. Baykut-Erdem ; Analitik Kimya ; s 137
20. Diferantiel Thermal Analysis ; R.C.Mackenzie Volüme I
Academic Press. s 250-251 , 330-331.
21. Nejat Türkkkan , ; Madencilik C.IV sayı 15 , M.Müh.O.Yay,
1964.

T. C.
Yükseköğretim Kurulu
Dokümantasyon Merkezi