

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**RANEY-KOBALT TİPİ KATALİZÖRLERİN
HAZIRLANMASINDA KATI-SIVI REAKSİYON
KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

Çevre Mühendisi Kurtuluş Abacıoğlu

**FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimya Mühendisliği Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Yavuz SALT

İSTANBUL, 2007

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTMA LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ	ix
ÖZET	x
ABSTRACT	xi
1. GİRİŞ	1
2. KATALİZÖRLER ve HAZIRLANMA YÖNTEMLERİ	3
2.1 Katalizörün Tanımı ve Çalışma Mekanizması	3
2.1.1 Katalizörlerin aktiviteleri	5
2.2 Raney Katalizörleri	6
2.2.1 Raney katalizörlerinin mikro yapıları	8
2.2.2 Raney-Co	8
2.3 Genel Hazırlama Yöntemleri	10
2.3.1 Çöktürme	10
2.3.2 Emdirme	11
2.4 Özel Hazırlama Yöntemleri	12
2.4.1 Raney metallerinin hazırlanması	12
3. KATI-SIVI EKSTRAKSİYON YÖNTEMİ	17
3.1 Temel Prensipler	17
3.2 Katı-Sıvı Ekstraksiyonun Hızını Etkileyen Faktörler	17
3.2.1 Tanecik boyutu	18
3.2.2 Çözücü	18
3.2.3 Sıcaklık	18
3.2.4 Akışkanın karıştırılması	18
4. AKIŞKAN-KATI KATALİTİK OLMAYAN REAKSİYONLAR	19
4.1 Endüstriyel Heterojen Reaksiyon Örnekleri	19
4.2 Katalizlenmemiş Heterojen Reaksiyon Mekanizması	21
5. KATALİZÖRLERİN HAZIRLANMASINA İLİŞKİN ÇALIŞMALAR	23
6. MATERYAL VE YÖNTEM	26
6.1 Kullanılan Kimyasallar	26
6.2 Kullanılan Cihazlar	26
6.2.1 Isıtıcı-soğutucu	26

6.2.2	Atomik absorpsiyon spektrometresi	27
6.2.2.1	Atomik absorpsiyon spektrometresi hakkında genel bilgi.....	27
6.3	Deneylerin Yapılışı	29
6.4	Hesaplamalar	31
6.4.1	Kinetik hesaplamalar	31
6.4.2	DeneySEL tasarım.....	32
6.4.2.1	DeneySEL tasarım yöntemleri	34
6.4.3	Cevap yüzeylerine yaklaşım	35
6.4.4	Regresyon analizi.....	37
6.4.5	Model denklemin kontrolü	38
6.4.5.1	Kalanların toplamı	38
6.4.5.2	Korelasyon katsayısı.....	38
6.4.5.3	Varyans (ANOVA) analizi	39
6.4.6	Model denkleminin yorumlanması	40
7.	ARAŞTIRMA BULGULARI.....	41
7.1	DeneySEL Veriler ve DeneySEL Verilerin Değerlendirilmesi	41
7.1.1	Sıcaklığın katı-sıvı ekstraksiyon hızına etkisi	41
7.1.2	NaOH konsantrasyonunun katı-sıvı ekstraksiyon hızına etkisi	43
7.1.3	Katı/sıvı reaktan oranının ekstraksiyon hızına etkisi.....	46
7.1.4	Tanecik boyutunun katı-sıvı ekstraksiyon hızına etkisi.....	49
7.1.5	Elde edilen katalizörlerin analiz sonuçları.....	50
7.1.5.1	SEM analiz sonuçları	50
7.1.5.2	XRD analiz sonuçları.....	52
7.1.5.3	BET analiz sonuçları.....	54
7.2	Verilerin DeneySEL Tasarımları.....	54
7.2.1	DeneySEL tasarım sonuçlarının değerlendirilmesi	59
7.3	Modelleme Çalışmaları.....	59
8.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	64
	KAYNAKLAR.....	66
	EKLER	70
	Ek 1 İstatistikte F çizelgeleri	71
	Ek 2 Farklı sıcaklıklarda Co-Al alaşımının katı-sıvı ekstraksiyonunun model denklemine uygunluğunun incelenmesi.....	
	ÖZGEÇMİŞ.....	75

SİMGE LİSTESİ

E	Aktivasyon enerjisi
k	Reaksiyon hız sabiti
n	Gözlem sayısı
N_m	Minimum karıştırma hızı
R	Evrensel gaz sabiti
RR	Korelasyon katsayısı
x	Kodlanmış katsayılar matrisi,
x_i	Parametrenin kodlanmış değeri
x_{in}	i . faktörün n . Gözlemi
x_1	Sıcaklık için kodlanmış seviye değeri
x_2	NaOH derişimi için kodlanmış seviye değeri
x_3	Alaşım oranı için kodlanmış seviye değeri
x^t	x matrisinin transpozesi
Y	Cevap Yüzeyi
\bar{y}	Deneysel değerlerin ortalaması
y_j	Deneysel değerler
\hat{y}_j	Model değerleri
β_0	Polinom sabiti
β_{i1}	Polinomun katsayıları
ε	Deneysel hata
ε_n	n gözlemindeki deneysel hata
ε_i	Parametre için çalışma aralığındaki değer
ε_{i0}	Parametre için merkez nokta değeri
ϕ	Cevap yüzeyi fonksiyonu

KISALTMA LİSTESİ

ASS	Atomic Absorption Spectrometry
BET	Brunauer-Emmet-Teller
DSC	Differential Scanning Calorimetry
SEM	Scanning Electrone Microscope
TEM	Transmission Electron Microscope
XRD	X-Ray Diffraction

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	Al-Co ikili sistemine ait faz diyagramı (Mc Alster, 1989).....	9
Şekil 2.2	Raney katalizörlerinin hazırlanması (Cho, 2004).....	14
Şekil 6.1	Deney sisteminin genel görünümü.....	27
Şekil 6.2	Atomik absorpsiyon spektrometresi çalışma prensibi [2].....	28
Şekil 6.3	Atomik absorpsiyon spektrometresinin genel görünümü.....	29
Şekil 6.4	Deney düzeneği. 1-reaktör; 2- dijital termometre; 3-mikrofiltre; 4- soğutmalı su banyosu; 5- numune çıkışı; 6-vakum pompası.....	30
Şekil 6.5	Üç faktörlü merkezi bileşik tasarım (Açıkalm, 2003).....	35
Şekil 7.1	Farklı sıcaklıklarda Co-Al alaşımının katı-sıvı ekstraksiyonu sonucunda Al miktarının zamanla değişimi (NaOH= 2M, katı/sıvı reaktan oranı= 3g/L, tanecik boyutu= 10-38µm).....	41
Şekil 7.2	Farklı sıcaklıklarda Co-Al alaşımının katı-sıvı ekstraksiyonu sonucunda Al miktarının zamanla değişimi (NaOH= 4M, katı/sıvı reaktan oranı= 3g/L, tanecik boyutu=10-38µm).....	42
Şekil 7.3	Farklı sıcaklıklarda Co-Al alaşımının katı-sıvı ekstraksiyonu sonucunda Al miktarının zamanla değişimi (NaOH= 6M, katı/sıvı reaktan oranı= 3g/L, tanecik boyutu=10-38µm).....	42
Şekil 7.4	Farklı NaOH derişimlerinde Co-Al alaşımının katı-sıvı ekstraksiyonu sonucunda Al miktarının zamanla değişimi (Katı/sıvı reaktan oranı= 3g/L, sıcaklık= 10°C, tanecik boyutu= 10-38µm)....	44
Şekil 7.5	Farklı NaOH derişimlerinde Co-Al alaşımının katı-sıvı ekstraksiyonu sonucunda Al miktarının zamanla değişimi (Katı/sıvı reaktan oranı= 3g/L, sıcaklık=25°C, tanecik boyutu= 10-38µm).....	44
Şekil 7.6	Farklı NaOH derişimlerinde Co-Al alaşımının katı-sıvı ekstraksiyonu sonucunda Al miktarının zamanla değişimi (Katı/sıvı reaktan oranı= 3g/L, sıcaklık= 40°C, tanecik boyutu= 10-38µm)....	45
Şekil 7.7	Farklı katı/sıvı reaktan oranlarında Co-Al alaşımının katı-sıvı ekstraksiyonu sonucunda Al miktarının zamanla değişimi (NaOH= 2M, sıcaklık= 10°C, tanecik boyutu= 10-38µm).....	46
Şekil 7.8	Farklı katı/sıvı reaktan oranlarında Co-Al alaşımının katı-sıvı ekstraksiyonu sonucunda Al miktarının zamanla değişimi (NaOH= 6M, sıcaklık= 10°C, tanecik boyutu= 10-38µm).....	47
Şekil 7.9	Farklı katı/sıvı reaktan oranlarında Co-Al alaşımının katı-sıvı ekstraksiyonu sonucunda Al miktarının zamanla değişimi	

	(NaOH= 4M, sıcaklık= 25°C, tanecik boyutu= 10-38µm)	47
Şekil 7.10	Farklı katı/sıvı reaktan oranlarında Co-Al alaşımının katı-sıvı ekstraksiyonu sonucunda Al miktarının zamanla değişimi (NaOH= 2M, sıcaklık= 40°C, tanecik boyutu= 10-38µm)	48
Şekil 7.11	Farklı katı/sıvı reaktan oranlarında Co-Al alaşımının katı-sıvı ekstraksiyonu sonucunda Al miktarının zamanla değişimi (NaOH= 6M, sıcaklık= 40°C, tanecik boyutu= 10-38µm)	48
Şekil 7.12	Farklı tanecik boyutu için Co-Al alaşımının katı-sıvı ekstraksiyonu sonucunda Al miktarının zamanla değişimi (NaOH= 6M, sıcaklık= 25°C, katı/sıvı reaktan oranı= 3 g/L)	50
Şekil 7.13	Ekstraksiyon işlemine tabi tutulmamış Co-Al alaşımı (Büyütme oranı= 1/2000)	51
Şekil 7.14	Ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuş Co-Al alaşımı (Sıcaklık= 25°C, NaOH= 2M, katı/sıvı reaktan oranı= 3g/L, tanecik boyutu= 10-38 µm, büyütme oranı= 1/2000)	51
Şekil 7.15	Ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuş Co-Al alaşımı (Sıcaklık= 10°C, NaOH= 4M, katı/sıvı reaktan oranı= 3g/L, tanecik boyutu= 10-38 µm, büyütme oranı= 1/2000)	52
Şekil 7.16	Ekstraksiyon işlemine tabi tutulmamış Co-Al alaşımının faz bileşenleri	53
Şekil 7.17	Ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuş Co-Al alaşımı (Sıcaklık= 25°C, NaOH= 4M, katı/sıvı reaktan oranı= 3g/L, tanecik boyutu= 10-38 µm)	53
Şekil 7.18	10°C'de Co-Al alaşımının katı-sıvı ekstraksiyonu sonucunda ln x - 1/t grafiği (NaOH= 4M, katı/sıvı reaktan oranı= 3g/L, tanecik boyutu= 10-38 µm)	61
Şekil 7.19	25°C'de Co-Al alaşımının katı-sıvı ekstraksiyonu sonucunda ln x - 1/t grafiği (NaOH= 4M, katı/sıvı reaktan oranı= 3g/L, tanecik boyutu= 10-38 µm)	62
Şekil 7.20	40°C'de Co-Al alaşımının katı-sıvı ekstraksiyonu sonucunda ln x - 1/t grafiği (NaOH= 4M, katı/sıvı reaktan oranı= 3g/L, tanecik boyutu= 10-38 µm)	62
Şekil E 2.1	(Sıcaklık=10°C, Katı/sıvı reaktan oranı=3g/L, NaOH=4M, Tanecik boyutu =10-38µm)	72
Şekil E 2.2	(Sıcaklık= 25°C, Katı/sıvı reaktan oranı=3g/L, NaOH=4M, Tanecik boyutu =10-38µm)	73
Şekil E 2.3	(Sıcaklık=40°C, Katı/sıvı reaktan oranı=3g/L, NaOH=4M, Tanecik boyutu =10-38µm)	74

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1	Bazı metal katalizör bileşimleri ve uygulamaları (Uygun Salt , 2000).....	15
Çizelge 4.1	Endüstriyel katalitik olmayan heterojen reaksiyonlar (Uygun Salt, 2000).....	20
Çizelge 7.1	Deneysel tasarımın faktör ve seviyeleri.....	55
Çizelge 7.2	Merkezi bileşik deneysel tasarım planı.....	56
Çizelge 7.3	Co-Al alaşımının katı-sıvı ekstraksiyon kinetiği için ANOVA analizi	57
Çizelge7.4	Faktör seviye değerleri ve bu şartlarda elde edilen alüminyum miktarının deneysel ve hesaplanan değerlerinin karşılaştırılması	58
Çizelge 7.5	Kinetik verilere uygulanan modeller ve sonuçları	60

ÖNSÖZ

Çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübesiyle beni sürekli destekleyen ve yönlendiren değerli tez hocam Yrd.Doç.Dr. Yavuz SALT'a en içten duygularla teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarına önerileriyle katkıda bulunan ve bu çalışmalar sırasında sürekli yardım ve desteğini gördüğüm, ayrıca analizler ve kinetik çalışmalar sırasında yardımlarını benden esirgemeyen Yrd.Doç.Dr. İnci SALT'a, çalışmaların büyük bir çoğunluğunu beraber yürüttüğüm değerli arkadaşım Kimya.Yük.Müh. Mehmet Selçuk MERT'e, deneysel tasarım aşamasında ve tasarım sonuçlarının yorumlanmasında benden yardımlarını esirgemeyen Arş.Gör. Korkut AÇIKALIN'a, tez çalışmamı destekleyen Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne (YTÜ-BAPK, Proje no: 22-07-01-02), XRD ve SEM analizleri sırasında yardımlarını esirgemeyen Prof.Dr. Sabriye PİŞKİN'e, BET analizlerinin yapılmasını sağlayan Prof.Dr. Lütfi ÖVEÇÖĞLU'na ve bu tezin yazılması aşamasında beni hiç yalnız bırakmayan zamanını ve bilgisini benimle paylaşan ve hep yanımda olan sevgili arkadaşlarım Kimya Yük. Müh. Gökçe DADALI, Semra KIRBOĞA ve Arş.Gör. Elçin DEMİRHAN'a en içten duygularla teşekkürü borç bilirim.

Hayatım boyunca bana gösterdikleri desteği çalışmalarım sırasında da benden esirgemeyen sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Kurtuluş ABACIOĞLU

ÖZET

Raney metal tipi katalizörler, Ni, Co, Fe ve Cu gibi katalitik aktif geçiş metalleri ile Al ve Si gibi reaktif metallere alaşımlarından, reaktif maddenin konsantre alkali çözeltiyle ekstrakte edilmesiyle hazırlanırlar. Raney metal katalizörleri hidrojenasyon ve dehidrojenasyon reaksiyonlarında yaygın biçimde kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, ağırlıkça %36 Co ve %64 Al içeren metal tipi Co-Al alaşımı, kobalt ve alüminyumun eritilmesi ve soğutularak katılaştırılmasıyla hazırlanmıştır. Hazırlanan alaşım atritörde toz haline getirilmiş ve daha sonra farklı tanecik boyutları elde etmek için elenmiştir. Raney Co katalizör, Co-Al alaşımından alüminyumun sodyum hidroksit çözeltisiyle ekstrakte edilmesiyle hazırlanmıştır. Alaşımın ve katalizörün yapısal özellikleri SEM, XRD ve BET analiziyle belirlenmiştir.

Co-Al alaşımından alüminyumun sulu sodyum hidroksitle katı-sıvı ekstraksiyonu, sıcaklık kontrollü bir su banyosuna yerleştirilen 1000 mL'lik karıştırmalı bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Katı-sıvı ekstraksiyon üzerine reaksiyon sıcaklığının (10, 25 ve 40°C), sodyum hidroksit konsantrasyonunun (2, 4 ve 6 M), katı-sıvı reaktan oranının (2, 3 ve 4 g/L) ve parçacık boyutunun (10-38, 45-53 ve 53-100µm) etkisi, reaksiyon karışımındaki alüminyum miktarının artışı izlenerek araştırılmıştır. Alaşımdan ekstrakte edilen alüminyum miktarı, belirli zaman aralıklarında reaksiyon karışımından alınan örneklerden belirlenmiştir.

Sıcaklık, sodyum hidroksit konsantrasyonu ve katı-sıvı reaktan oranının katı-sıvı ekstraksiyon hızı üzerindeki etkileri, merkezi bileşik deneysel tasarım planı temel alınarak, istatistiksel olarak hesaplanmış ve ekstrakte edilen alüminyum ve ilgili parametreler arasında etkileşim terimlerini içeren bir model geliştirilmiştir. Ayrıca, deneysel verilere karşı değişik model denklemleri denenmiş ve deneysel sonuçlara en iyi uyan kinetik model belirlenmiştir.

ABSTRACT

Raney metal type catalysts are prepared by leaching a reactive material out from alloys of catalytically active transition metals such as Ni, Co, Fe, Cu and reactive materials such as Al and Si with a concentrated alkaline solution. Raney metal catalysts are widely used for hydrogenation and dehydrogenation reactions.

In this study, metal type Co-Al alloy consisting of 36 wt% Co and 64 wt% Al was prepared by melting cobalt and aluminum mixing then uniformly followed by quenching. The alloy prepared was powdered by using attritor, and then was sieved to obtain different particle sizes. Raney Co catalyst was prepared by leaching out aluminum from Co-Al alloy with sodium hydroxide solution. The structural properties of the alloy and the catalyst were determined by SEM, XRD and BET analysis.

The leaching out aluminum from Co-Al alloy with an aqueous sodium hydroxide was studied in a 1000 mL stirred-batch reactor placed in a temperature controlled water bath. The effects of reaction temperature (10, 25 and 40°C), concentration of sodium hydroxide (2, 4 and 6 M), solid to liquid ratio (2, 3 and 4 g/L) and particle size (10-38, 45-53 and 53-100 μm) on leaching were investigated by following the increase of the amount of aluminum in the reaction mixture. The amount of leached aluminum from the alloy was determined from the samples withdrawn from the reaction mixture at certain time intervals.

Based on the central composite design method, the effects of temperature, concentration of sodium hydroxide and solid to liquid ratio on the leaching rate were also evaluated statistically, and a model with interaction terms was developed between the aluminum amount leached from the alloy and relevant parameters. Also, various model equations were tested against the experimental data, and the kinetic model best fitting the experimental results was determined.

1. GİRİŞ

İçinde Co, Fe, Cu ve Ni gibi geçiş metalleri ile alüminyum veya silisyum gibi elementler bulunan metal alaşımlarının kostik bir çözelti içerisinde katı-sıvı ekstraksiyon yoluyla üretilen katalizörlerine, Raney katalizörleri adı verilir. Bunlar, geleneksel yöntemlerle hazırlanan katalizörlere oranla daha fazla yüzeye alanına ve daha yüksek aktiviteye sahiptirler. Bu nedenle bitkisel ve hayvansal yağlar ile mum gibi yüksek karbon oranına sahip ürünlerin üretimine yönelik hidrojenasyon reaksiyonlarında daha yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Yüksek yüzey alanına sahip olmalarının yanı sıra, katı-sıvı ekstraksiyon işleminden sonra ilave bir aktifleştirme işlemine ihtiyaç duymazlar. Ancak ekstraksiyon işleminden sonra yanıcı niteliğe sahip olduklarından, su veya zayıf bir alkali çözelti içerisinde saklanmaları gerekmektedir.

Raney tipi katalizörler üzerinde yapılan çalışmaların birçoğunda, diğer Raney tipi katalizörlere oranla daha yüksek aktivite değerlerinden dolayı Raney-Ni veya Raney-Cu tipi katalizörler kullanılmıştır. Bu tür katalizörler katı-sıvı ekstraksiyon işleminden sonraki katalitik işlemler için elverişlidir. Diğer yandan, ekstraksiyon işleminden önceki etkileri üzerine herhangi bir çalışma yapılmamıştır. Al-Co ikili sisteminin Al-Ni, Al-Fe ve Al-Cu ikili sistemlerinden daha fazla intermetalik faza sahip olmasından dolayı Raney-Co daha umut verici bir katalizör olarak değerlendirilmektedir.

Raney katalizörlerinin başlangıç noktası, 1925 yılında Murray Raney isimli kişinin bu tip katalizörlere patent almasıdır. Böylece Raney bir ticari marka haline gelmiştir. İlk orijinal patentini Nikel-Silisyum alaşımını sodyum hidroksit içerisinde katı-sıvı ekstraksiyon yoluyla silisyumu çözerek, Raney-Ni katalizörünü elde ederek almıştır. Daha sonra ise Raney-Ni katalizörünü elde ederken Nikel-Alüminyum alaşımının Nikel-Silisyumdan daha iyi performans gösterdiğini fark edip sonraki çalışmalarında Nikel-Alüminyum alaşımı üzerine yoğunlaşmıştır. Raney katalizörleri hidrojenasyon reaksiyonlarında, benzeri katalitik reaksiyonlarda ve Raney katalizörlerinin hazırlanmasında kullanılmıştır.

Bu çalışmada, ağırlıkça % 36 Co ve % 64 Al içeren Raney Co-Al alaşımından alüminyum, derişik sodyum hidroksit çözeltileri kullanılarak farklı deneysel koşullarda katı-sıvı ekstraksiyon yöntemiyle alaşım içerisinden çözeltiliye alınmıştır. Alüminyum ve sodyum hidroksit arasındaki reaksiyonla alüminyum alaşımından uzaklaştırıldıktan sonra geride gözenekli, aktif bir yapı kalmıştır. Reaksiyon ürünleri hidrojen ve sodyum alüminattır. Reaksiyon karışımından belli zaman aralıklarında alınan numunelerdeki alüminyum miktarının artışı izlenerek katı-sıvı ekstraksiyonun ilerlemesi incelenmiştir. Örneklerdeki alüminyum miktarı atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılarak saptanmıştır.

Raney Co-Al alaşımından alüminyumun sodyum hidroksit çözeltilisi ile katı-sıvı ekstraksiyonuna sıcaklık, tanecik boyutu, sodyum hidroksit çözeltilisi derişimi ve katı/sıvı reaktan oranının etkisi deneysel tasarım temelinde incelenmiş ve deneysel verilere en iyi uyan bir model belirlenmiştir.

2. KATALİZÖRLER ve HAZIRLANMA YÖNTEMLERİ

2.1 Katalizörün Tanımı ve Çalışma Mekanizması

Katalizör (Yunanca = gevşeme) kimyasal bir tepkimenin hızını, tepkimedeki harcanmaksızın değiştiren, tepkime sonunda herhangi bir değişikliğe uğramadan geri kazanılabilen, çoğu zaman fiziksel yapısı değişse bile, kimyasal yapısında herhangi bir değişiklik olmayan maddeler olarak tanımlanabilir. Katalizör terimi, ilk olarak 1835'te İsveçli kimyacı Jöns Jakob Berzelius tarafından kullanılmıştır. Berzelius, katalizörün reaksiyona giren maddelerin bağlarını çözecek şekilde tesir ettiğini ve böylece reaksiyonun daha hızlı bir şekilde gerçekleştiğini kabul ederek katalizörler hakkında en temel bilgilerin saptanmasında öncülük etmiştir.

Katalizörler bir tepkimedeki rol aldığı halde, tepkime sonunda değişmeden çıkar, girenlerin ve ürünlerin de enerjilerine dokunmaz. Sadece ürünlere giden yolu değiştirir; dolayısıyla tepkimenin termodinamiğiyle değil de, kinetiğiyle ilgilidir. Bir tepkimenin hızı onun aktifleşme enerjisine bağlıdır. Bu enerji ne kadar düşükse tepkimenin hızı da o kadar yüksek olur, katalizörler de bu noktada devreye girer. Tepkimenin ilk ve son enerjilerini yani girenlerin ve ürünlerin enerjilerini sabit tutarak sonsuz sayıda yol yazılabilir ve bunların hepsinin de hızı az veya çok birbirinden farklı olacaktır. Bu farklı yollar ise tepkime ortamına değişik maddeler katarak elde edilebilir. Ortama hiçbir şey katılmadığında mevcut bir aktifleşme enerjisi vardır ve katalizör enerjiyi düşürmek yoluyla tepkimenin hızını artırır. Tepkime sonunda oluşan ürün miktarına herhangi bir etkisi yoktur. Aktifleşme enerjisi çok yüksek olan tepkimelerin gerçekleşmesi için çok yüksek sıcaklıklara gerek duyulur. Katalizörler reaksiyonların yüksek sıcaklıklar yerine daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesini sağlarlar. Tipik bir örnek vücuttaki biyokimyasal tepkimelerdir; bu tür tepkimelerde vücut sıcaklığı olan 36.5°C'nin sabit tutulması gerekir. Enzim adı verilen bu katalizörler, vücuttaki tüm tepkimelerin vücut sıcaklığında gerçekleşmesini sağlarlar.

Katalitik reaksiyonlardan bazılarının mekanizması çok iyi bilindiği halde bazılarının ise hiç bilinmemektedir. Örneğin; doymamış yapıların doyurulmasında platin, paladyum gibi metaller sıkça kullanılırken, amonyak eldesindeki tepkimelerde katalizör olarak demir, kükürt dioksitten kükürt trioksit eldesinde ise vanadyum pentaoksit katalizör olarak sıklıkla kullanılır. Bunlar genelde deneysel yollarla bulunmuşlardır. Herhangi bir katalizörün ne tip bir reaksiyonda kullanılacağına önceden karar vermek şu andaki çalışmalarla pek mümkün görülmemektedir. Yapay enzim çalışmaları bunun için güzel bir örnek teşkil eder.

Her tip katı, sıvı veya gaz madde katalizör olarak kullanılabilmesine rağmen katalitik reaksiyonlar çok tipik özellikler gösterir ve yalnızca belirli maddeler belirli reaksiyonlara katalitik etki yapabilir.

Katalizörlerin genellikle küçük miktarları etkilidir. Bir katalizör kendisinin birkaç bin katı ağırlığındaki maddelerin reaksiyonlarını katalizleyebilir. Katalizör, reaksiyon hızını artırırken tersinir (çift yönlü) bir reaksiyonun denge durumuna etki etmez ancak reaksiyon hızını artırdığı için reaksiyonun kısa zamanda dengeye gelmesini sağlar. Fakat reaksiyona giren maddelerin denge durumundaki bağıl konsantrasyonlarını değiştirmez. Bir başka deyişle aynı reaksiyon katalizörsüz meydana gelse ve dengeye ulaşsa, denge halinde iken reaksiyona giren mevcut madde miktarı, aynı reaksiyonun katalizörle elde edilmiş denge halindeki madde miktarına eşittir.

Katalitik tepkimenin gerçek mekanizması tam olarak bilinmemesine rağmen, bunun en azından bazı durumlarda reaksiyona giren maddelerin katalizör yüzeyinin küçük bir kısmı üzerinde absorblandığı bir yüzeysel olay olduğu düşünülmektedir. Böyle bir durum, reaksiyonun başlaması için gerekli olan aktif enerji miktarını herhangi bir şekilde azaltabilir. Böylece ilerlemenin daha hızlı gerçekleşmesi sağlanır. Bazı durumlarda ise katalizörler, zincirleme reaksiyonlardaki herhangi bir basamağa etki ederek bunu takip eden diğer basamaklara durdurucu bir etki yaparlar. Örneğin; katalizör, reaksiyon ortamındaki maddelerden biriyle birleşerek reaksiyonun devam etmesini engeller böylece reaksiyona negatif bir etki yapar. Ayrıca bu tip katalizörler, pozitif yönde etki eden katalizörlerle birleşerek bunların etkisini ortadan kaldıracaklardır.

En yaygın olan katalizörler; metalik bileşikler ve metallerin tozlarıdır. Katalizörler, bileşik ve reaksiyon tipine bağlı olarak sınıflandırılabilir. Örneğin, sülfat asidi, hidrokarbonların izomerizasyonunda, platin ise çifte bağların hidrojenlendirilmesinde kullanılır. Tepkimeye giren maddeler ile katalizör aynı faz içinde bulunursa, bu tür katalizörlere homojen katalizörler adı verilir. Bu tanıma göre, homojen bir katalizör, çözelti tepkimelerinde tepkime maddeleri ile karışabilen bir sıvı, gaz tepkimelerinde ise bir gaz olmalıdır. Heterojen katalizde ise, katalizör ve tepkimeye giren maddeler farklı fazlarda bulunurlar. Bu tür proseslerde, tepkimeye giren moleküller katalizör yüzeyinde adsorplanır ve tepkime yüzeyde gerçekleşir. Heterojen kataliz, çoğunlukla kimyasal adsorpsiyon (ya da kemisorpsiyon) ile oluşmaktadır. Yüzeyde bu tür bağlar oluştuğu zaman, kimyasal olarak adsorplanmış moleküllerin elektronlarının düzenlenmesinde değişiklikler olmakta, moleküllerin bazı bağları gerilmekte ya da zayıflamakta ve bazı durumlarda ise koparılmaktadır. Örneğin; hidrojen moleküllerinin

platin, paladyum, nikel ve diğ er metal yüzeylerinde hidrojen atomları şeklinde adsorplandıkları düşünölmektedir. Bu nedenle yüzey katalizli bir tepkimede atom veya moleküllerin kimyasal olarak adsorplandıkları tabaka, bir tepkime ara ürünü olarak görev yapar.

Yüzey katalizinin son yıllardaki ilginç ve yararlı uygulamalarından birisi de otomobil egzozlarına katalitik dönüştürücülerin takılmasıdır. Otomobil motorlarında kullanılan yakıtın tam yanmaması nedeniyle çevreye verilen karbon monoksit, hidrokarbonlar ve azot oksitler oldukça ciddi ve tehlikeli bir şekilde çevre kirliliğine neden olmaktadır. Otomobil egzozlarına takılan mini dönüştürücüler metal oksit katalizörleri içermekte olup, çıkış gazları ve ilave hava ile çevreye verilmeden önce bu dönüştürücüden geçirilmek suretiyle hidrokarbonlar daha zararsız olan CO₂ ve H₂O'ya dönüştürölerek atmosfere bırakılırlar. Ancak, katalizör kurşun tarafından zehirlendiğı için, katalitik dönüştürücü (konvertör) bulunan otomobillerde kurşunsuz benzin kullanılmalıdır.

Endüstriyel işlemlerin çoğı katalitik işlemlerdir. Bugün özellikle heterojen katalizörlerin geliştirilmesi ve yeni tür katalizörlerin hazırlanması üzerine yoğun bilimsel çalışmalar yapılmaktadır.

2.1.1 Katalizörlerin aktiviteleeri

Bir katalizör yüzeyindeki atomların düzenlenmesi ve elektronik yapıları o katalizörün aktivitesini belirler. Örgü kusurları ve düzensizliklerin kataliz için aktif merkezler olduğı düşünölmektedir. Bazı katalizörlerin, yüzeyi, katalitik aktiviteyi arttıran ve promotör adı verilen maddelerin katılmasıyla değıştirilebilir. Örneğ in; amonyak sentezinde demir katalizörü, eser miktarda potasyum ya da vanadyumun katılmasıyla daha etkili bir hale getirilir.

Katalitik zehirler ise; katalizörün aktivitesini inhibe eden maddelerdir. Örneğ in, kükürt dioksitten kükürt trioksidin elde edilmesinde kullanılan platin katalizörünün katalizleme gücü çok az miktarda arsenik tarafından ortadan kaldırılarak katalizör inhibisyonuna uğratılır. Bu durumda, büyük olasılıkla platin yüzeyinde platin arsenür oluşmakta ve platinin katalitik aktivitesi ortadan kalkmaktadır.

Katalizörler, genellikle kendilerine özgü katalitik aktiviteye sahiptirler. Bazı durumlarda, bir katalizör belirli maddelerden bir seri ürünlerin sentezini katalizlerken, bir başka katalizör aynı maddelerden tamamen farklı ürünlerin sentezini katalizler. Örneğ in, enzimler olarak bilinen

doğal katalizörler yaşam için çok büyük bir öneme sahiptir. Son derece karmaşık yapılara sahip olan enzimler sindirim, solunum ve hücre sentezi gibi oldukça önemli yaşam proseslerini katalizlerler. Canlı bünyesinde oluşan ve yaşam için gerekli olan çok sayıda karmaşık kimyasal tepkime, enzimlerin etkisiyle oldukça düşük vücut sıcaklığında oluşabilmektedir. Bilinen binlerce enzimin her biri, kendine özgü bir fonksiyonu yerine getirir. Diğer bir deyişle, her karmaşık tepkime kendine özgü bir enzim tarafından katalizlenmektedir.

2.2 Raney Katalizörleri

Katalizörler genel olarak destekli ve desteksiz olmak üzere iki gruba ayrılır. Desteksiz katalizörler yalnızca aktif materyallerden meydana gelirken, destekli katalizörler, yüksek yüzey alanı ve inert ortam içerisinde dağılan aktif fazdan elde edilir. Raney katalizörleri saf metal tozlarının oksitleri ve hidroksit karışımlarının birleşmesinden meydana gelmektedir (Cho, 2004).

Alüminyum ile geçiş metalleri arasında oluşan alaşımlardan alüminyumun seçilerek çözündürülmesinden sonra ince ve gözenekli mikro yapılar ortaya çıkmaktadır. Raney katalizörleri, çoğunlukla geçiş metalleri ile ekstraksiyon çözeltisi içinde çöken veya kalan alüminyum ve hidroksitlerin birleşmesinden meydana gelmektedir. XRD ile yapılan çalışmalarda Raney katalizörlerinde alüminyum hidratla beraber nikel oksitlere de gibbsit ve bayerite formlarında rastlanmıştır (Bakker ve ark., 1988; Petro ve ark., 2000).

Bu hidroksitler gözenekleri tıkayarak yüzey alanının azalmasına neden olabilir, buna rağmen aktif fazlar arasına yerleşerek ısısal kararlılıklarını Raney katalizörlerine verebilirler (Petro ve ark., 2000). Aynı zamanda bu oksit ve hidroksitler, adsorblanan molekül veya reaktanların değişen enerji karakterlerini ve aktif yüzeylerini, aktif yüzeyler üzerine hidrojen adsorblayarak biçimlendirir (Maksimova ve ark., 1987).

Katı-sıvı ekstraksiyon işleminden sonra ortaya çıkan ince gözenekli mikro yapılara bağlı olarak Raney katalizörlerinin yüzey alanları genellikle 50 ile 100 m²/g arasında değişmektedir (Schmidt, 1995). Yapılan bazı çalışmalarda başlangıçta Raney katalizörlerinin yüzey alanları ekstraksiyon süresiyle artarken, bir noktadan sonra katı-sıvı ekstraksiyon işlemi devam etmesine rağmen yüzey alanlarında azalma başladığı tespit edilmiştir. Overleaching adı verilen bu davranışın nedeni; metal kristallerinin yeniden düzenlenmesiyle birlikte gözenekleri tıkasıdır (Tomsett, 1987; Nishimura ve ark., 1991; Ma ve Mainwright, 1999).

Yüksek yüzey alanlarına ilaveten Raney katalizörlerinin bazı avantajları daha vardır. Katı-sıvı ekstraksiyon işleminden sonra oldukça fazla küçültüldükleri için aktifleştirme işlemine ihtiyaç duymazlar. Yüksek yoğunluklarına bağlı olarak üründen ayırmak oldukça kolaydır, ayrıca kimyasal açıdan dayanıklıdır (Schmidt, 1995). Bununla birlikte; Raney katalizörlerinin kullanım ve saklanma gibi birtakım dezavantajları da mevcuttur. Yüksek yüzey alanlarına bağlı olarak havaya maruz bırakıldıklarında çok çabuk oksitlenirler ve hatta yanabilirler. Bu özellik, ekstraksiyon işleminden sonra kurutulduklarındaki piroforik yapılarına bağlıdır, bu yüzden su veya zayıf alkali bir çözelti içerisinde saklanmalıdır.

Raney katalizörlerine katalitik aktivitelerini ve seçiciliklerini artırmak için krom, çinko, molibden gibi bazı elementler eklenir. Bu destekleyici elementler ya ekstraksiyondan önce alaşıma ya da ekstraksiyon çözeltisinin içine eklenebilir (Curry-Hyde ve ark., 1991). Bunlar alaşımların mikro yapılarında ve süzülebilirliğinde değişiklikler yapabilir ve süzülen katalizörün aktivitesinin değişmesine yol açar. Örneğin; Raney-Cu katalizörüne destekleyici element olarak çinko atıldığında metanol içerisinde yapılan analizde yüzey alanına bağlı olarak daha iyi performans gösterdiği anlaşılmıştır (Ma ve ark., 1998). Ayrıca yine bu katalizöre krom eklenmesiyle de daha ince mikro yapılar gözlemlenmiş ve buna bağlı olarak daha yüksek yüzey alanı ve aktivite elde edilmiştir (Smith ve ark., 2000; Huang ve ark., 2004).

İlk alaşım içerisindeki değişik metalik fazların katı-sıvı ekstraksiyon işlemi sırasında farklı davranışlarda bulunması ekstraksiyon sonrasında çeşitli katalitik özellikler sağlamaktadır. Değişik metalik fazların farklı miktarlarda soy metal içermesi, ekstraksiyon işleminden sonra beklenenden farklı gözenek yapılarının ve kristal boyutlarının oluşmasına neden olabilir (Bakker ve ark., 1988).

Raney katalizörlerinin organik bileşikler üretmek için sabit yataklarda kullanımı gibi pek çok ticari alanda kullanımı yaygındır. Raney-Ni katalizörü diğer Raney katalizörlerinden daha yüksek aktiviteye sahip olduğu için Raney katalizörleri arasında en popüler olanıdır. Raney Ni; etilen, asetilen ve benzen gibi doymamış hidrokarbonların sentezlenmesindeki hidrojenasyon işlemleri ile hidrokarbonların ve alkollerin dehidrojenasyon ve desülfürizasyon işlemlerinde kullanılır. Raney bakır katalizörleri ise; metanol sentezi içeren bazı reaksiyonlar ve su-gaz karışımlarında kullanılır (Lieber ve Morritz, 1953; Schmidt, 1995).

2.2.1 Raney katalizörlerinin mikro yapıları

Raney alaşımlarından alüminyumun veya silisyumun seçilerek çözündürülmesinden sonra geriye süngerimsi veya iskelet yapı adı verilen ince ve gözenekli mikro yapılar ortaya çıkar. Alaşımdaki ana elementler ise genel yapılarını katı-sıvı ekstraksiyon süresince korurlar (Freel ve ark.,1969; Robertson ve Anderson,1976; Orchard ve ark., 1983; Smith ve ark., 1999).

Ayrıca katı-sıvı ekstraksiyon sırasında Raney alaşımlarının yüzeyinde tuğladan duvara benzer bir yapı oluşur. Bu yapı bir oksit tabakadır ve ince gözenekli yapıları kaplayarak süngerimsi yapının optik mikroskop ve SEM analizlerinde görülmesini engeller (Birkenstock ve ark., 1985). Bu duvar yapıları üzerinde oluşan geniş çatlakların, alüminyum çözünmesine bağlı olarak ortaya çıkan hacim kaybından kaynaklandığı düşünülmektedir (Birkenstock ve ark., 1985; Smith ve ark., 1999).

Katı-sıvı ekstraksiyondan sonra elde edilen Raney alaşımlarının mikro yapıları hakkında birçok çalışma vardır ama bunların çoğu Raney-Ni ve Raney-Cu üzerine yapılan çalışmalardır. Katı-sıvı ekstraksiyon işleminden sonraki Raney katalizörleri; ince metal tozları ile bunların oksitleri ve hidroksitleri ile bir takım destekleyicilerden (krom, çinko gibi) meydana gelmektedir (Curry-Hyde ve ark., 1987; Huang ve ark., 2004). Örneğin; Raney-Ni katalizörü içindeki ince nikel kristalleri arasında nikel oksit formları gözlemlenmiştir (Freel ve ark., 1969). Raney-Ni ve Raney-Cu katalizörleri içindeki metal kristallerinin boyutları X ışınları ile yapılan çalışmalarda 1-20 nm, XRD ile yapılan çalışmalarda ise 1-30 nm aralıklarında saptanmıştır (Freel ve ark., 1969; Tomsett ve ark., 1987). Ekstraksiyon sonrası elde edilen Raney katalizörlerinin TEM ile elde edilen sonuçlarında ise süngerimsi yapının ince kristaller ve oksitler içerdiği gözlemlenmiştir (Robertson ve ark., 1972; Mikhailenko ve ark., 1983; Wang ve ark., 2001; Devred ve ark., 2003).

2.2.2 Raney-Co

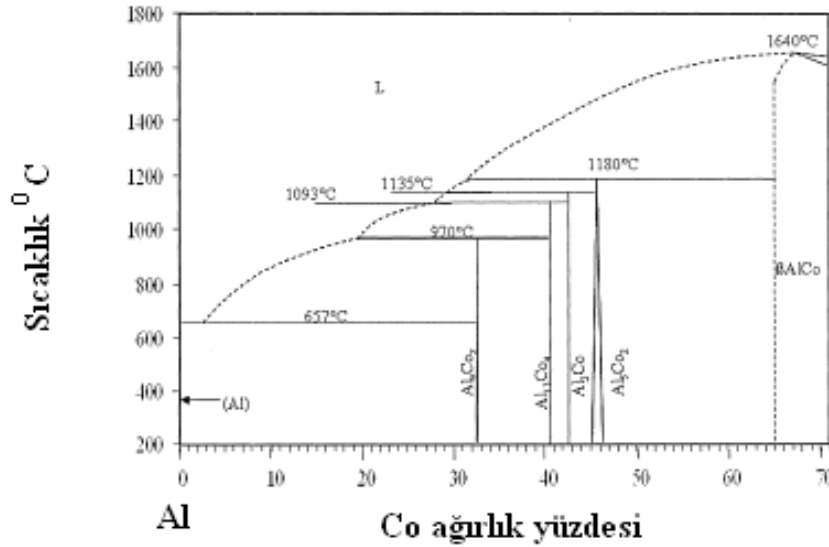
Raney-Co katalizörleri, Co-Al veya Co-Si alaşımından, katı-sıvı ekstraksiyon işlemi ile alüminyumun veya silisyumun alaşımdan uzaklaştırılması sonucunda üretilir ve çoğunlukla, doymamış organik bileşiklerin hidrojenasyon işleminde kullanılır.

Kobalt çoğunlukla destekleyici katalizör olarak karbon monoksitin hidrojenasyon işleminde kullanılmakta, ayrıca etilen glikol sentezi ve Fisher-Tropsch sentezi genel uygulama alanları içerisine girmektedir (Jacobs ve ark., 1991). Kobalt katalizörleri genel olarak ağır hidrokarbonların üretiminde oldukça etkilidir. Karbon monoksitin (CO) hidrojenasyon

reaksiyonlarında ise oluşan karbür miktarının azalmasına bağlı olarak aktivitesini yavaş yavaş kaybeder. Ticari anlamda daha iyi özelliklere sahip Co katalizörü elde edilmesi ve bu katalizörlerin mikro yapılarının daha iyi anlaşılmasına yönelik yeteri kadar çalışma yapılmamıştır.

Mekanik alaşımlama ile üretilen Co-Al alaşımları üzerinde seçici katı-sıvı ekstraksiyon ile ilgili bazı çalışmalar yapılmıştır (Makhlouf ve ark., 1992; Ivanov ve ark., 1993; Golubkova ve ark., 2003). Co-Al alaşımı, Al_5Co_2 ve $AlCo$ ' ın belli oranlarda birleşmesinden meydana gelir, nanokristal yapıdaki $AlCo$ ise amorf bir dizilime sahiptir, yüksek enerjili döner öğütücülerde hazırlandığı zaman Al_5Co_2 fazı ile aynı dizilime sahip olur.

Al-Co beş farklı intermetalik denge faz değişimi gösterir (Şekil 2.1); Al_9Co_2 , $Al_{13}Co_4$, Al_3Co , Al_5Co_2 ve $AlCo$. Mc Alster (1989) tarafından yapılan çalışmalarda Al_9Co_2 , $Al_{13}Co_4$, $AlCo$, Al_5Co_2 denge fazları oldukça belirginken, Al_3Co denge faz değişimi bu kadar belirgin gözlenmemiştir.



Şekil 2.1 Al-Co ikili sistemine ait faz diyagramı (Mc Alster, 1989)

Raney-Co katalizörleri genel olarak Raney-Ni katalizörlerinden daha az aktiviteye ve daha az yüzey alanına sahiptir (Orchard ve ark., 1983; Nishimura ve ark., 1991). Ağırlıkça %49 oranında Co-Al alaşımından tavlama yöntemiyle elde edilen Raney-Co'nun toplam yüzey alanı ve kimyasal tutunma ile elde edilen hidrojen gazının hacmi sırayla $26.7 \text{ m}^2/\text{g}$ ve $5.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ iken aynı şekilde hazırlanan %49 oranındaki Raney Nikel alaşımında ise bu değerler $58.1 \text{ m}^2/\text{g}$ ve $15.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak tespit edilmiştir. Raney-Co'nun katalitik aktiviteleri ile ilgili

yapılan çalışmalarda ise hidrojenasyon ve bunların kullanıldığı diğer benzeri reaksiyonlarda bu katalizörlerin Raney nikel kadar aktif olmadıkları gözlenmiştir (Orchard ve ark., 1983).

Sadece Al_3Ni fazından hazırlanan Raney-Ni ile sadece Al_9Co_2 fazından hazırlanan Raney-Co katalizörleri karşılaştırıldıklarında, Raney-Ni katalizörünün hidrojenasyon ve benzeri diğer reaksiyonlarda daha aktif olduğu gözlenmiştir. Ancak, yüzey alanının daha küçük olmasına rağmen Raney-Co katalizörünün ise naftalin ve benzenin hidrojenasyonunda daha iyi performans gösterdiği yapılan çalışmalarda ortaya konulmuştur (Nishimura ve ark., 1991). Yapılan bir başka çalışma ise Raney-Co katalizörlerinin hazırlanan Raney Co-Ni-Al alaşımından, hidrojen ve karbon monoksitten hidrokarbon sentezinde daha yüksek bir seçiliğe sahip olduğunu göstermiştir (Mikhailenko ve ark., 1993). Raney-Ni katalizörleri Raney-Co katalizörlerine göre daha iyi hidrojenasyon katalizörleri olmalarına rağmen yukarıda bahsedildiği gibi bazı spesifik reaksiyonlarda Raney-Co katalizörleri daha iyi performans gösterebilmektedir (Mikhailenko ve ark., 1993).

2.3 Genel Hazırlama Yöntemleri

Katalizör üretiminde özellikle deneysel yöntemler ve teknikler önemlidir. Çünkü aktiviteyi belirlemede kimyasal bileşim tek başına yeterli değildir. Yüzey alanı, gözenek boyutu, tanecik boyutu ve tanecik yapısının da etkisi vardır. Bu özellikler, çoğunlukla hazırlama prosedürü ile belirlenir. Katalizör üretiminde tüm materyalin katalizörden oluştuğu çöktürme ve büyük bir yüzey alanına sahip olan bir destek veya taşıyıcı üzerine aktif unsurun dağıtıldığı emdirme olmak üzere iki tip proses olarak yaygın olarak kullanılır (Uygun Salt, 2000).

2.3.1 Çöktürme

Çöktürme, gözenekli yapıya sahip katı maddenin elde edildiği bir yöntemdir. Bu yöntemde ilk olarak, iki veya daha fazla çözeltinin çökelmeyi oluşturmak üzere karıştırılması gerçekleştirilir. Prosesde; filtrasyon, yıkama, kurutma, şekillendirme ve çoğunlukla kalsinasyon ve aktivasyon birbirinin takip eden adımlardır. Sulu çözeltilerin konsantrasyonu, kurutma ve kalsine etme adımlarının süresi ve sıcaklık gibi değişkenler; ürünün yüzey alanını, gözenek yapısını ve aktivitesini etkiler. Katalizör zehiri olabilecek safsızlıkların tümünün uzaklaştırılması için uygulanan yıkama işlemi önemli bir adımdır (Uygun Salt, 2000).

Son katalizörde destek bulunması gerekiyorsa orijinal çökme, iyice parçalanmış destek süspansiyonun ya da başlangıçta çözeltide mevcut olan ve desteğe dönüştürülecek bileşenin veya süspansiyonun varlığında gerçekleştirilir. Bu nedenle, alüminyumun tuzu çökme

sırasında alüminyum hidroksite ve sonunda alüminyum okside dönüştürülmelidir. Genellikle çözünür formda alüminyum oksit ile başlama, kalsine edilmiş alüminyum oksit ile başlamadan daha az tercih edilir. Çünkü reaktan olarak çözünür alüminyum tuzu kullanımı, katalizör ve taşıyıcının istenmeyen reaksiyon olasılığını artırır. Silisyum daha az reaktiftir ve bu problemle karşılaşılmayabilir (Uygun Salt, 2000).

Katalizör taneciklerinin son boyut ve şekli; gözenek boyutu ve gözenek boyut dağılımını da etkileyebilecek olan şekillendirme prosesi ile belirlenir. Talaş, selüloz, nişasta ve diğer maddelerin %5-15 karışımını içeren bir katalizörde daha büyük gözeneklerle karşılaşılabılır. Bazı durumlarda kimyasal ya da fiziksel nedenlerle kullanım dışı bırakılan son katalizör maddesi, talaş gibi maddeleri tozlaştırarak ve katalizör karışımına katarak ürün özelliklerine zarar vermeksizin geri kazanılabilir (Uygun Salt, 2000). Kurutma ve şekillendirme işlemlerinden sonra katalizör aktifleştirilir, yani katalizör fiziksel ve kimyasal değişimlerle aktif hale getirilir. Metalik bir katalizör isteniyorsa bunu indirgeme izler.

Çöktürme yönteminde katalizör içeriklerinin moleküler ölçekte daha uniform karışması sağlanır. Son katalizör taneciğinde aktif merkezlerin dağılımı tekdüzedir ve son boyutlar ve şekiller desteğin mevcut olduğu durumdaki şekiller ile sınırlandırılmaz. Ayrıca gözenek boyutu ve gözenek boyut dağılımı üzerine daha çok kontrol vardır. Ancak, iki ya da daha çok metal bileşen mevcut ise, kesikli bir işlemde metal bileşenler sırayla farklı hızlarda çökebildiğinden katının son yapısı etkilenebilir. Katalizörün son fiziksel ve kimyasal yapısı çökme pH'ına karşı çok duyarlıdır. Çökme pH'ı iyi karıştırmalı bir kaptaki sürekli olarak kontrol edilir (Uygun Salt, 2000).

2.3.2 Emdirme

Emdirme katalizör üretiminde en basit yöntemdir. Kullanılan katalizör taşıyıcıları, aktif maddenin küçük bir miktarı ile büyük yüzey alanının elde edilmesini sağlar. Platin, paladyum, rutenyum ve gümüş gibi pahalı maddeler kullanıldığında bu oldukça önem taşır. Bu tip metaller normal olarak yalnızca taneciğin dış bölgesinde biriktirilir. Berkman, Morrel ve Egloff (1940) destek (taşıyıcı) konusunda inceleme yapmıştır. Destek üzerine emdirilen katalizörün hazırlanma adımları şunlardır: (1) desteği boşaltma, (2) emdirme çözeltisi ile taşıyıcının teması, (3) aşırı çözeltinin uzaklaştırılması, (4) kurutma, (5) kalsinasyon ve aktivasyon. Son adım olarak (aktivasyon) oksidin metalik nikel indirgenmesi, ekipmandan hidrojen geçirilerek gerçekleştirilir. Aktivasyon, reaktif nikeli zehirleyebilecek hava ve diğer gazların kirliliğini engeller. Bu olayda çöktürmeye gerek duyulmamıştır. Destek taneciklerin

tüm iç yüzeyinin emdirilmesi nispeten basit olduğundan istenen bir hazırlama yöntemidir. Bununla beraber, desteği ıslatmak için kullanılan çözelti kloridler ya da sülfatlar gibi potansiyel zehirleri içeriyorsa, ilgili bileşenin çöktürülmesi ve uzaklaştırılması gerekli olabilir (Uygun Salt, 2000).

Desteğin yapısı, katalizör aktivitesini ve seçiciliğini etkileyebilir. Desteğin, dağıtılmış katalitik madde atomlarının yüzey yapısını etkileyebilmesi yüzünden bu etki ortaya çıkar. Örneğin; bir silis destek yerine alüminyum oksit destek kullanıldığında, birikmiş platin atomlarının elektronik yapısı değişebilir. Bu sorunun, bir destek üzerinde biriktirilmesi gereken optimum katalizör miktarı ile ilgisi vardır. Bir mono moleküler tabakanın yalnızca küçük bir miktarı eklendiğinde, katalizör miktarındaki artış, hızı artırır. Bununla beraber, bazı durumlarda taşıyıcı üzerinde katalizörün dağılım hızı da önemli olduğundan taşıyıcıya büyük miktarlarda eklenmesi faydalı olmayabilir

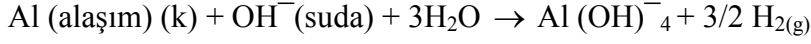
Katalizör taneciklerinin boyut ve şekli taşıyıcının ki kadardır. Emdirme tekniği, filtrasyon ve şekillendirme adımları uygulanmadığından ve yıkama gerekli olmayabildiğinden az ekipman gerektirir. Bu yöntem iyice parçalanmış yapıdaki metalden desteklenmiş noble metal katalizör hazırlamada tercih edilen bir prosestir. Noble metal çoğunlukla katalizörde ağırlıkça %1 veya daha az miktarda vardır ve durum çok pahalı bileşenlerin maksimum kullanımını sağlar. Çöktürülmüş bir katalizörde ise bazı aktif bileşenlerin etrafının diğer maddelerle çevrili olması reaksiyon için uygun değildir (Uygun Salt, 2000).

2.4 Özel Hazırlama Yöntemleri

Sayısız özel teknik olmasına rağmen bunların uygulamaları sınırlıdır. Ancak bu teknikler katalizörün elde edilebileceği ve kullanılabilirliği çeşitli yollar gösterir. Özel yöntemler ile hazırlanan katalizörlerden biri de Raney-metaldir.

2.4.1 Raney metallerinin hazırlanması

Raney tipi katalizörlerin çoğunda kullanılan alüminyum-geçiş metallerinden oluşan alaşım ilk olarak eritme ve kalıba dökme işlemlerine tabi tutulur. Daha sonra kırılğan yapıdaki bu metalik alaşımların katı parçaları kırılarak ince toz partiküller haline getirilir ve bundan sonra çamur reaktörlerine ya da sabit yataklı reaktörlere gönderilerek alkali bir çözelti içerisinde katı-sıvı ekstraksiyon işlemine tabi tutulur. Ekstraksiyon işlemi sırasında genellikle sodyum hidroksit çözeltisi bazen de potasyum hidroksit çözeltisi kullanılır (Raney, 1925; Raney, 1927). Katı-sıvı ekstraksiyon işleminde oluşan reaksiyon aşağıda gösterilmiştir.



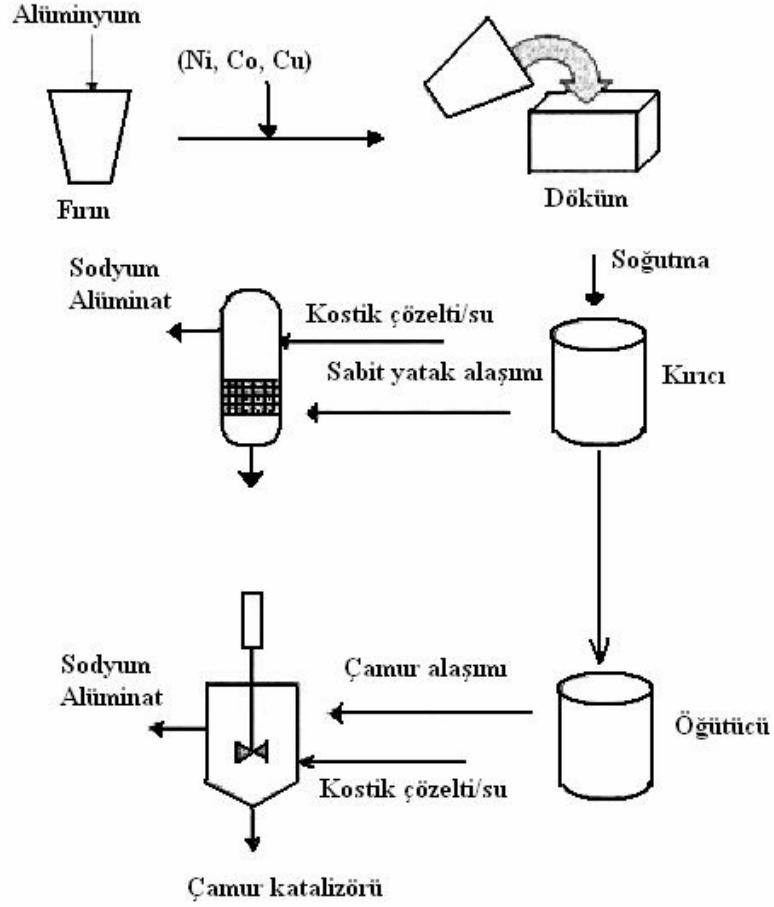
Ekstraksiyon sırasında; ilk alaşımı çözelti içerisine atar atmaz kuvvetli bir hidrojen gaz çıkışı gözlenir. Bundan dolayı toz alaşım çözelti içerisine yavaşça atılmalıdır ve çözelti kaynama noktasına gelmemelidir. Hidrojen gaz çıkışının tam verimli olabilmesi için ekstraksiyon süresi yeterince uzun tutulmalı ve bu hidrojen gazının tam anlamıyla ortamdaki giderilmesi için alkali çözeltinin ortama fazlası eklenmelidir. Kullanılan alkali ekstraksiyon çözeltisi stokiometrik olarak, hesaplanan miktardan daha az ise, bu sefer reaksiyon ters yönde ilerleyecek ve hidroksit iyonları oluşacaktır. Buda çözünmeyen formdaki alüminyum hidroksitin alüminyum hidrata dönüşmesi anlamına gelmektedir. Bu alüminat, katalizörün yüzeye alanına çökerek, yüzeydeki delikleri tıkayacaktır (overleaching). Bunun sonucunda katalizörün hem yüzey alanı hem de aktivitesi azalacaktır (Rahman ve Al-Saleh, 1999; Cho, 2004).

Sıcaklık, çözeltinin konsantrasyonu ve partikül boyutu gibi katı-sıvı ekstraksiyondaki dönüşüm oranını ve katalitik özellikleri etkileyen bazı ekstraksiyon parametreleri vardır. Yüksek sıcaklık ve küçük partikül boyutunda yapılan çalışmalar neticesinde elde edilen sonuçlarda daha hızlı bir dönüşüm oranı olduğu gözlenmiştir (Ma ve ark., 1998). İnce partikül boyutu ve düşük sıcaklıklarda (50°C'in altında) yapılan çalışmalarda Raney-Co katalizörü için daha iyi verim ve daha iyi katalitik özellikler elde edilmiştir. Raney- Nikel katalizöründe ise yüksek sıcaklıklarda (100°C'in üzerinde) yapılan çalışmalarda bu katalizörün daha iyi performans gösterdiği belirlenmiştir (Aller, 1957).

Katı-sıvı ekstraksiyon ile ilgili kinetik çalışmaların çoğu, alaşımdan çözündürülen ve ortama geçen alüminyum miktarının veya ekstraksiyon süresinin bir fonksiyonu olan hidrojen değişiminin ölçülmesine dayalı olarak yürütülmüştür. Raney alaşımları ve bunların kinetik eğrileri, hidrojen değişiminin ölçülmesine veya zamanın bir fonksiyonu olan çözülmüş alüminyum miktarına bağlı olarak paraboliktir. Bu eğrilere göre ekstraksiyon işlemi başlangıçta oldukça hızlı bir şekilde ilerlemekte ve daha sonra bu süreç yavaş bir şekilde devam etmektedir (Young ve Wainwright, 1980; Friedrich ve ark., 1981).

Raney metal tipi katalizörler, biri katalitik madde diğeri katalitik maddeye zarar vermeyen ve çeşitli çözücülerde çözünebilen madde olmak üzere en az iki metalin istenen oranlarda erime noktasına kadar potada ısıtılarak eritilmesi; oluşan intermetalik bileşiğin hızlıca soğutulup küçük parçacıklar halinde öğütülmesi, çözünebilen kısmın alaşımın yapısından sodyum hidroksitle uzaklaştırılması ve katalitik özellikteki malzemenin elde edilmesiyle hazırlanır.

Çözünebilen madde alüminyum, silisyum ya da ikisinin karışımı; çözünmeyen madde ise nikel, kobalt, bakır, gümüş gibi katalitik metaller olabilir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 Raney katalizörlerinin hazırlanması (Cho, 2004)

Daha karmaşık alaşımlar ise; çözünmeyen kısmın iki veya daha fazla katalitik maddeden oluşmasından yapılır. Çözünebilen kısım alüminyum veya silisyum ya da ikisinin karışımıdır. Özellikle alüminyum, katalizör üretimi için uygun özelliklere sahip alaşımları oluşturmak üzere birçok metalle kolaylıkla karışabilir. Alüminyum tek başına ya da nikel, kobalt, bakır ve gümüş gibi katalitik metallerle birlikte diğer metallere zarar vermeyecek şekilde alkali çözeltide çözünebilir (Raney, 1940).

Raney-Co, Raney-Cu gibi katalizörleri hazırlamak amacıyla diğer alüminyumlu metal alaşımlarına da katı-sıvı ekstraksiyon yöntemi uygulanabilir, ancak bunlar sınırlıdır (Uygun Salt, 2000).

Metaller, metal oksitler ve metal sülfürler tipik katalitik maddelerdir ve gerektiğinde birbirleri ile olan kombinasyonları da elde edilebilir. Periyodik çizelgedeki elementlerin yaklaşık yarısı endüstriyel bir katalizörde kullanılır ve başlı başına her bir katalizör 10 veya daha fazla element içerebilir. Metallerle katalizlenen bazı tipik reaksiyonlar Çizelge 2.1’de gösterilmiştir. Periyodik çizelgedeki elementlerin %75’inden fazlası metal olduğundan ve kombinasyonları ile yüzlerce değişik alaşım yapılabildiğinden Çizelge 2.1’deki liste, ortaya çıkarılanlarla karşılaştırıldığında oldukça azdır. Ayrıca alaşımların katalitik hareketi yeteri kadar araştırılmamıştır (Uygun Salt, 2000).

Çizelge 2.1 Bazı metal katalizör bileşimleri ve uygulamaları (Uygun Salt , 2000)

Metal Katalizör	Reaksiyon
Nikel	Metanasyon
Demir	Amonyak sentezi
Platin-rodyum	Nitrik asit sentezi (HCN sentezi)
Gümüş	Etilen oksit oluşumu
Pirinç	Metil alkol sentezi
Paslanmaz çelik	Azot oksitlerin sentezi
Mangan	Hidrokarbon oksidasyonu
Osmiyum	C-C bağlarının hidrojenle parçalanması
Tungsten	Ağır hidrojen (Döteryum)-alkan değişimi
Platin	Propan ve CO oksidasyonu
Paladyum	C-O bağlarının hidrojenle parçalanması
Rutenyum	Aklenlerin hidrojenasyonu
Demir-bakır-rutenyum	CO’ in hidrojenasyonu

Katı-sıvı ekstraksiyon ile hazırlanan metal katalizörler arasında en iyi bilinen hidrojen reaksiyonları için oldukça aktif olan Raney-Ni’dir (Uygun Salt, 2000). 1925 yılında Murray Raney, iyice bölünmüş nikel katalizörü ortaya çıkaran intermetalik bir bileşiğin yapılanmasının içeren bir patent almıştır. Bu bileşik, ağırlıkça %50 Ni ve ağırlıkça %50 Al içeren bir alaşım oluşturmak üzere, erimiş haldeki nikel ve alüminyum reaksiyona sokularak hazırlanmıştır. Katı madde küçük parçacıklar halinde öğütüldükten sonra alüminyumun

özünmesi için sodyum hidroksitle reaksiyona sokulmuş ve geriye katalitik nikel kalmıştır. Hazırlama yönteminin patentini alan Murray Raney'den sonra bu katalizör Raney adını almıştır. Bu konuyla ilgili diğer patentler 1927 ve 1933'te yine Raney'e verilmiştir. İlk kullanım alanları Lieber ve Morritz (1953) tarafından yeniden incelenmiştir (Uygun Salt, 2000).

3. KATI-SIVI EKSTRAKSİYON YÖNTEMİ

3.1 Temel Prensipler

Katı-sıvı ekstraksiyon, çözücü yardımı ile çözünen bileşenin katıdan uzaklaştırıldığı bir ayırma prosesidir. Proses ya değerli bir katı maddenin konsantrasyonu edilmiş çözeltisinin üretimi ya da çözünebilir bir maddeden pigment gibi çözünmeyen bir katının uzaklaştırılması için kullanılabilir. Ekstraksiyon için kullanılacak yöntem çözünebilir bileşenin oranına, katıdaki dağılımına ve tanecik boyutuna bağlı olarak belirlenir.

Çözünen madde, katı içinde homojen olarak dağıtılmışsa, yüzeye yakın olan madde çözünür ve katı kalıntı gözenekli bir yapıda elde edilir. Çözücü, daha iç taraftaki çözünen maddeye ulaşmadan önce bu dış tabakaya nüfuz etmelidir. Katı içinde çok büyük oranda çözünen madde mevcutsa; gözenekli yapı, çözünmeyen katı ince çökelti haline gelmek üzere hemen parçalanabilir. Genellikle proses üç kısımda düşünülebilir: Birincisi çözünen maddenin faz değişimi; ikincisi; katının gözeneklerindeki çözücünün taneciğin dış yüzeyine difüzyonu ve üçüncüsü taneciklerle temasta olan çözeltiden ana çözelti yığına çözünen maddenin transferidir. Birinci proses genellikle çok hızlıdır ve toplam hız üzerine etkisi ihmal edilebilir. Buna rağmen bu üç procesten biri ekstraksiyon hızının sınırlanmasında rol oynar.

Altının kaya içinde dağılmış halde bulunması gibi bazı olaylarda, çözünebilir madde, çözücüye geçirimsiz olan bir malzeme içinde izole haldeki küçük gediklerde dağılmış durumdadır. Bu tip durumlarda, çözünebilir maddenin tümünün çözücüye maruz kalmasını sağlayacak şekilde malzeme toz haline getirilir. Katı küresel bir yapıya sahipse hücre duvarları ek bir direnç getireceğinden, ekstraksiyon hızı genellikle nispeten daha küçük olacaktır.

3.2 Katı-Sıvı Ekstraksiyonun Hızını Etkileyen Faktörler

Bir ekstraksiyon prosesinde ekstraksiyon hızının sınırlanmasına yol açan faktörler ekipman seçimini etkiler. Katının gözenekli yapısı içinde çözünen madde difüzyonu kontrol edici faktör ise; çözünen maddenin geçmesi gereken mesafenin kısa olması için madde küçük boyutlu olmalıdır. Diğer yandan, taneciklerin yüzeyinden çözelti yığına doğru çözünen madde difüzyonu kontrol edici faktör ise, akışkanın karışma hızı yüksek olmalıdır. Bu açıdan dört önemli faktör vardır. Bunlar:

3.2.1 Tanecik boyutu

Tanecik boyutu ekstraksiyon hızını birçok yönden etkiler. Daha küçük boyut, katı ve sıvı arasındaki ara yüzey alanını büyütür. Bunun sonucunda, maddenin transfer hızı büyür ve çözünen maddenin katıda difüze olması gereken mesafe küçülür. Diğer taraftan, sıvının sirkülasyonu engellenirse, sıvıdan taneciklerin ayrılması ve katı kalıntının süzülmesi çok zor gerçekleşir ve çok ince maddeli yüzey etkin biçimde kullanılamaz. Genellikle tanecik aralığının küçük olması istenir. Çünkü her taneciğin ekstraksiyon için aynı zamana ihtiyacı vardır. Özellikle daha büyük tanecikler arasındaki açıklığı sıkıştırdığı ve çözücünün akışını engellediği için büyük miktarlarda ince madde üretiminden sakınılmalıdır.

3.2.2 Çözücü

Seçilen sıvı, seçiciliği iyi bir çözücü olmalıdır ve sirkülasyonun kolayca sağlanması için viskozitesi yeterince düşük olmalıdır. Genellikle başlangıçta nispeten saf çözücü kullanılır, ancak ekstraksiyon ilerledikçe çözünen maddenin konsantrasyonu artar ve ekstraksiyon hızı devamlı olarak azalır. Bunun nedeni, konsantrasyon değişiminin azalması ve çözeltinin daha viskoz olmasıdır.

3.2.3 Sıcaklık

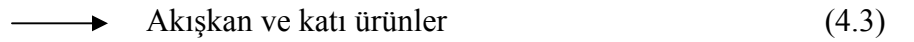
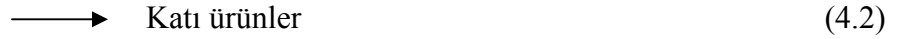
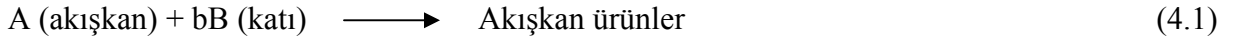
Çoğu durumda, ekstrakte edilen maddenin çözünürlüğü sıcaklıkla artar ve daha yüksek ekstraksiyon hızına ulaşılır. Ayrıca sıcaklığın yükselmesi ile difüzyon katsayısının artması beklenir. Difüzyon katsayısının artması ekstraksiyon hızını ilerletir. Daha üst sıcaklık sınırları söz konusu olduğunda; bazı durumların tekrar göz önüne alınması gereklidir. Şeker ekstraksiyonu sırasında enzim davranışından sakınma zorunluluğu buna örnek gösterilebilir.

3.2.4 Akışkanın karıştırılması

Çözücünün karıştırılması Eddy difüzyonunu ve bundan dolayı taneciklerin yüzeyinden çözelti yığınının madde transferini artırdığı için önemli bir konudur. Ayrıca ince taneciklerden oluşan süspansiyonların karıştırılması sedimantasyonu önler ve ortak ara yüzeyde daha etkin kullanım gerçekleştirilir (Uygun Salt, 2000).

4. AKIŞKAN-KATI KATALİTİK OLMAYAN REAKSİYONLAR

Akışkan-katı katalitik olmayan reaksiyonlar; katalizör yerine reaktan gibi hareket eden bir katı ile temasta olan bir gaz ya da sıvının reaksiyonu ve ürüne dönüşmesidir. Bu reaksiyonlar heterojen reaksiyonların önemli bir sınıfını oluşturur (Uygun Salt, 2000) ve aşağıdaki şekilde olabilir:



Reaktanlar, Denklem 4.2 veya Denklem 4.3'teki reaksiyonlarla katı ürün oluşturuyorsa ya da katı tanecikler tabakasız kül olarak kalan büyük miktarlarda safsızlıklar içeriyorsa, reaksiyon süresince katı taneciklerin boyutları değişmeden kalır. Denklem 4.1'deki reaksiyonda saf B kullanıldığında ya da tabakalı kül ya da ürün maddesi oluşturulduğunda taneciklerin boyutu büzülür (Uygun Salt, 2000).

4.1 Endüstriyel Heterojen Reaksiyon Örnekleri

Endüstriyel açıdan önemli ve katalitik olmayan heterojen reaksiyonlardan bazıları Çizelge 4.1'de gösterilmiştir. Gaz-sıvı reaksiyonları için çok sayıda teknik veri bulunmaktadır. Diğer yandan katı-katı üzerine yapılan çalışmalara oldukça sınırlıdır.

Çizelge 4.1 Endüstriyel katalitik olmayan heterojen reaksiyonlar (Uygun Salt, 2000)

<p>Gaz-katı</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Uçucu uranyum klorürü geri kazanmak için uranyum oksit üzerinde klorürün etkisi 2. Klorür tesiriyle uçucu hale getirerek titanyum oksitten demir oksidin uzaklaştırılması 3. Kömürün yakılması ve gazlaştırılması 4. Demir üzerine hidrojen etkisiyle buhar üretimi 5. Karbon üzerine buhar etkisiyle mavi gaz üretimi 6. Kalsiyum karpit üzerine atmosferik azot etkisiyle kalsiyum siyanamid 7. Havayla demir sülfidin yanması 8. Çeliğin nitritlenmesi
<p>Sıvı-katı</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. İyon değiştirme 2. Kalsiyum karpit üzerine su etkisiyle asetilen 3. Çeliğin siyanitlenmesi 4. Kirecin hidratasyonu 5. Katı NaCl veya fosfat kayası veya sodyum nitrat üzerine sıvı sülfürik asidin etkisi 6. Sülfürik asitle uranyum cevherlerinin ekstraksiyonu
<p>Gaz-sıvı</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Sulu sodyum karbonat ve sodyum sülfid üzerine sülfürdioksit etkisiyle sodyumtiosülfat 2. Sulu sodyum karbonat üzerine nitrik oksit ve oksijen etkisiyle sodyum nitrit 3. Sulu sodyum hidroksit üzerine klorür etkisiyle sodyum hipoklorit 4. Sulu nitrik asit üzerine amonyak etkisiyle amonyum nitrat 5. Suda nitrik asit absorpsiyonu ile nitrik asit 6. Sulu sodyumiodat üzerine kükürt dioksit etkisiyle iodin geri kazanımı 7. Gazlı hidrojenle bitkisel yağların hidrojenasyonu 8. Sulu etanol aminle yıkanması ile gazların desülfürizasyonu
<p>Sıvı-sıvı</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Sodyum amalgam ve suyun reaksiyonuyla kostik soda 2. Sulu nitrik asitle organik bileşiklerin nitrasyonu 3. Yağlar ve yağlı asitler üzerine sulu alkalilerin etkisiyle sabun oluşumu 4. Sulu etanol aminler yardımıyla petrol türevlerinden kükürdün uzaklaştırılması 5. Sülfürik asitle petrol ürünlerinin muamele edilmesi
<p>Katı-katı</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Çimento üretimi 2. Boron oksit ve karbondan boron karpit 3. Kireç ve silikadan kalsiyum silikat 4. Kireç ve karbonun reaksiyonu ile kalsiyum karpit 5. Leblanc soda külü
<p>Gaz-katı-sıvı</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Yağ slurry'sinde kömürün sıvılaştırılması veya hidrojenasyonu

4.2 Katalizlenmemiş Heterojen Reaksiyon Mekanizması

Heterojen bir reaksiyon sisteminde toplam hız ifadesi, fiziksel ve kimyasal prosesler arasındaki etkileşimler nedeniyle karmaşıktır. Bu karmaşıklık, reaksiyonun meydana geldiği durumda bir fazdaki reaksiyonların diğer reaktanları içeren başka bir faza aktarılma zorunluluğundan kaynaklanmaktadır. Katalizlenmemiş heterojen sistemdeki fiziksel ve kimyasal hız proseslerinin seri veya paralel olarak gerçekleştiği düşünülebilir. Bu yüzden toplam hız ifadesi, değişik proses adımlarını içerecek terimlerle birlikte formüle edilebilir. İki faz arasında bağlantı kuran modelleri kapsayan fiziksel hız ifadeleri, sadece mevcut fazın tipiyle değil, aynı zamanda toplam proses koşullarına ilave olarak sistem sınır koşullarıyla da değişir. Bu reaksiyon aşağıdaki adımlardan oluşur;

1. Birinci faz yığınının iki fazın arasındaki ara yüzeye reaktanların difüzyonu: Ara yüzeyde katı ürün ve inert maddenin bir tabakası mevcutsa, diğer reaktanların bulunduğu ikinci fazın yüzeyine ulaşmadan önce reaktanlar bu tabakanın direncini yenmek zorunda kalacaklardır.
2. Ara yüzeyden ikinci faz yığına reaktanların difüzyonu
3. Birinci fazdan gelen reaktanlar ve ikinci fazdaki reaktanlar arasında kimyasal reaksiyon
4. İkinci faz ve/veya ikinci faz dışındaki ürünlerin birinci faz yığına difüzyonu.

Bu dört adımın başarılı ve eş zamanlı olarak ilerleyip ilerlemediği ve bu adımlardan hangisinin toplam reaksiyon hızını kontrol ettiği; ilgili spesifik reaksiyona, mevcut fazlara ve proses koşullarına bağlıdır.

Heterojen reaksiyonlarda fiziksel ve kimyasal reaksiyonların etkileşimi söz konusu olduğundan, toplam hız her iki proseside etkileyen faktörlerin etkisi altındadır. Bu faktörler şunlardır;

1. Kütle aktarım faktörleri; akışkan fazların difüzyon karakteristikleri,
2. Faz temas modelleri; her bir faz iki ideal akış modelinden birinde olabilir; piston veya geri karıştırmalı akış,
3. Akışkan dinamik faktörleri; kütle hız, türbülans derecesi vb.
4. Ara yüzey alanı,
5. Reaksiyon kabının geometrisi,

6. Kimyasal kinetik faktörler; aktivasyon enerjisi, reaktanların konsantrasyonu vb.

7. Sıcaklık ve basınç

Bu faktörlerden bir kaçını tamamen bağımsız değildir ve birbirini etkileyebilir. Toplam hız eşitliğinde bu faktörlerin hesaba katılması gerekmektedir. Bununla beraber, spesifik heterojen bir sistemin kendine has özelliği nedeniyle, eşitliklerin yapısı ve tasarım prosedürleri akışkan-akışkan ve akışkan-katı sistemlerinin arasında oldukça farklıdır. Yine de her iki sistemdeki değişik proses adımları için bir araya getirilen hız eşitlikleri birbirine denk formlarda ifade edilmelidir. Böylelikle kütle aktarım hızı, kütleli akıya (birim alan ve birim zaman başına kütle) göre ifade edildiğinde, kimyasal reaksiyon hızında birim hacim başı yerine birim alana dayandırılmalıdır (Uygun Salt, 2000).

5. KATALİZÖRLERİN HAZIRLANMASINA İLİŞKİN ÇALIŞMALAR

Katalizörler kimya endüstrisi için çok önemli maddelerdir. Bu yüzden bu konuda yapılmış pek çok çalışma mevcuttur. Bu bölümde katalizörlere ait yapılan bazı çalışmalar özetlenmiştir.

Golubkova ve ark., (2003), tarafından yapılan bu çalışmada, mekanik alaşımlama ile hazırlanan Co-Al alaşımından (%50-70 oranlarında değişen Al) alüminyumun alaşımdan uzaklaştırılarak çözelti içerisine alınması gerçekleştirilmiş, sonrasında elde edilen katalizörün XRD ve TEM analizlerinde yapısı incelenmiştir. Yoğun mekanik alaşımlama ile elde edilen nanokompozit materyaller, amorf yapıya sahip Co_2Al_5 ve CoAl fazının nano kristal partiküllerini içermektedir. Co_2Al_5 amorf fazının ekstrakte edilmesi sonucunda elde edilen amorf kobalt fazı alümina ve hidroksit fazlarından oluşan bir karışımı da bünyesinde bulundurur. Nano kompozit amorf faz Co_2Al_5 ve CoAl nanokompozit amorf kobalt fazına dönüşmektedir.

Alaşım; yüksek enerjili ve hareketli bir aktivatör içerisinde hazırlanmıştır. Hazırlanan bu alaşımdan Al atomları katı-sıvı ekstraksiyon yoluyla alınmıştır. Ekstraksiyon işlemi sırasında, 273 K sıcaklığında %20'lik KOH çözeltisi kullanılmıştır. Ekstraksiyon sırasında bu sıcaklık su banyosu ile 373 K'e çıkarılarak alüminyum gideriminin maksimum seviyede olması sağlanmıştır. Daha sonra XRD verilerinden ve manyetik ölçümlerden, mekanik aktivasyona karşı gelen dönüşüm oranları belirlenmiştir.

Yamauchi ve ark., (2000), tarafından yapılan çalışmada, mekanik alaşımlama veya hızlı soğutma ile farklı içeriklerde hazırlanan Al-Co-Cu üçlü alaşımından alüminyumun kimyasal ekstraksiyon yoluyla çözelti içerisine alınarak geriye yarı kararlı nanokristal bir Co-Cu alaşımının elde edilmesi amaçlanmıştır. Kimyasal ekstraksiyon işleminde hemen hemen bütün alüminyum alaşım içerisinden çözeltiye geçirilmiş ve alaşımın yapısından uzaklaştırılmıştır. Böylece aşırı doymuş yarı kararlı Co-Cu katı çözeltisinin ince partiküllerinin kristalografik yapısı ve kimyasal kompozisyonu başlangıç özelliklerinden farklı olarak biçimlendirilmiştir. Elde edilen partikül boyutlarının çoğunun 100 nm'nin altında olduğu tespit edilmiştir. Aşırı doymuş bu katı çözeltideki Co ve Cu fazları, ısıl işlem uygulandığında bozunmaya uğramıştır. Ekstraksiyona uğrayan örneklerin doymuşluk manyetizmasının değişimi, sıcaklığın artması ile azalmıştır. Minimum değere ulaştıktan sonra, bu doymuşluk tekrar artmaya başlayıp normal seviyesine ulaşmıştır. Bu değişim aşırı doymuş fazdan kobaltın çökmesinin bir sonucudur. Aynı zamanda DSC ile yapılan çalışmalarda gözlenen ekzotermik pikler kobaltın çökmesini

göstermiş bu da doygunluk manyetizmasının sıcaklıkla değişimine uygun diğer bir sonuç olarak kaydedilmiştir. Bu çökeltme ayrıca XRD ile yapılan çalışmalarla da doğrulanmıştır. Sonuç olarak kimyasal ekstraksiyon işleminin yeni, yarı kararlı materyaller elde etmek için uygun bir yol olduğuna karar verilmiştir.

Mellora ve ark., (1998), tarafından yapılan çalışmada, Raney-Cu katalizörü; Ağırlıkça %24.8 Cu, %25.2 Zn ve %48.3 Al içeren üçlü bir alaşımın, nitrik asit ve perklorik asit içerisinde katı-sıvı ekstraksiyon işlemine tabi tutulması sonucu hazırlanmıştır. Asit ekstraksiyon prosesi, asidin derişiklik özelliği ve toplam ekstraksiyon süresinin bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Asidik ve bazik ortamda yapılan ekstraksiyon işlemleri arasında benzerlikler gözlenmiştir. Ekstraksiyon işleminde ilk bir saat içerisinde alüminyumun ekstrakte olması, alaşımdaki bakır bileşeninden daha hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Ekstraksiyon işleminin 1 ve 3. saatleri arasında ise alüminyum, çözelti içerisinde iyice dağıldıktan sonra çökelmeye başlamıştır. Ekstrakte edilen ürün içerisindeki Raney katalizörü, asidik bir çözelti ile yapıldığında elementel bakır iken, aynı işlem kostik bir çözelti ile yapıldığında bunun yerini bakır oksit almıştır. Alaşımın partikül boyutu, çözücünün kuvveti, çözücü/metal oranı, nitrik asit ve perklorik asit ile ekstrakte edilmiş Raney-Cu'nun BET ile tespit edilen yüzey alanları gibi bir takım değişkenler; katalizörü hazırlama şekline karar verme aşamasında istatistiksel olarak kullanılmıştır. Bu değişkenler su-buhar dönüşümünde, ekstrakte edilen Raney-Cu katalizörünün aktivitesini ve kararlılığını etkilediği için seçilmiştir. Asitle yapılan ekstraksiyon işlemi sonrasında elde edilen katalizörün BET ile ölçülen yüzey alanının, kostik bir çözelti ile ekstraksiyon sonrası elde edilen katalizörün yüzey alanından 5 ile 38 kat daha az olduğu yapılan ölçümlerde ortaya çıkmıştır. Bunun yanı sıra asitle muamele sonrası elde edilen Raney-Cu katalizörünün aktivitesinin ve kararlılığının, kostik çözelti ile elde edilen katalizörden daha az olduğu çalışmada ortaya konmuştur. Yapılan çalışmalar sonucunda; su-gaz dönüşüm reaksiyonları için katalitik Raney-Cu katalizörünü asitli bir çözelti içerisinde hazırlarken, ekstraksiyon prosesinin kontrol edilebilirliğinin daha az olduğu ortaya konulmuştur.

Rahman ve Al-Saleh (1999), tarafından yapılan çalışmada, %50 Ag içeren Ag-Al alaşımının sabit sıcaklık ve alkali konsantrasyonlarında katı-sıvı ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Farklı tanecik boyutları için 283-313 K arasındaki sıcaklıklarda kinetik incelemeleri yapılmıştır. %50 Ag içeren alaşım 6.25 mmol cm^3 NaOH içeren çözelti içerisine atılarak katı-sıvı ekstraksiyon yöntemi 50, 95 ve $185 \mu\text{m}$ tanecik boyutlarında gerçekleştirilmiştir. 1000 ml alkali çözelti içerisinde 2 gram alaşım kullanılmıştır. Örneklerin az alınması ve reaksiyonunda

ekzotermik olmasına rağmen herhangi bir sıcaklık artışı deney sırasında gözlenmemiştir. Bu nedenden dolayı alkali konsantrasyonu değiştirilmemiştir. Bunların yanı sıra dış kütle transfer direncinin ortadan kalkması için partiküllerin askıda olması gerektiğinden ve bunu sağlamak içinde kritik bir karıştırma hızı belirlenmiştir. Optimum karıştırma hızı 1500 rpm olarak tespit edilmiştir. Deney parametreleri; alayım oranı, sıcaklık, alkali konsantrasyonu, partikül boyutu ve karıştırma hızı olarak belirlenmiştir.

6. MATERYAL VE YÖNTEM

6.1 Kullanılan Kimyasallar

- Potasyum Klorür
- %65'lik Nitrik asit çözeltisi
- Sodyum Hidroksit

Raney-Co tipi katalizörlerin katı-sıvı ekstraksiyon yöntemiyle hazırlanmasında kullanılan %36 Co içerikli Co-Al alaşımı TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi'nde hazırlanmıştır. Potasyum Klorür (Ürün kodu: 7447-40-7) Sigma Aldrich firmasından, %65'lik Nitrik asit çözeltisi (Ürün kodu: 0624904011) ve Sodyum Hidroksit (Ürün kodu: 0504101014) JT Baker firmasından sağlanmış olup çalışmalar süresince oda koşullarında saklanmıştır.

6.2 Kullanılan Cihazlar

Katı-sıvı ekstraksiyon deneyleri sırasında sabit sıcaklık koşullarında çalışmak için ısıtıcı-soğutucu, reaktör içerisindeki sıcaklığın her an ölçülebilmesi için dijital termometre ve reaktör içerisinde karışmayı sağlamak için mekanik karıştırıcı kullanılmıştır. Belirli zaman aralıklarında alınan numunelerin analizi ise Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği'nde bulunan atomik absorpsiyon spektrometresi (Perkin Elmer Analyst 200) ile yapılmıştır.

6.2.1 Isıtıcı-soğutucu

Raney-Co tipi katalizörlerin hazırlanmasında katı-sıvı reaksiyonlarının incelenmesinde, Polyscience firması tarafından üretilen ısıtıcı-soğutucu ile yapılmıştır. Deney sisteminin genel görünümü Şekil 6.1'de verilmiştir.



Şekil 6.1 Deney sisteminin genel görünümü

6.2.2 Atomik absorpsiyon spektrometresi

Kütlece %36 kobalt içeren Co-Al alaşımı ile yapılan deneyler sonucunda ekstraksiyon kinetiği atomik absorpsiyon spektrometresi (Perkin Elmer Analyst 200) ile incelenmiştir.

6.2.2.1 Atomik absorpsiyon spektrometresi hakkında genel bilgi

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, organik veya inorganik örneklerde eser elementlerin tayini için kullanılır. Bu amaç için kullanılan teknikler, atomik emisyon spektroskopisi, atomik floresans spektroskopisi ve atomik absorpsiyon spektroskopisi olmak üzere üç gruba ayrılır.

AAS tekniğinde analiz edilen numune, uygun bir alevle veya elektrotermal yolla atom buharına dönüştürülür ve bir oyuk katot lambası gibi çizgisel bir ışık kaynağından çıkan belirli dalga boylarındaki radyasyon, atom buharı tarafından absorplanır. Absorpsiyon sonrası bir monokromatörden geçirilen ışık, şiddeti zayıflamış olarak detektöre ulaşır. Böylece absorpsiyon ölçülerek madde konsantrasyonuna geçilir [1]. Atomik absorpsiyon spektrometresinin çalışma prensibinin şematik gösterimi Şekil 6.2’te verilmiştir.

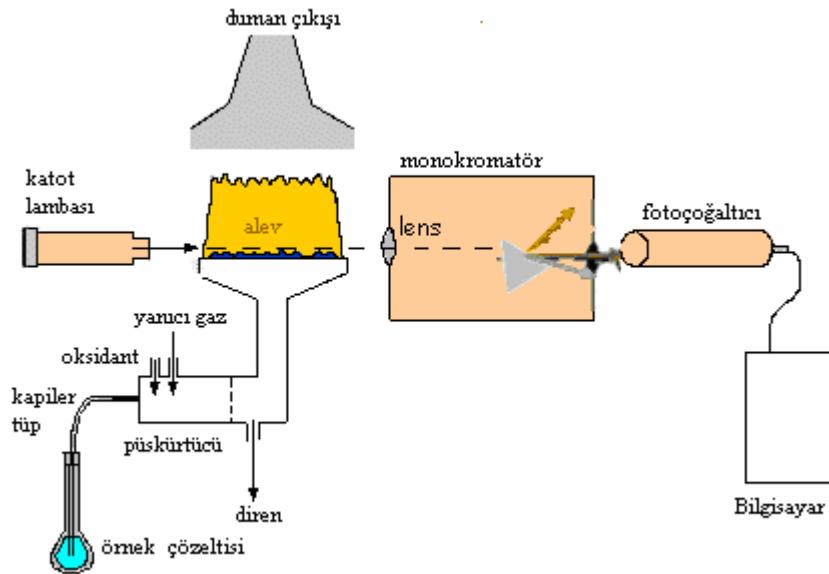
Ultraviyole ve görünür bölgedeki elektromanyetik ışınların, buhar haldeki atomlar tarafından absorplanmasını ele alan ve etkileşmeyi analitik amaçla kullanan atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS), bugün yetmişin üzerinde elementi ppb-ppm konsantrasyon aralığında kantitatif olarak tayin edebilmektedir. Atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminin bazı avantajları ve dezavantajları vardır:

Avantajları:

- Analitik sinyal şiddeti sıcaklık değişimine karşı daha az duyarlıdır.
- Keskin çizgi ışın kaynakları kullanıldığı için spektral seçicilik yüksektir ve çok kaliteli monokromatörlere gerek yoktur.
- Daha çok element kantitatif olarak tayin edilebilir.
- Spektral girişimler emisyon yöntemine göre daha azdır.
- Alev emisyonuna göre duyarlık, birçok element için daha yüksektir.

Dezavantajları:

- Hangi element tayin edilecekse onun için özel lamba kullanma zorunluluğu vardır. (çünkü AAS'de keskin çizgi kaynak kullanma zorunluluğu vardır.)
- Analitik bakımdan yararlanılacak olan çizgiler, daha çok UV bölgede yoğunlaşmıştır.
- AAS'de spektral girişimlerin fark edilmesi daha zordur.
- AAS'de ölçü eğrilerinin doğrusal olduğu konsantrasyon aralığı nispeten daha dardır.



Şekil 6.2 Atomik absorpsiyon spektrometresi çalışma prensibi [2]

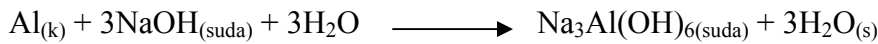
Raney-Co tipi katalizörlerin katı-sıvı ekstraksiyon yöntemiyle hazırlanması sırasında alınan ve hacmi bilinen örneklerdeki alüminyum miktarı atomik absorpsiyon spektrometresi yardımıyla belirlenmiştir. Co-Al alaşımının NaOH ile katı-sıvı ekstraksiyonu sırasındaki katalitik olmayan akışkan-katı reaksiyonun ilerlemesi izlenmiştir. Deneylede kullanılan Atomik absorpsiyon spektrometresinin genel görünümü Şekil 6.3'te verilmiştir.



Şekil 6.3 Atomik absorpsiyon spektrometresinin genel görünümü

6.3 Deneylelerin Yapılışı

Bu çalışmada Co-Al alaşımından alüminyumun derişik olarak hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki sodyum hidroksit çözeltisi ile katı-sıvı ekstraksiyonunun kinetiğı, çözeltideki alüminyum miktarının değışimi ile incelenmiş ve ekstraksiyon kinetiğine uygun model denklemi önerilmiştir. Co-Al alaşımındaki alüminyumun alkaliyle katı-sıvı ekstraksiyonu, aynı zamanda akışkan-katı katalitik olmayan reaksiyona da bir örnektir. Heterojen fazda, Co-Al alaşımı ve derişik sodyum hidroksit çözeltisi arasında bir akışkan-katı katalitik olmayan reaksiyonun gerçekleştiğı düşünölmektedir.



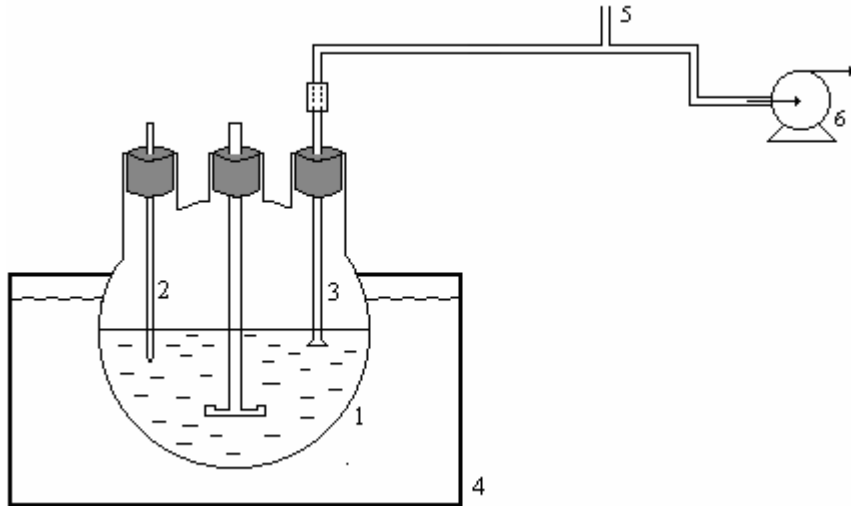
Sodyum hidroksit çözeltisi varlığında gerçekleşen bu reaksiyon ile alaşımdaki alüminyum, çözöndürölmüş ve geride aktif yapıda Raney-Co kalması sağlanmıştır.

Deneylede kullanılan Co-Al alaşımı TÜBİTAK MAM'da mümkün olan en hızlı şekilde

soğutma yapılarak hazırlanmış ve daha sonra mekanik öğütme ile daha küçük boyutlara parçalanmıştır. Elde edilen taneciklerin boyut dağılımına bakıldığında; taneciklerin boyutlarının 10 ile 100 μ m arasında değiştiği saptanmıştır. Bu parçacıklar arasında 10 ile 38 μ m aralığındaki taneciklerin daha fazla olduğu elek analizi sonucunda belirlenmiştir. Temin edilen alaşım ağırlıkça %36 Co ve %64 Al içermektedir.

Deneyler 10, 25 ve 40°C sıcaklıklarda, 2, 4 ve 6 M derişimine sahip sodyum hidroksit çözeltilerinde yapılmıştır. Bunlara ilaveten çözelti içerisinde katılan katı/sıvı reaktan oranı 2, 3, 4 g/L olacak şekilde üç farklı miktarda seçilmiştir. Co-Al alaşımının alkali çözeltide katı-sıvı ekstraksiyonuna yönelik olarak farklı tanecik boyutu ile yapılan ön çalışmalarda, tanecik boyutunun elde edilen model denklemine çok fazla bir etkisinin olmadığı gözlemlenmiş ve bunun sonucunda deneyler 10–38 μ m arasındaki tek bir tanecik boyutunda gerçekleştirilmiştir. Ancak yine de tanecik boyutunun katı-sıvı ekstraksiyon hızını nasıl etkilediğini görmek için tasarım dışı ek çalışmalar yapılmıştır.

Deney düzeneğinin şematik gösterimi Şekil 6.4'te gösterilmektedir. Alüminyumun, Co-Al alaşımından ekstraksiyonu, sabit sıcaklıktaki bir su banyosuna yerleştirilmiş 1000 mL kapasiteli üç boyunlu cam bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Sistem; su banyosu, reaktör, mekanik bir karıştırıcı, termometre ve sistemden numune alınması için bir mikrofiltre ve pompadan oluşturulmuştur.



Şekil 6.4 Deney düzeneği. 1-reaktör; 2- dijital termometre; 3-mikrofiltre; 4- soğutmalı su banyosu; 5- numune çıkışı; 6-vakum pompası

Tüm deneyler atmosfere açık koşullarda gerçekleştirilmiştir. Minimum karıştırma hızında (N_m) katı taneciklerin konsantrasyonu, reaktörün dip kısma yakın bölgesi hariç, reaktörün her noktasında hemen hemen aynıdır (Baldi ve ark., 1978). Ni-Al alaşımın alkali bir çözeltide katı-sıvı ekstraksiyonunun incelendiği bir çalışmada maksimum tanecik boyutu ($180 \mu\text{m}$) için 500 rpm üzerindeki karıştırma hızlarının ekstraksiyon hızına önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür (Choudhary ve Chaudhari 1983).

Bu çalışmanın doğrultusunda; deneylerde 1000 rpm karıştırma hızı kullanılarak alaşım taneciklerinin reaksiyon karışımında tamamen dağılması sağlanmıştır. Böylece dış kütle aktarımının katı-sıvı ekstraksiyon hızına etkisi ortadan kaldırılmıştır.

Soğutmalı su banyosuna yerleştirilen kesikli reaktöre öncelikle 500 mL hacminde sodyum hidroksit çözeltisi eklenmiştir. Su banyosu istenilen çalışma sıcaklığına ayarlanmış ve çözelti karıştırılmaya başlanmıştır. Çözeltinin sıcaklığı, etkisi incelenecek çalışma sıcaklığına ulaştığında, Co-Al alaşımından belirli bir miktar hızlı biçimde çözeltiye eklenmiştir. Reaksiyon ekzotermik olduğundan, katı-sıvı ekstraksiyon sırasında reaksiyon karışımının sıcaklığının artması engellenmelidir. Ekstraksiyonunun belli sürelerinde vakum uygulanarak reaktörden alınan filtre edilmiş örnekler, sırayla küçük numune kaplarında toplanmıştır. Hacmi bilinen örneklerdeki alüminyum miktarı, atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılarak saptanmıştır. Böylece katı-sıvı ekstraksiyonun, başka bir ifadeyle, akışkan-katı katalitik olmayan heterojen reaksiyonun ilerlemesi incelenmiştir.

Diğer değişken parametreler olan; sıcaklık, sodyum hidroksit konsantrasyonu ve katı/sıvı reaktan oranlarında bu prosedürler tekrarlanarak, sıcaklığın, sodyum hidroksit konsantrasyonunun ve katı/sıvı reaktan oranının katı-sıvı ekstraksiyona etkisi incelenmiştir. Deney süreleri 30 dakika olarak belirlenmiştir.

6.4 Hesaplamalar

6.4.1 Kinetik hesaplamalar

Kütlece %36 kobalt içeren Co-Al alaşımı ile yapılan deneylerde ekstraksiyon kinetiği atomik absorpsiyon spektrometresi ile incelenmiştir. Ekstraksiyon çalışması sırasında belirli zaman aralıklarında alınan 2 mL'lik numunelerin alüminyum tayinleri yapılmıştır. Alaşımların ekstraksiyonu sonrasında atomik absorpsiyon spektrometresi analizine hazırlanması için gerekli adımlar aşağıda anlatılmıştır.

1. Ağırlıkça %36 kobalt içeren Co-Al başlangıç alaşımı için yapılan deneysel tasarım planı çerçevesinde NaOH çözeltisinin fazlası kullanılarak değişik şartlar altında ekstrakte edilmiş ve yapıdan aluminyumun uzaklaştırılmasına çalışılmıştır.
2. Deneysel çalışma sırasında çözülden alınan numunelerin analizi ile alaşımda kalan aluminyum miktarları saptanmıştır.
3. Ekstraksiyon işlemine tabi tutulacak alaşım işlem öncesinde tartılmıştır. Bu sayede hacmi bilinen (2 ml) numunelerdeki olabilecek aluminyumun üst sınırları belirlenmiştir.
4. Alınan numuneler, hazırlanan 2N HNO₃ çözeltisi ile 10–100 ppm aluminyum ihtiva edecek şekilde seyreltilmiştir. Hazırlanan seyreltik çözeltilere KCl çözeltisi (250g KCl suda çözülür ve 1000 ml 'ye seyreltilir) ilave edilmiştir (100 ml'lik numune 2 ml KCl ilave edilerek hazırlanır), bu sayede aluminyumun iyonlaşması sağlanarak okuma kolaylaştırılmıştır.
5. Hazırlanan 2N HNO₃ çözeltisi aynı zamanda “blank” olarak kullanılır. Aluminyum tayini için gerekli olan standartlar (10, 30, 50, 80 ve 100 ppm) 1000mg/L Aluminyum ihtiva eden stok çözeltisinden (Sigma-Aldrich) blank ile seyreltilerek ve 2 ml KCl ilavesiyle 100 ml'lik balon jöjelerde hazırlanmıştır.
6. Blank ve standart çözeltileri ile cihazın kalibrasyonu yapıldıktan sonra, numuneler cihaza sırayla verilerek hacmi bilinen çözeltilerden aluminyum miktarı saptanmıştır.

6.4.2 Deneysel tasarım

Deneysel tasarım çalışmaları sırasında STATGRAPHICS programı kullanılmıştır. Deneysel tasarım; istatistik, verilerden sonuç çıkarma şeklinde tanımlanır. İstatistiksel çalışmalarda, nümerik ölçümlere dayalı yöntemler teorik olarak geliştirilir ve uygulanır. İstatistiksel yöntemler, gözlemlerden bilgi edinmek ve temsil eden sayılardan doğru anlamlar çıkarmak amacıyla, bir araya getirilen verilerin analizinde kullanılır. Bu yöntemler, ayrıca, araştırma amaçlı çalışmalarda deneylerin planlanması ve tasarlanmasında da uygulanır. Yapılan deneylerde zaman, para ve malzemenin minimum düzeyde kullanılması ve sonuçların minimum hata payı ile elde edilmesi önem taşıdığından, çalışmalarda istatistik yöntemlere sıklıkla başvurulmaktadır (Karaca, 2000; Açıklın, 2003).

İstatistikte ilk ve en önemli adım deneylerin tasarlanmasıdır. Deneysel tasarımda, etkili olacağı düşünülen faktörler belirli bir plân çerçevesinde değiştirilerek, bir proses hakkında pek çok bilgi edinilebilir. Ayrıca, bu faktörlerin etkisine göre, proseste yapılması gereken

değişikliklerin nasıl yapılacağı araştırılır (Hogg ve Ledolter, 1989).

Deneysel tasarımda, deneyin sonucunu etkileyen ve birbirlerinden bağımsız olarak değiştirilebilen değişkenlere *faktör (bağımsız değişken)* denir. Sıcaklık gibi metrik ölçekli faktörler kantitatif faktör, farklı tür ve sınıflandırmaları belirten faktörler ise kalitatif faktör olarak adlandırılmaktadır (Lundstedt ve ark., 1998; Kuehl, 2000).

Deneysel tasarım, herhangi bir model yaklaşımı için parametrelerin belirlenmesine; aynı zamanda, gereken tüm parametreler için kestirimler yapılmasına, mümkün olduğunca az deney yapılmasına ve modelin uygunluğunun test edilmesine izin verir. Deneysel tasarımların başlangıç noktası, daha sonraki çalışmalara temel oluşturacak verilerin önceki gözlemlerden sağlanmasıdır (Cochran ve Cox, 1957; Morgan, 1991).

Kemphorne (1952)'a göre, istatistiksel olarak tasarlanmış bir deneysel çalışma genel olarak,

- Problemin tanımı veya ifadesi,
- Hipotezlerin formülasyonu,
- Deneysel teknik ve tasarımların belirlenmesi,
- Deneylerin yapılması için yeterli bilgi ve referansların sağlanması,
- Bütün yöntemler için gereken şartlar ve istatistiksel yöntemlerden hareketle deneysel planın hazırlanması,
- Deneylerin yapılması,
- Deneysel sonuçlara istatistiksel tekniklerin uygulanması,
- Elde edilen sonuçların değerlendirilmesinde herhangi bir niceliğin temel alınması,
- Benzer veya aynı problemlerin incelenmesi ve tüm sonuçların toplu olarak değerlendirilmesi.

gibi adımlardan oluşur. İstatistiksel olarak tasarlanmış deneyler, laboratuvar ve zaman açısından karşılaştırıldığında, yaklaşık 10 misli kazanç sağlar (Hogg ve Ledolter, 1989).

6.4.2.1 Deneysel tasarım yöntemleri

Deneysel tasarım yöntemleri, çok sayıda olmalarına rağmen, temel olarak üç grup altında toplanabilirler:

- Faktöryel tasarım
- Kısmi faktöryel tasarım
- Merkezi bileşik tasarım

i.Faktöriyel tasarım

Faktöryel tasarımda tüm deneysel faktörlerin ve etkileşimlerin cevap üzerindeki etkileri incelenir. Faktörlerin seviyeleri “-”, “+”, ve “0” olmak üzere üç şekilde belirtilir. “-” işareti en düşük seviyeyi, “+” işareti en yüksek seviyeyi ve “0” ise orta seviyeyi (merkez) belirtmektedir. “0” seviyesinde yapılan deneyler merkez deneyleri olarak adlandırılır; çalışma aralığının merkezindeki lineer olmayan ilişkilerin belirlenememe riski merkez deneylerin tekrarlanması ile minimuma indirgenir (Lundstedt ve ark., 1998).

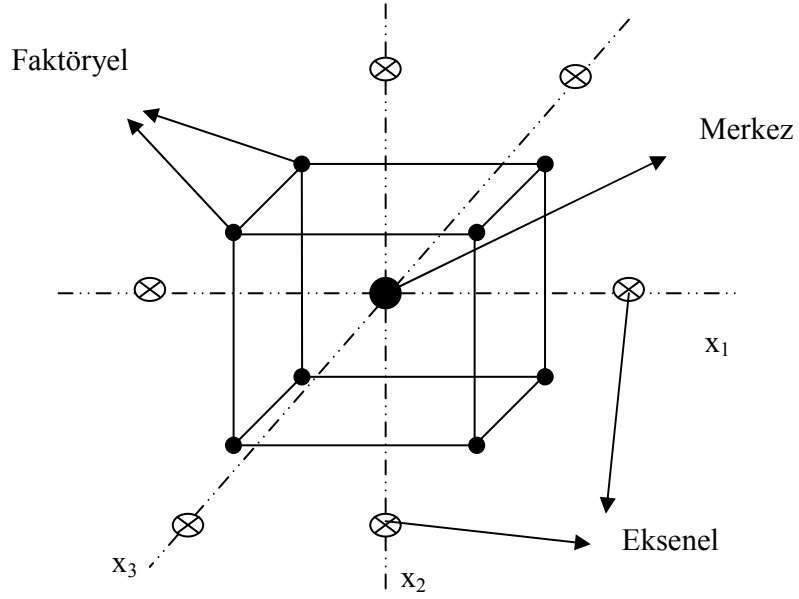
ii.Kısmi faktöriyel tasarım

2k faktöriyel tasarımlar etkileşimlerin ve cevap üzerinde hangi faktörlerin önemli etkiye sahip olduğunu belirlemede yararlı tasarımlardır; fakat faktör sayısı arttıkça, deney sayısı geometrik olarak artmaktadır. Kısmi faktöryel tasarım faktöryel tasarımın yarısı, çeyreği ya da daha küçük fraksiyonudur. Başlıca kullanım sebepleri şunlardır:

- Yapılması gereken deneylerde karşılaşılan kaynak yetersizliği,
- Sadece ana etkiler ve düşük seviyeli etkileşimler ile ilgili bilgi gereksinimi,
- Birçok faktörün incelenme gereksinimi,
- Az sayıda etkinin belirlenmesine dair bir varsayımın yapılması.

iii.Merkezi bileşik tasarım

Merkezi bileşik tasarım, Box ve Wilson tarafından 3k faktöryel tasarımlara alternatif olarak önerilen ve daha az deney gerektiren, yüzey cevap denkliklerinin oluşturulmasında kullanılan tasarımdır (Kuehl, 2000). Bu tasarımlar, faktöryel ya da kısmi faktöryel tasarıma ek olarak merkezi ve aksel noktalarda yapılan deneyleri kapsar (Lundstedt ve ark., 1998). Faktöryel noktalar ara seviyedeki, merkezi noktalar orta seviyedeki, aksel noktalar ise bir faktör için en yüksek ve en düşük seviyedeki değerlerdir. Şekil 6.5’de üç faktörlü (x_1, x_2, x_3) merkezi birleşik tasarım için temsili şekil gösterilmektedir.



Şekil 6.5 Üç faktörlü merkezi bileşik tasarım (Açıkalın, 2003)

Merkezi bileşik tasarımda, iki seviyeli tam faktöryel tasarımlar ele alındığından, k faktör sayısı ve n_1 merkez noktada tekrarlanan deney sayısı olmak üzere, $2^k + 2k + n_1$ deney gerektirmektedir. Örneğin, tek merkez deneyi içeren 2, 3 ve 4 faktörlü merkezi bileşik tasarım için, sırasıyla 9, 15 ve 25 deney gerekmektedir (Cochran ve Cox, 1957).

İki veya daha fazla faktörün cevap yüzeyi üzerindeki etkilerini aynı zamanda araştırabilen merkezi bileşik tasarımlar, dönebilirlik özelliğine sahiptirler. Dönebilirlik özelliği sayesinde standart hata, merkezi noktadan eşit uzaklıklarda, aynı olmaktadır (Cochran ve Cox, 1957; Kuehl, 2000).

6.4.3 Cevap yüzeylerine yaklaşım

Fiziksel, kimyasal ya da biyolojik sistemler incelenirken, bir ürünün verimi ya da verim %'si, saflığı, viskozitesi gibi bir Y cevabının beklenen ortalama değeri, sıcaklık (ε_1), basınç (ε_2), zaman (ε_3), konsantrasyon (ε_4) gibi k nicel değişken ile ilişkilendirilen ve cevap yüzeyi olarak tanımlanan, $E(y) = f(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_4, \dots, \varepsilon_k)$ şeklinde fonksiyonel bağıntılarla açıklanır. Bu faktörlerin gerçek nümerik ölçümleri yapılırken bunların kodlanmasıyla işlem kolaylaştırılır. Merkez noktalar temel alınarak, belirli aralıkta gerçekleştirilecek denemeler için, kodlama işlemi aşağıdaki gibi yapılır (Box ve Draper, 1987; Cochran ve Cox, 1957; Morgan, 1991);

$$x_i = \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_{i0}}{s_i} \quad (6.1)$$

Burada,

x_i : parametrenin kodlanmış değeri

ε_i : parametre için çalışma aralığındaki değer

ε_{i0} : parametre için merkez nokta değeri

s_i : parametrenin çalışma aralığının seviyelere eşit olarak bölünmesi sonucunda iki değer arasındaki fark

olarak tanımlanmıştır.

Sıcaklık, basınç, zaman gibi nicel değişken olan faktörlerin seviyelerinin fonksiyonu (Y cevap yüzeyi) polinomal ifadelere kolaylıkla oturtulabilir. Herhangi bir n gözlemi için cevap yüzeyi aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$Y_n = \phi(x_{1n}, x_{2n}, \dots, x_{kn}) + \varepsilon_n \quad (6.2)$$

Burada;

n gözlem sayısı,

x_{in} i. faktörün n. gözlemi

ϕ Cevap yüzeyi fonksiyonu

ε_n n gözlemindeki deneysel hatadır.

ϕ , cevap yüzeyi fonksiyonunun matematiksel yapısı bilinmiyorsa, deneysel bölge içinde polinom modelleri denenerek istenen şekilde yaklaşımlar sağlanabilir (Karaca, 2000). Örneğin, iki faktörlü bir cevap yüzeyi eşitliği, ikinci dereceden bir polinom ile aşağıdaki gibi verilmektedir (Lundstedt ve ark., 1998):

$$y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_{11}x_1^2 + \beta_{22}x_2^2 + \beta_{12}x_1x_2 + \varepsilon \quad (6.3)$$

Burada, y cevabı, x_1 ve x_2 faktörleri, β_0 , β_1 , β_2 , β_{11} , β_{22} ve β_{12} bilinmeyen katsayıları ve ε artanı belirtmektedir. Bilinmeyen katsayıların belirlenmesi regresyon analizi ile yapılmaktadır. Merkezi bileşik tasarımıyla ikinci dereceden cevap yüzeyi eşitliği elde edilebilmesi için, her bir faktörün en az üç farklı seviyesi kullanılmalıdır (Açıkalin, 2003).

6.4.4 Regresyon analizi

İstatistiksel analiz, özellikle regresyon analizi, araştırma alanı ne olursa olsun hemen her araştırmacı tarafından kullanılan bir araçtır. Regresyon analizleri, elde edilen verilerin olaylara katılım şeklini araştırma yöntemi olarak tanımlanmıştır. Araştırmacı önce regresyon denkleminde ulaşmaya çalışır, sonra bu denklemi çeşitli yönlerden incelemeye tabi tutar.

Deneysel verilerin yorumlanması amacıyla geliştirilen modellere, riskler yok edilerek matematiksel yaklaşımlar yapılır. Nicel ya da nitel deneysel sonuçların ortaya çıkmasında birçok etkenler rol oynar. Herhangi bir bağımlı değişken (y), pek çok bağımsız değişkenlerin (x) fonksiyonu olarak $y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ şeklinde ifade edilebilir. Değişkenler arasında bir ilişkinin olduğu tahmin edildiğinde, bu ilişkiyi en iyi biçimde ifade edebilen matematiksel denklemler kurulabilir. Bu matematiksel denklemler iki değişkenli doğrusal bir denklem olabileceği gibi, iki ya da daha çok sayıda değişken içeren polinomal fonksiyonlar şeklinde de olabilir. İlişkinin matematiksel bir fonksiyonla ifade edilmesi, değişkenlerin bağımlı veya bağımsız değişkenler olarak kabul edilmesi ile mümkündür. Sonuç niteliğinde olan değişken bağımlı değişken, bağımlı değişkendeki değişikliklerin sebeplerini saptamak için ilişki kurulan değişken ise bağımsız değişken olarak kabul edilir (Miller ve Fellows, 1985; Siegel, 1988). Bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiler araştırılırken, öncelikle bu ilişkinin gerçekten var olup olmadığı, daha sonra biçimi ve gücü değerlendirilir.

Regresyon analizinde, bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi ifade eden; bu ilişkinin gücünü ve biçimini gösteren bir denklem sistemi oluşturulur. Ancak regresyon analizi, ilişkinin kuvveti ve derecesi hakkında kesin bir bilgi sağlayamamaktadır (Miller ve Fellows, 1985). Örneğin, m tane faktör için n tane deney yapıldığı kabul edilirse, elde edilen gözlemler, y_1, y_2, \dots, y_n olmak üzere;

$$\begin{aligned}
 y_1 &= \beta_1 x_{11} + \beta_2 x_{21} \dots \beta_m x_{m1} + \varepsilon_1 \\
 y_2 &= \beta_1 x_{12} + \beta_2 x_{22} \dots \beta_m x_{m2} + \varepsilon_2 \\
 &\vdots \\
 y_n &= \beta_1 x_{1n} + \beta_2 x_{2n} \dots \beta_m x_{mn} + \varepsilon_n
 \end{aligned} \tag{6.4}$$

şeklinde ifade edilebilir. Bu denklemler matris halinde yazılırsa,

$$y = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix}_{n \times 1} \quad x = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{21} & \cdots & x_{m1} \\ x_{12} & x_{22} & \cdots & x_{m2} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ x_{1n} & x_{2n} & \cdots & x_{mn} \end{bmatrix}_{n \times m} \quad \beta = \begin{bmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \vdots \\ \beta_m \end{bmatrix}_{m \times 1} \quad \varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \vdots \\ \varepsilon_n \end{bmatrix}_{n \times 1} \quad (6.5)$$

elde edilir. Bu matrislerden hareketle model denklemin katsayıları,

$$\beta = (x' \cdot x)^{-1} \cdot x' \cdot y \quad (6.6)$$

şeklinde bir ifadeden elde edilir (Miller ve Fellows, 1985; Box ve Draper, 1987; Morgan, 1991).

Burada,

x = Kodlanmış katsayılar matrisi,

x' = x matrisinin transpozesi.

6.4.5 Model denklemin kontrolü

Elde edilen regresyon model denkleminin ne kadar uygun olduğunu anlamak için, aşağıda açıklanan bazı analizlerin uygulanması gereklidir (Cochran ve Cox, 1957; Box vd., 1978; Miller ve Fellows, 1985; Hogg ve Ledolter, 1989).

6.4.5.1 Kalanların toplamı

Kalanların toplamı, deneylerde gözlenen değer y_j ile model denkleminde elde edilen \hat{y}_j değerleri arasındaki farkların toplamıdır ve sıfır olması gerekir. Matematiksel ifadesi aşağıdaki gibidir:

$$\sum e_j = \sum (y_j - \hat{y}_j) = 0 \quad (6.7)$$

6.4.5.2 Korelasyon katsayısı

Korelasyon katsayısı, değişkenlerin yönü ve etkileşimlerin nasıl olduğu hakkında bilgi verir. Değişkenler arasında etkileşimin olup olmadığı, varsa etkileşimin kuvvetli olup olmadığı gözlenebilir. Diğer yandan; korelasyon katsayısıyla sebep-sonuç ilişkisi saptanamaz. Korelasyon katsayısı (R), modelden elde edilen değerlerin (\hat{y}_j) ve deneysel değerlerin (y_j), deneysel sonuçların ortalama değerinden (\bar{y}) uzaklaşma derecesini verir ve aşağıdaki ifadeden bulunur.

$$R^2 = \frac{\sum (\hat{y}_j - \bar{y})^2}{\sum (y_j - \bar{y})^2} \quad (6.8)$$

R değeri +1 ile -1 arasında değişmektedir. R 'nin +1 olması değişkenler arasında pozitif tam doğrusal ilişkinin varlığını ortaya koyar; -1 olması durumunda ise negatif tam doğrusal ilişki söz konusudur. R 'nin sifıra yaklaşması doğrusal bir ilişkinin olmadığını gösterir (Açıkalın, 2003). Korelasyon katsayısı, özellikle çok parametrelili ve çok seviyeli modeller için her zaman istenilen hassasiyeti veremeyebilir (Karaca, 2000).

6.4.5.3 Varyans (ANOVA) analizi

Varyans analizi özellikle çok parametrelili ve çok seviyeli modellerde kullanılan bir analizdir ve deney sonuçlarının tamamının toplu olarak yorumlanmasını sağlar. İlk olarak Sir Ronald A. Fisher tarafından önerilen ve kısaca ANOVA analizi olarak da bilinen varyans analizi, istatistiksel tekniklerin genel toplamıdır; nicel ölçümleri kapsayan deneysel verilerin analizi ve elde edilen model hakkında karar vermek için geliştirilmiş bir tekniktir (Karaca, 2000; Kuehl, 2000).

Varyans analizlerinden elde edilen önem seviyesi (anlamlılık düzeyi), testler sonucunda verilen kararın doğruluğunun ne kadar olasılıkla güvenli olduğunu belirler. Genellikle α ile gösterilen bu ihtimal, çoğu zaman örneklerin alınmasından önce tayin edilir. Böylece, elde edilen sonuçların yapılan seçimden etkilenmemesi sağlanmış olur. Uygulamada daha çok 0.05 ve 0.01 önem seviyeleri kullanılır. Bir hipotez testinde örneğin 0.05 (veya %5) önem seviyesi esas alındığında, hipotezin kabul edilebileceği halde reddedilme olasılığı yüzde 5 civarındadır. Yani test sonunda verilen kararın doğruluğu % 95 güvenli bulunabilir. Bu halde hipotezi %5 önem seviyesinde reddedildiğinden bahsedilir. Bunun anlamı, hata yapma olasılığının %5 olduğudur.

Varyans analizinde, kurulan modele ait keyfi bir anlamlılık düzeyi seçilir ve anlamlılık düzeylerine göre hazırlanmış F çizelgelerinde serbestlik derecelerinin kesişim noktasında bulunan F oranı değerleri ile kıyaslanır. F oranı, ANOVA çizelgesinde model varyansının hata varyansına oranını ifade eder. Modelin geçerli olabilmesi için $F_{\text{hesaplanan}} > F_{\text{çizelge}}$ şartını sağlaması gerekir. $F_{\text{hesaplanan}} < F_{\text{çizelge}}$ ise anlamlılık düzeyi değiştirilir veya model denklemindeki bazı parametrelerin çıkarılmasıyla, $F_{\text{hesaplanan}}$ 'ın değeri arttırılabilir. Ancak, $F_{\text{hesaplanan}} > F_{\text{çizelge}}$ şartı hala sağlanamıyorsa, model denklemini değiştirilir (Ek1).

6.4.6 Model denkleminin yorumlanması

İki değişkenli ikinci dereceden bir model denklemini, katsayı değerlerine bağlı olarak, aşağıdaki gibi verilir:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{12} x_1 x_2 \quad (6.9)$$

Model denkleminde, cevap yüzeyi üzerinde kritik noktadan herhangi bir yönde uzaklaşmanın artış ya da azalış şeklindeki etkisi araştırılır. Bunun için yukarıdaki ifadenin türevi alınarak 0'a eşitlenir:

$$\begin{aligned} \frac{\partial Y}{\partial x_1} &= \beta_1 + 2\beta_{11} x_1 + \beta_{12} x_2 = 0 \\ \frac{\partial Y}{\partial x_2} &= \beta_2 + 2\beta_{22} x_2 + \beta_{12} x_1 = 0 \end{aligned} \quad (6.10)$$

Yüzeyin dönüm noktasındaki doğasına karar vermek için, ikinci dereceden türevler araştırılır:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 Y}{\partial x_1^2} &= 2\beta_{11} \\ \frac{\partial^2 Y}{\partial x_1 \partial x_2} &= \beta_{12} \\ \frac{\partial^2 Y}{\partial x_2^2} &= 2\beta_{22} \end{aligned} \quad (6.11)$$

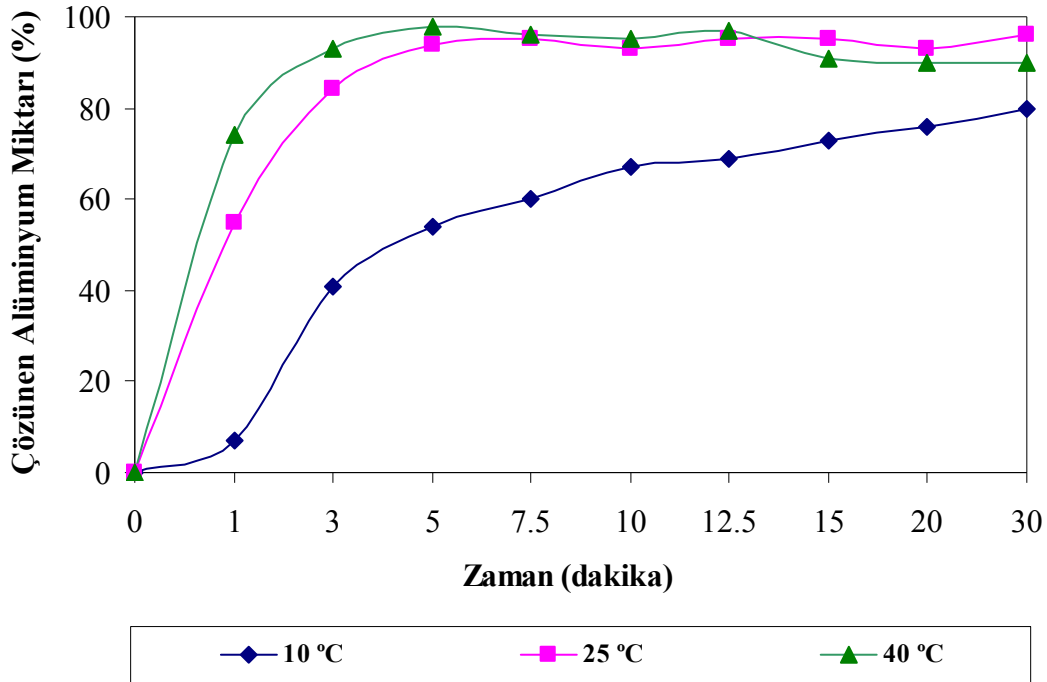
Bir fonksiyonun iki çözüümü olduğunda; her ikisi de negatif değerli ise bir maksimum noktasına, her ikisi pozitif değerli ise bir minimum noktasına, biri pozitif diğeri negatif değerli ise semer noktasına sahip olduğu bilgisi temelinde, model denkleminin optimum noktası aranır (Karaca, 2000).

7. ARAŞTIRMA BULGULARI

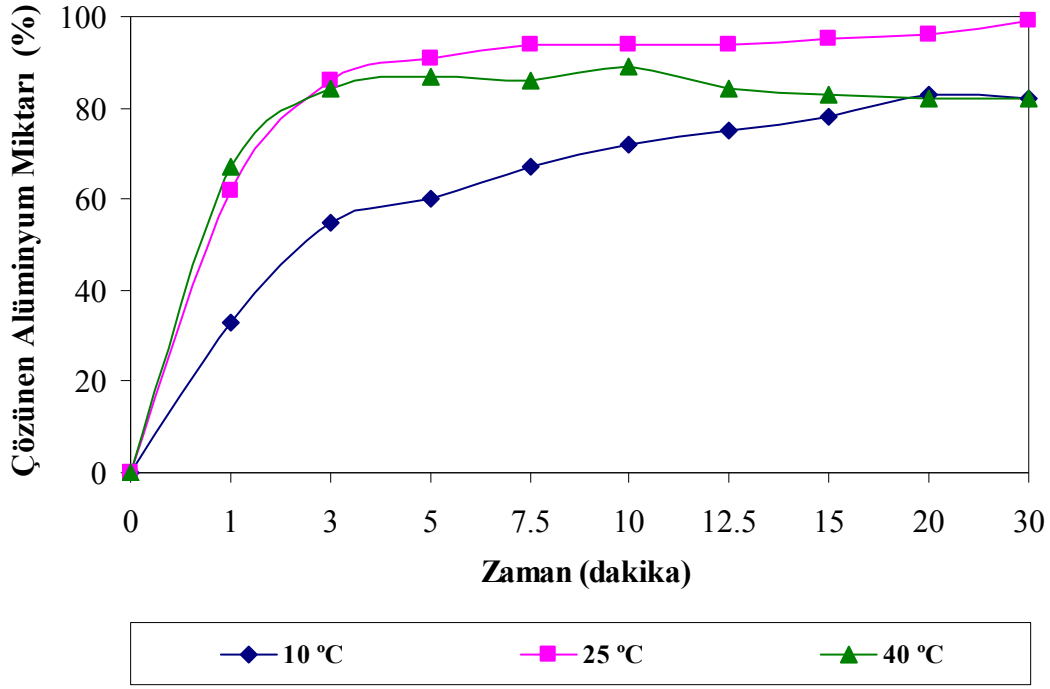
7.1 Deneysel Veriler ve Deneysel Verilerin Değerlendirilmesi

7.1.1 Sıcaklığın katı-sıvı ekstraksiyon hızına etkisi

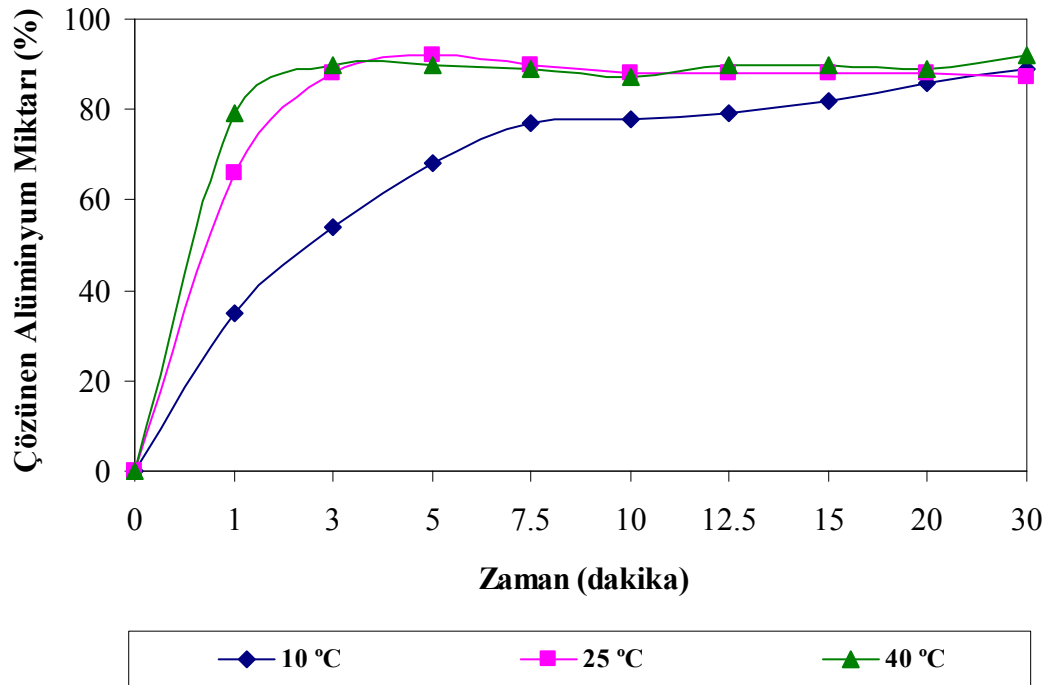
Bu çalışmada; sıcaklığın katı-sıvı ekstraksiyonu üzerindeki etkisini incelemek için üç farklı sıcaklık, 10, 25 ve 40°C uygulanmıştır. Deneysel sırasında 3 g/L oranında ortama eklenen Al-Co alaşımı, farklı konsantrasyonlardaki NaOH çözeltilerinde katı-sıvı ekstraksiyona tabi tutulmuştur. 3 g/L Co-Al alaşımı için farklı sıcaklıklarda elde edilen sonuçlar Şekil 7.1-7.3'te sırası ile verilmiştir.



Şekil 7.1 Farklı sıcaklıklarda Co-Al alaşımının katı-sıvı ekstraksiyonu sonucunda Al miktarının zamanla değişimi (NaOH= 2M, katı/sıvı reaktan oranı= 3g/L, tanecik boyutu= 10-38µm)



Şekil 7.2 Farklı sıcaklıklarda Co-Al alaşımının katı-sıvı ekstraksiyonu sonucunda Al miktarının zamanla değişimi (NaOH= 4M, katı/sıvı reaktan oranı= 3g/L, tanecik boyutu=10–38 μ m)



Şekil 7.3 Farklı sıcaklıklarda Co-Al alaşımının katı-sıvı ekstraksiyonu sonucunda Al miktarının zamanla değişimi (NaOH= 6M, katı/sıvı reaktan oranı= 3g/L, tanecik boyutu=10–38 μ m)

Sıcaklığın katı-sıvı ekstraksiyon hızına etkisi değişik şartlarda gerçekleştirilen 3 farklı deney serilerinde ayrı görülmektedir. Bu üç grafikte görülen ortak nokta; yüksek sıcaklıklarda NaOH konsantrasyonu veya katı/sıvı reaktan oranına bağlı olmaksızın çözünme, ilk dakikalarda daha hızlı gerçekleşirken sonraki zaman diliminde ise daha yavaş bir şekilde devam etmektedir.

Yüksek sıcaklıklarda çözünme hızlı gerçekleşmesine karşın belirli bir noktadan sonra yavaşlamakta hatta bazen azalan bir eğim göstermektedir. Bundan farklı olarak; düşük sıcaklıkta çözünme daha yavaş gerçekleşmesine karşın, çözünme süreci reaksiyon süresinin sonuna kadar artan bir eğimle devam etmektedir (Şekil 7.1-7.3).

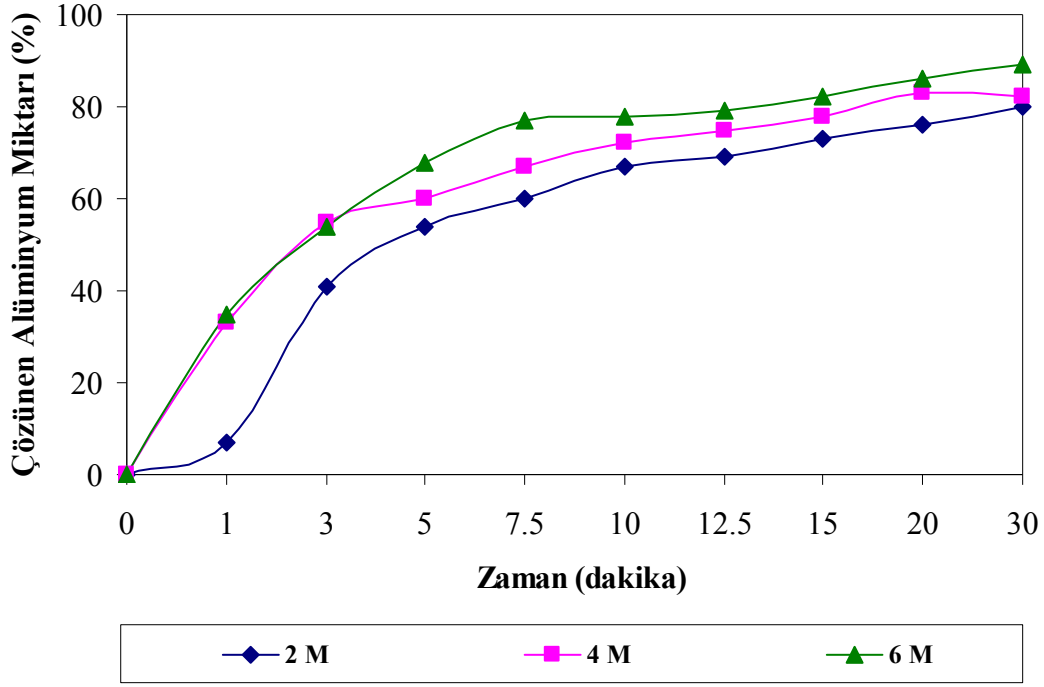
Şekil 7.2 incelendiğinde; 25°C sıcaklıkta gerçekleştirilen merkez nokta deneyinde reaksiyonun başlangıcından reaksiyon süresinin sonuna kadar çözünme artan bir hızla devam etmektedir. Ancak eğimden çözünmenin %90'lık kısmının ilk beş dakika içerisinde tamamlandığı anlaşılmaktadır. 40°C'de yapılan çalışmada ise çözünme ilk beş dakikada 25°C ile aynı oranda gerçekleşirken sonraki dakikalarda durağan ve hafif azalan bir şekilde çözünmenin devam ettiği gözlenebilmektedir. 10°C'de ise; başlangıçtaki çözünme oranı diğer iki sıcaklığa oranla daha az gerçekleşirken deney süresinin sonuna kadar artan bir eğim görülmektedir.

Şekil 7.3'te; ilk dakikalardaki çözünme oranlarının yüksek sıcaklıklarda daha fazla olduğu gözlenmektedir. Deney süresinin sonunda ise çözünme oranı her üç deney için yaklaşık olarak aynıdır.

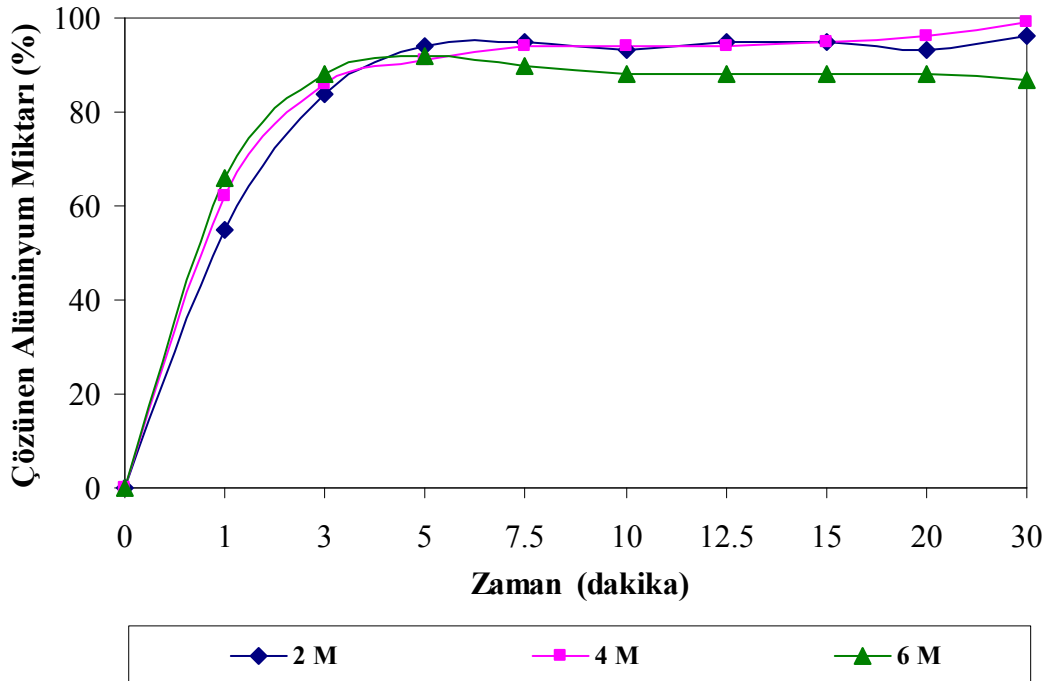
Sonuç olarak; sıcaklığın katı- sıvı ekstraksiyon hızına pozitif etkisi özellikle reaksiyonun ilk dakikalarında açık bir şekilde gözlenmektedir. Deneysel tasarım çalışmaları da bu sonucu destekler niteliktedir.

7.1.2 NaOH konsantrasyonunun katı-sıvı ekstraksiyon hızına etkisi

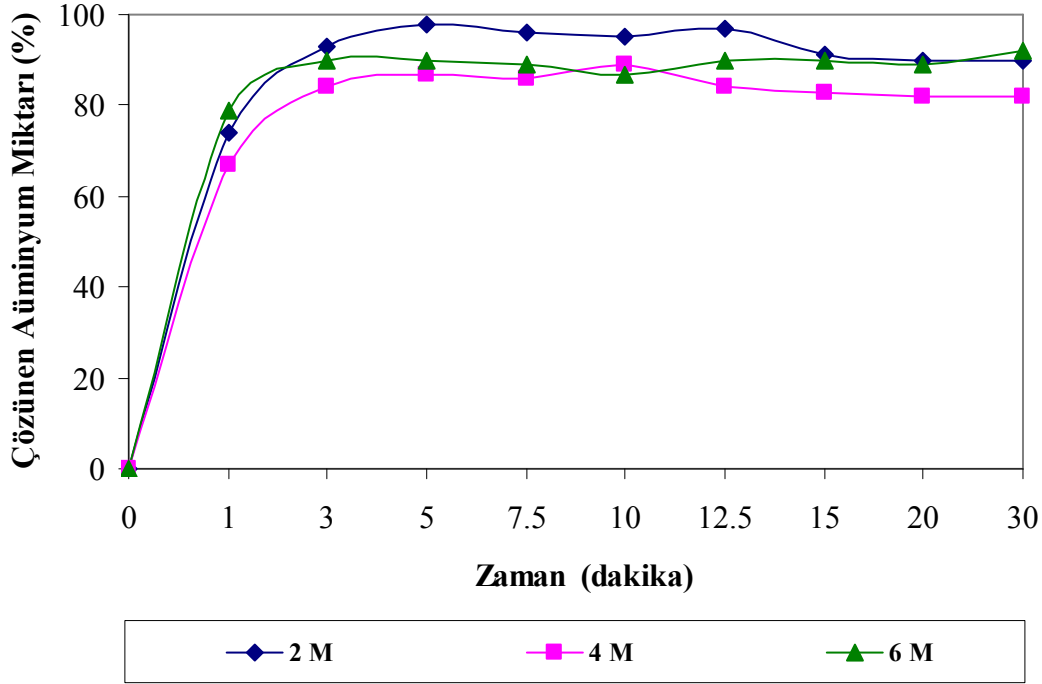
Bu çalışmada; NaOH konsantrasyonunun katı-sıvı ekstraksiyonu üzerindeki etkisini incelemek için, 2, 4 ve 6M olmak üzere üç farklı molar derişimde çalışılmıştır. Deneyler sırasında 3 g/L Al-Co alaşımı, farklı konsantrasyonlardaki NaOH çözeltilerinde katı-sıvı ekstraksiyona tabi tutulmuştur. 3 g/L Co-Al alaşımı için farklı sıcaklıklarda elde edilen sonuçlar Şekil 7.4-7.6'da sırası ile verilmiştir.



Şekil 7.4 Farklı NaOH derişimlerinde Co-Al alaşımının katı-sıvı ekstraksiyonu sonucunda Al miktarının zamanla değişimi
(Katı/sıvı reaktan oranı= 3g/L, sıcaklık= 10°C, tanecik boyutu= 10-38µm)



Şekil 7.5 Farklı NaOH derişimlerinde Co-Al alaşımının katı-sıvı ekstraksiyonu sonucunda Al miktarının zamanla değişimi
(Katı/sıvı reaktan oranı= 3g/L, sıcaklık=25°C, tanecik boyutu= 10-38µm)



Şekil 7.6 Farklı NaOH derişimlerinde Co-Al alaşımının katı-sıvı ekstraksiyonu sonucunda Al miktarının zamanla değişimi
(Katı/sıvı reaktan oranı= 3g/L, sıcaklık= 40°C, tanecik boyutu= 10-38µm)

NaOH konsantrasyonunun katı-sıvı ekstraksiyon hızına etkisi üç farklı sıcaklık koşullarında gerçekleştirilen çalışmalarda ayrı ayrı görülmektedir. Şekil 7.4-7.6'da görülebildiği gibi; yüksek NaOH konsantrasyonlarında çözünme, ilk dakikalarda daha hızlı gerçekleşirken reaksiyonun sonraki zaman diliminde yavaş bir şekilde devam etmektedir.

Şekil 7.4'te 10°C'de gerçekleştirilen çalışmalarda NaOH konsantrasyonunun çözünmüş alüminyum miktarına etkisinin pozitif olduğu anlaşılmaktadır. NaOH molaritesinin artması bu sıcaklıkta çözünürlüğün de artmasına sebep olmaktadır. Başlangıçtaki çözünme oranı yüksek molariteye sahip çözeltilerdeki kadar fazla olmasada çözünme; reaksiyon sonuna kadar artarak devam etmektedir.

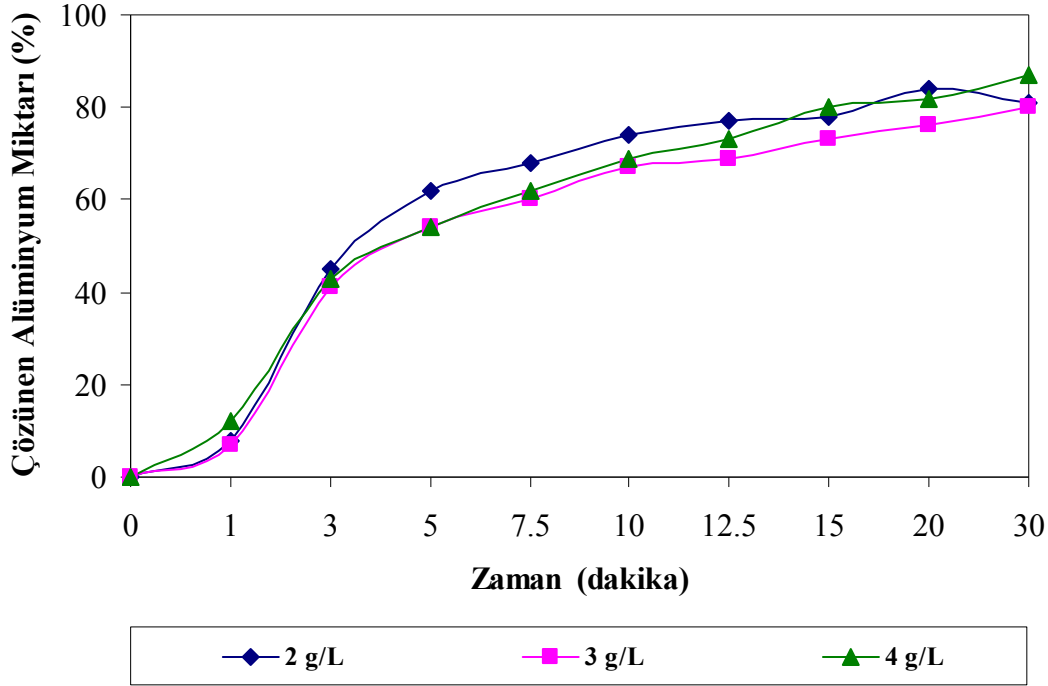
25°C ve 40°C'de ise; molarite ile çözünmüş alüminyum miktarının ters orantılı olarak değiştiği görülmektedir. Özellikle 40°C'de bu etki daha belirgin bir şekilde ortaya çıkmaktadır (Şekil 7.6).

Sonuç olarak; NaOH konsantrasyonu düşük sıcaklıklarda pozitif etki gösterirken, yüksek sıcaklıklarda ise tersi bir durum gözlenmektedir. Bu iki kademeli durum için; deneysel tasarım kısmında gerçekleştirilen ANOVA analizi sonuçlarında NaOH konsantrasyonunun

çözünürlüğe etkisinin negatif olduğu belirlenmiştir.

7.1.3 Katı/sıvı reaktan oranının ekstraksiyon hızına etkisi

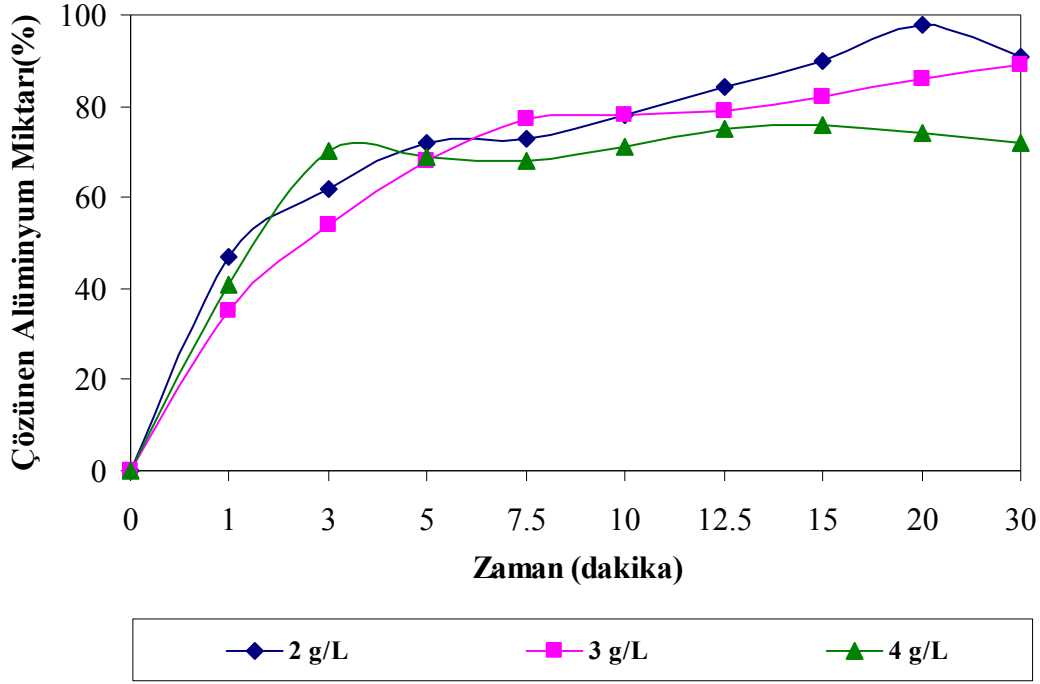
Katı/sıvı reaktan oranının katı-sıvı ekstraksiyonu üzerindeki etkisini incelemek için üç farklı konsantrasyonda 2, 3 ve 4 g/L olmak üzere çalışılmıştır. Farklı katı/sıvı reaktan oranları için elde edilen sonuçlar Şekil 7.7-7.11'de sırası ile verilmiştir.



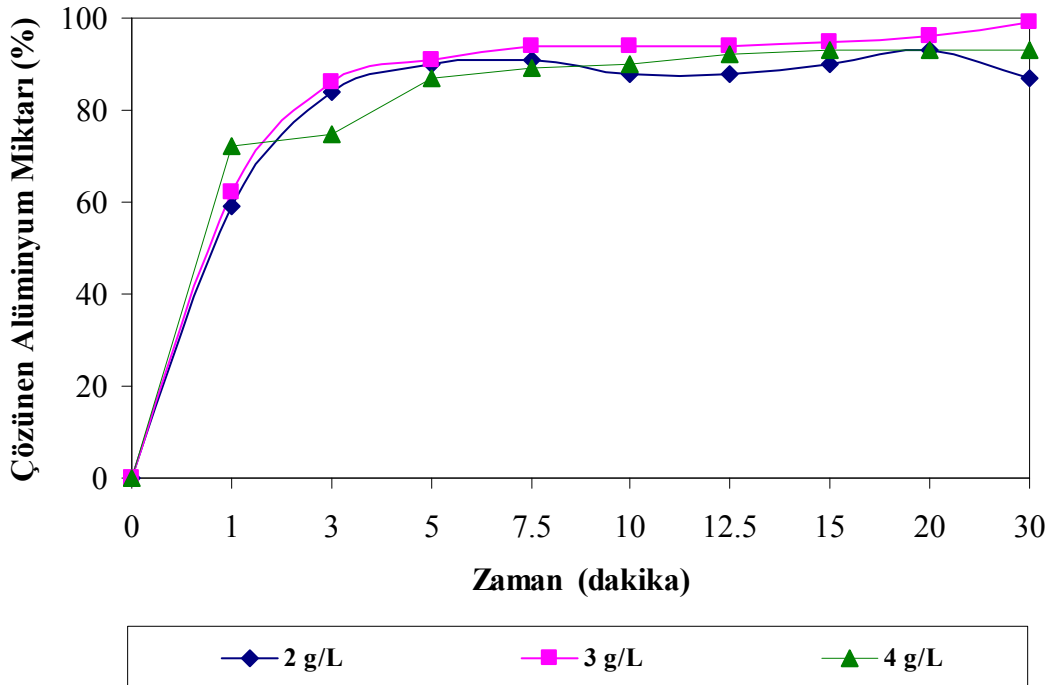
Şekil 7.7 Farklı katı/sıvı reaktan oranlarında Co-Al alaşımının katı-sıvı ekstraksiyonu sonucunda Al miktarının zamanla değişimi (NaOH= 2M, sıcaklık= 10°C, tanecik boyutu= 10-38µm)

Şekil 7.7-7.11'de farklı deneysel koşullarda katı/sıvı reaktan oranının çözünen alüminyum miktarı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Şekillere genel olarak bakıldığında farklı katı/sıvı reaktan oranları için çizilen grafiklerin birbiri ile benzer özellikler gösterdiği anlaşılmaktadır. Başka bir deyişle, katı/sıvı reaktan oranının ekstraksiyon hızı üzerinde net bir etkisi görülmemektedir.

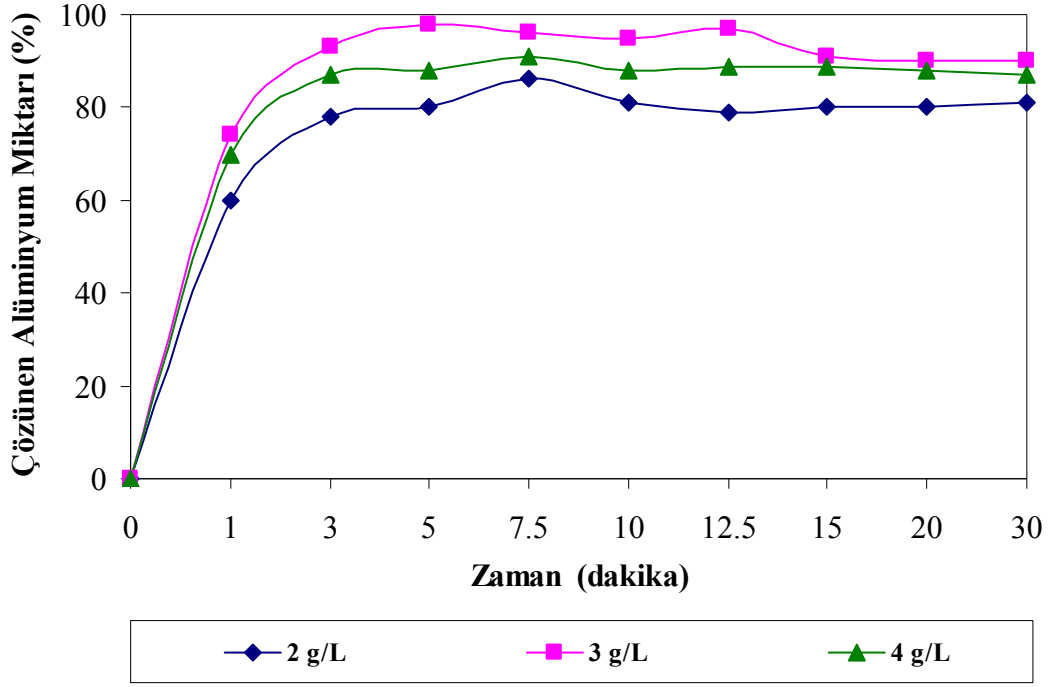
Düşük sıcaklık ve NaOH konsantrasyonu (Şekil 7.7) ile yüksek sıcaklık ve NaOH konsantrasyonunda yapılan çalışmalarda (Şekil 7.11) katı/sıvı reaktan oranının ekstraksiyon hızı üzerinde herhangi bir etkisine rastlanmamaktadır.



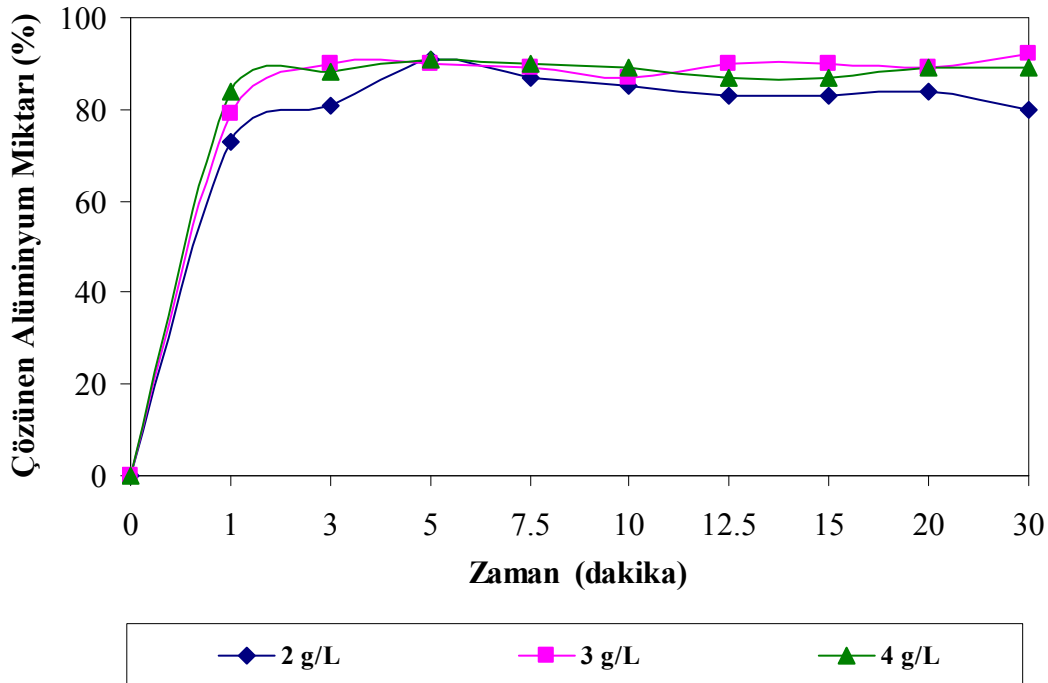
Şekil 7.8 Farklı katı/sıvı reaktan oranlarında Co-Al alaşımının katı-sıvı ekstraksiyonu sonucunda Al miktarının zamanla değişimi (NaOH= 6M, sıcaklık= 10°C, tanecik boyutu= 10-38µm)



Şekil 7.9 Farklı katı/sıvı reaktan oranlarında Co-Al alaşımının katı-sıvı ekstraksiyonu sonucunda Al miktarının zamanla değişimi (NaOH= 4M, sıcaklık= 25°C, tanecik boyutu= 10-38µm)



Şekil 7.10 Farklı katı/sıvı reaktan oranlarında Co-Al alaşımının katı-sıvı ekstraksiyonu sonucunda Al miktarının zamanla değişimi (NaOH= 2M, sıcaklık= 40°C, tanecik boyutu= 10-38µm)



Şekil 7.11 Farklı katı/sıvı reaktan oranlarında Co-Al alaşımının katı-sıvı ekstraksiyonu sonucunda Al miktarının zamanla değişimi (NaOH= 6M, sıcaklık= 40°C, tanecik boyutu= 10-38µm)

Ancak şekil 7.10 dikkatle incelendiğinde elde edilen grafiklerin birbiri ile paralellik gösterdiği fakat aynı olmadığı gözlenmiştir. Çözünmenin en iyi olduğu şartların yüksek sıcaklık ve düşük NaOH konsantrasyonu olduğu düşünülürse, katı/sıvı reaktan oranının ekstraksiyon hızı üzerindeki etkisi Şekil 7.10'da daha belirgin bir şekilde ortaya çıkmaktadır. Bunun sonucunda en iyi dönüşüm oranı 3g/L katı/sıvı reaktan oranında belirlenmiştir.

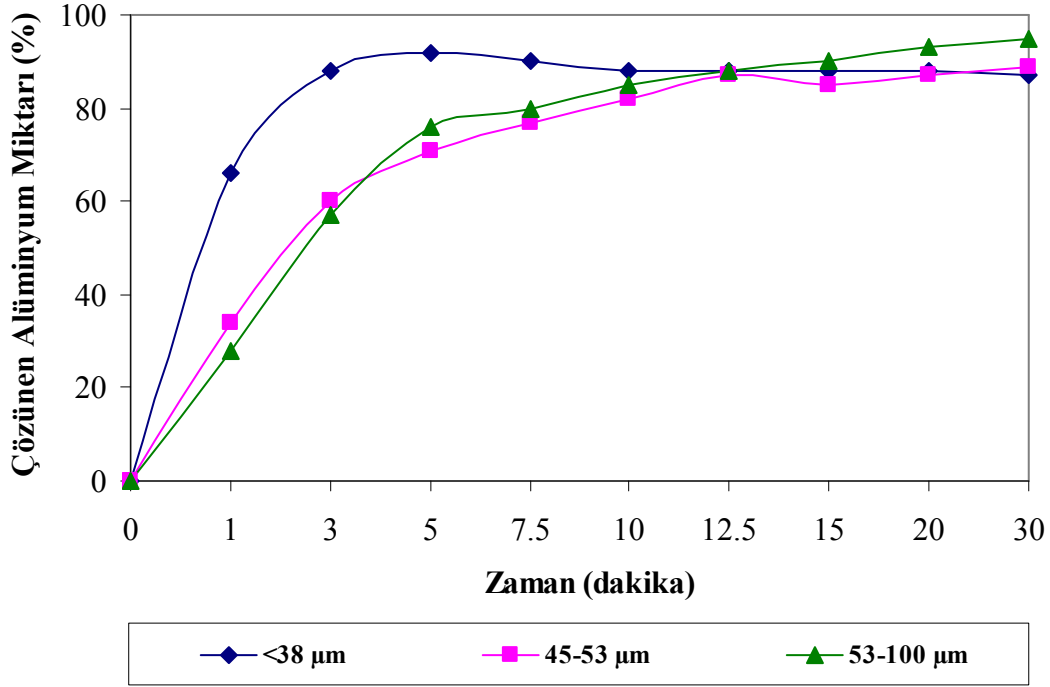
Düşük sıcaklık ve yüksek NaOH konsantrasyonunda yapılan çalışmaların sonucunda ise (Şekil 7.8), elde edilen grafiklerin birbirinden farklı olduğu görülmektedir. Özellikle yüksek katı/sıvı reaktan oranında elde edilen dönüşümün az olması dikkat çekicidir. Aksine düşük oranda dönüşüm daha iyi elde edilmiştir. En iyi dönüşüm oranları ise orta nokta çalışmalarında elde edilmiştir (Şekil7.9).

Sonuç olarak; yüksek katı/sıvı reaktan oranlarında çözünen Al miktarı başlangıçta hızlı bir şekilde artış göstermiş reaksiyonun ilerleyen aşamalarında bu artış azalmış hatta azalma eğilimi göstererek belli bir noktada kalmıştır. Düşük katı/sıvı oranlarında ise; çözünen Al miktarı yüksek katı/sıvı reaktan oranlarındaki kadar fazla olmasada dönüşüm oranındaki artış daha uzun süre devam etmiştir. En iyi sonuçlar 3 g/L için alınmıştır.

7.1.4 Tanecik boyutunun katı-sıvı ekstraksiyon hızına etkisi

Tanecik boyutunun katı-sıvı ekstraksiyonu üzerindeki etkisini incelemek için 3 farklı tanecik boyutunda, 10-38, 45-53, 53-100 μm , çalışılmıştır. Farklı tanecik boyutları için elde edilen sonuçlar Şekil 7.12'de gösterilmiştir.

Elde edilen veriler sonucunda; tanecik boyutunun dönüşüm oranından ziyade dönüşüm hızını daha çok etkilediği belirlenmiştir. Şekil 7.12'de de görüldüğü gibi; küçük tanecik boyutunda çözünme ilk dakikalarda oldukça hızlı gerçekleşirken, büyük tanecik boyutunda daha yavaş ancak reaksiyon süresinin sonuna kadar artan bir şekilde devam ettiği gözlenmiştir.



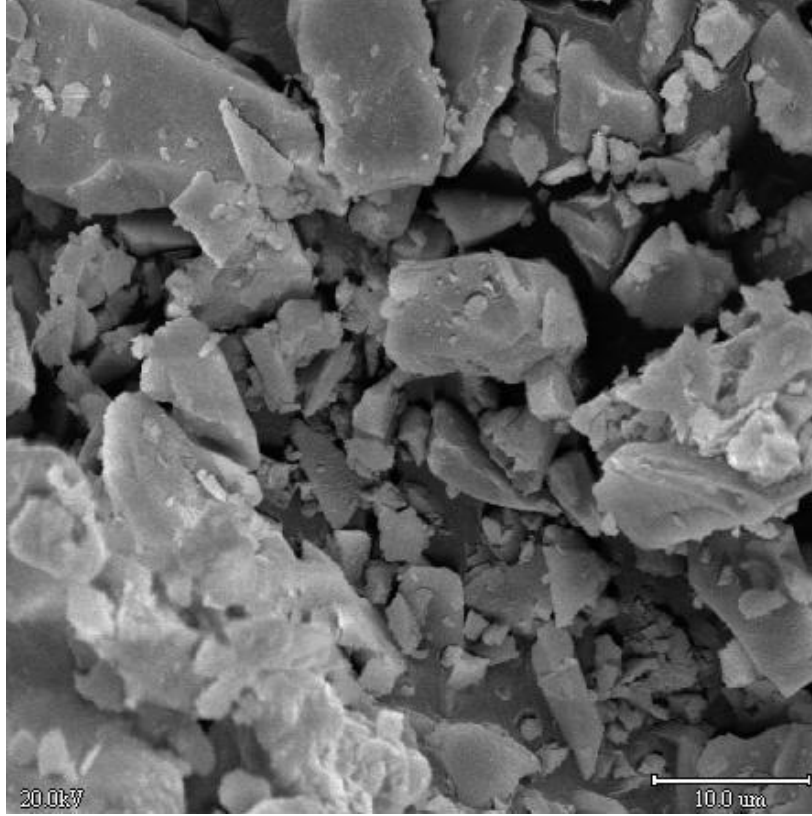
Şekil 7.12 Farklı tanecik boyutu için Co-Al alaşımının katı-sıvı ekstraksiyonu sonucunda Al miktarının zamanla değişimi (NaOH= 6M, sıcaklık= 25°C, katı/sıvı reaktan oranı= 3 g/L)

7.1.5 Elde edilen katalizörlerin analiz sonuçları

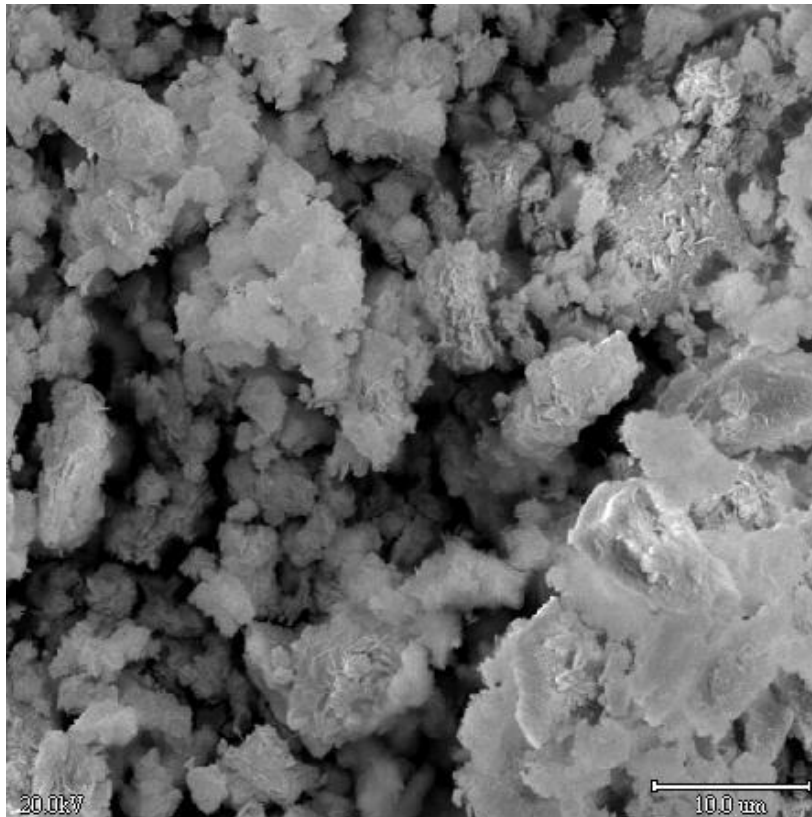
Katı-sıvı ekstraksiyon sonucunda elde edilen katalizörlerin ve alaşımların analizleri, SEM, XRD ve BET ile gerçekleştirilmiştir.

7.1.5.1 SEM analiz sonuçları

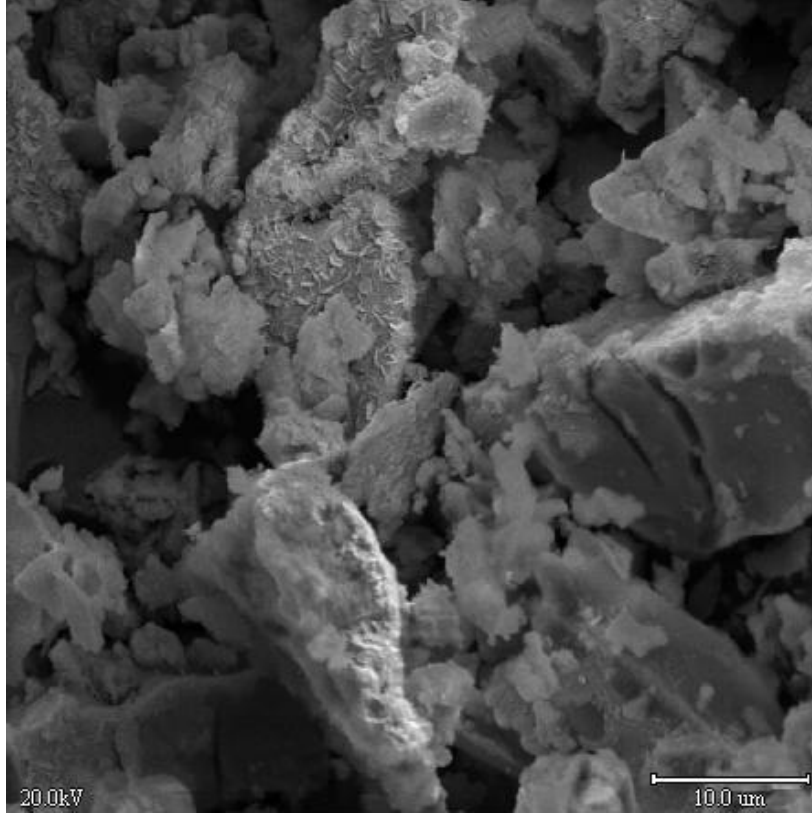
Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi'nde yapılan analizler sonucunda ekstraksiyon öncesi ve sonrasındaki numunelerden elde edilen görüntüler şekil 7.13-7.15'te gösterilmiştir.



Şekil 7.13 Ekstraksiyon işlemine tabi tutulmamış Co-Al alaşımı (Büyütme oranı= 1/2000)



Şekil 7.14 Ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuş Co-Al alaşımı (Sıcaklık= 25°C, NaOH= 2M, katı/sıvı reaktan oranı= 3g/L, tanecik boyutu= 10-38 µm, büyütme oranı= 1/2000)



Şekil 7.15 Ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuş Co-Al alaşımı (Sıcaklık= 10°C, NaOH= 4M, katı/sıvı reaktan oranı= 3g/L, tanecik boyutu= 10-38 µm, büyütme oranı= 1/2000)

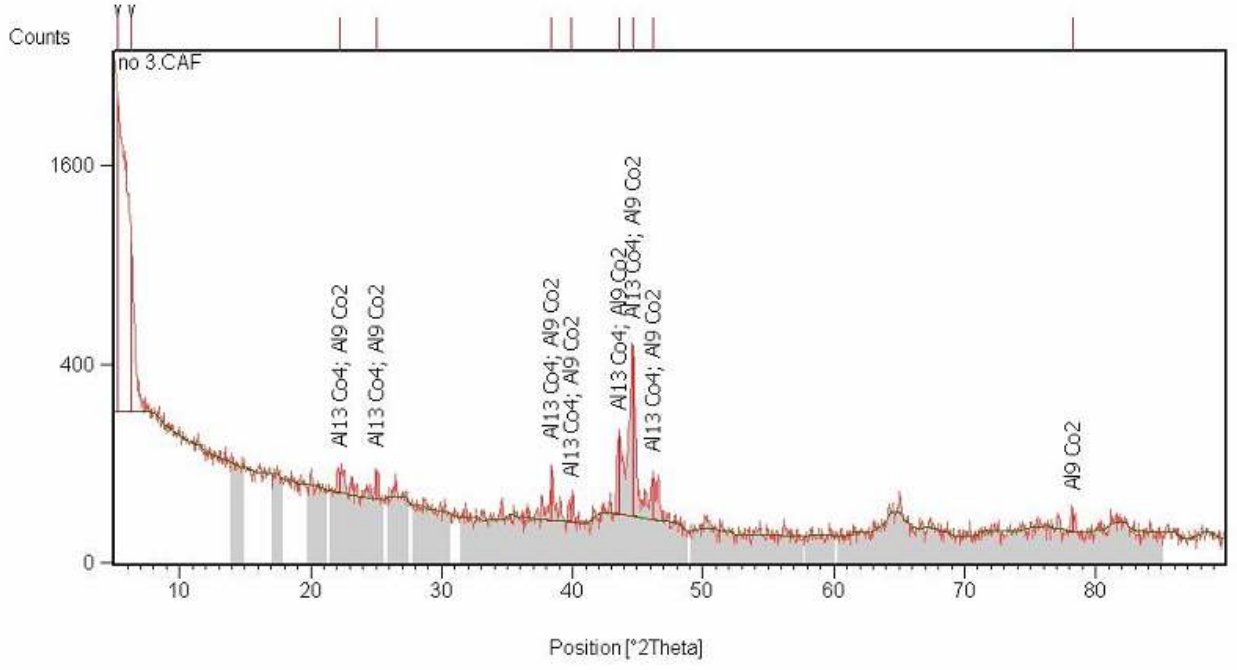
Şekil 7.13-7.15 sırası ile incelendiğinde reaksiyon öncesinde alaşım yüzeyinde pürüzsüz bir yapı gözlemlenmişken ekstraksiyon işlemi sonrasında elde edilen katalizörün daha pürüzlü bir yüzeye sahip olduğu gözlenmiştir.

Aynı zamanda; Şekil 7.14'te elde edilen pürüzlülük Şekil 7.15'te elde edilen pürüzlülükten daha fazladır. Bunun nedeni uygulanan proses şartlarıdır. Yüksek sıcaklık ve düşük NaOH konsantrasyonunda elde edilen katalizörün daha fazla pürüzlülüğe sahip olduğu bu iki şekilden anlaşılmaktadır.

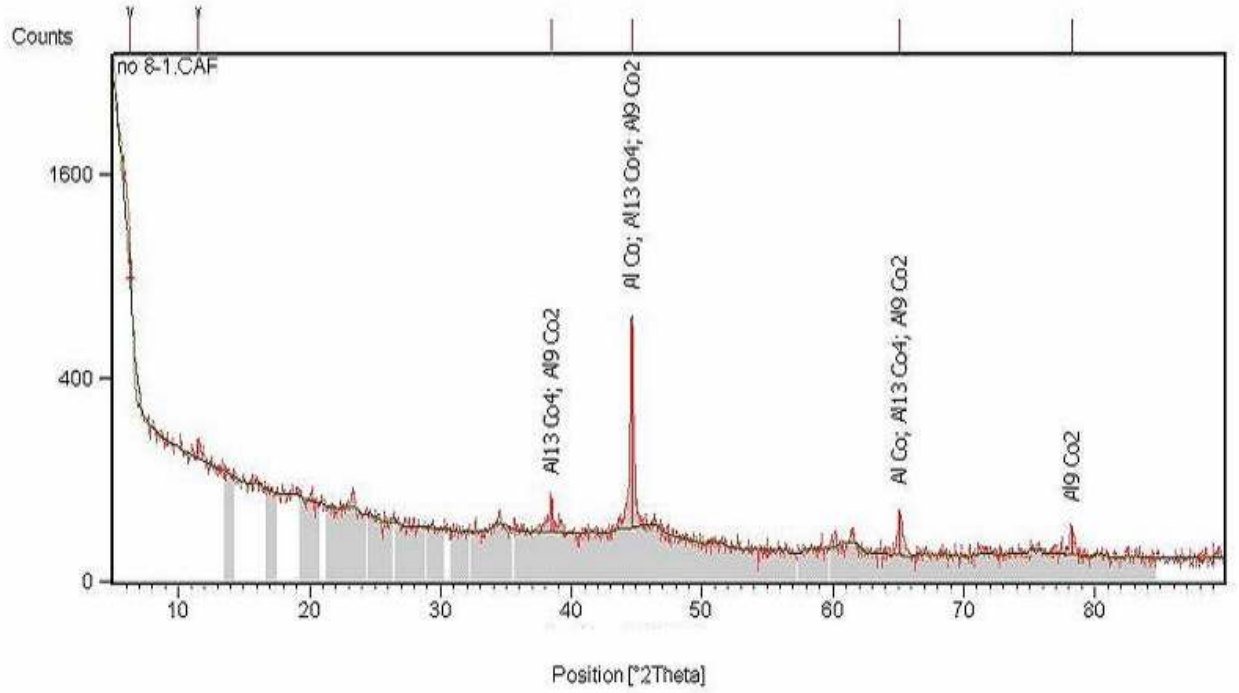
7.1.5.2 XRD analiz sonuçları

Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji fakültesinde yapılan analizler sonucunda ekstraksiyon öncesi ve sonrasındaki numunelerden elde edilen sonuçlar Şekil 7.16 ve 7.17'de gösterilmiştir.

Şekiller incelendiğinde ekstraksiyon öncesinde ve sonrasında en belirgin fazlar Al_9Co_2 , $Al_{13}Co_4$ olarak göze çarpmaktadır.



Şekil 7.16 Ekstraksiyon işlemine tabi tutulmamış Co-Al alaşımının faz bileşenleri



Şekil 7.17 Ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuş Co-Al alaşımı (Sıcaklık= 25°C, NaOH= 4M, katı/sıvı reaktan oranı= 3g/L, tanecik boyutu= 10-38 µm)

Elde edilen XRD analiz sonuçları şekil 7.16 ve 7.17’de gösterilmiştir. Bunlar arasında en dikkat çekici farklılık alaşımda görülmeyen fakat katalizörde ortaya çıkmış olan AlCo fazıdır. Ayrıca literatürde yer alan ve görülmesinin diğer fazlara oranla daha zor olduğu belirtilen Al₃Co fazına gerek alaşımda gerekse katalizörde analiz sonuçlarında rastlanmamıştır.

7.1.5.3 BET analiz sonuçları

İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi’nde gerçekleştirilen analizlerde 25°C, 4M ve 3g/L şartlarda ekstraksiyon sonucu elde edilen katalizörün analiz sonuçları ve analiz şartları aşağıda belirtilmiştir.

Numune 12 saat boyunca 210°C’ de bekletildikten sonra analize tabi tutulmuştur. Bu analiz sonucunda elde edilen katalizörün yüzey alanı 89.41 m²/g olarak tespit edilmiştir. Literatür çalışmalarında ise Raney katalizörlerinin yüzey alanlarının 50–100 m²/g olduğu belirtilmektedir.

7.2 Verilerin Deneysel Tasarımları

Bu çalışmada, deneysel tasarım yöntemi olarak, çalışma sınırları arasında seviyelerin istenildiği gibi değiştirilebilmesine ve elde edilen model denkleminin istatistiksel olarak incelenebilmesine olanak tanıyan “merkezi bileşik tasarım” yöntemi tercih edilmiştir. Burada alaşım miktarı, sıcaklık ve sodyum hidroksit konsantrasyonlarının katı-sıvı ekstraksiyon prosesi üzerinde etkili parametreler olduğu belirlenmiştir. Tasarım üç parametrenin üç farklı seviyede (+1, 0, -1) incelenmesi sonucu elde edilmiştir. Seviye değerleri ile sayısal değerler arasındaki ilişki Draper ve Smith tarafından verilen eşitlik ile (Denklem 7.1) ifade edilmektedir.

$$x = \frac{\text{Orijinal Deger} - \text{Merkez Nokta Degeri}}{\text{Aralik Degeri}} \quad (7.1)$$

Çizelge 7.1’de deneysel tasarım faktör ve seviyeleri her bir değişken parametre için verilmiştir.

Çizelge 7.1 Deneysel tasarımın faktör ve seviyeleri

Faktörler	Seviye değeri (-1)	Merkez değeri (0)	Seviye değeri (1)
Sıcaklık (°C)	10	25	40
NaOH (M)	2	4	6
Katı/sıvı reaktan oranı (g/L)	2	3	4

Bu faktörlerin çalışma aralıkları literatür araştırmaları göz önünde bulundurularak belirlenmiştir. Deneysel tasarım sayesinde yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar, faktörlerin bir fonksiyonu olarak tanımlanır. Model denklemin oluşturulması için ikinci dereceden ya da daha yüksek dereceli polinom modeller kullanılmaktadır. Bu polinomlar, elde edilen sistem cevabının, parametre değerleri ile aynı anda değiştirilmesinden nasıl etkilendiğini göstermektedir. Örneğin ikinci dereceden cevap yüzey modeli, polinomal olarak aşağıdaki ifade ile geliştirilebilir (Box ve Draper, 1987; Rafiqul vd., 2000);

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{i>j}^k \beta_{ij} x_i x_j \quad (7.2)$$

Burada Y, sistemin cevabı; β_0 , sabit; β_i , β_{ii} , β_{ij} , herbir faktörün katsayısı; x_i , x_j ise kodlanmış değişkenler yani faktörlerdir. Bu çalışmada modellerin oluşturulması için (7.2) ifadesine ikinci dereceden etkileşimler eklenerek aşağıda gösterilen polinom kullanılmıştır.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 \quad (7.3)$$

Model oluşturmak için gerekli katsayıların hesaplanması amacıyla, regresyon analizi, STATGRAPHICS programı kullanılarak yapılmıştır. Bu çalışmada, deneysel faktörler olarak sıcaklık (x_1), NaOH (x_2) ve alıştırma oranı (x_3) konsantrasyonunun Co-Al katı-sıvı ekstraksiyon üzerine etkileri incelenmiş ve model denklemleri araştırılmıştır.

Deneysel tasarım şartları Çizelge 7.2’de verilmiştir.

Çizelge 7.2 Merkezi bileşik deneysel tasarım planı

Deney No	Sıcaklık	NaOH	Katı/sıvı reaktan oranı
1	1	0	0
2	0	-1	0
3	-1	-1	-1
4	-1	0	0
5	0	0	-1
6	0	0	0
7	0	0	0
8	1	1	1
9	-1	1	1
10	0	0	0
11	-1	1	-1
12	0	0	0
13	0	1	0
14	1	1	-1
15	1	-1	-1
16	0	0	0
17	0	0	0
18	0	0	1
19	1	-1	1
20	-1	-1	1

Merkezi bileşik deneysel tasarım koşullarında yapılan deneylerden elde edilen deneysel sonuçlara ait model denklemi aşağıdaki gibidir.

$$Y_{Al} = 1808.84 + 26.40x_1 - 39.60x_2 + 556.70x_3 - 181.09x_1^2 - 12.09x_2^2 - 20.59x_3^2 + 36.63x_1x_2 + 69.88x_1x_3 + 58.63x_2x_3 \quad (7.4)$$

Elde edilen bu model denklemi Co-Al alaşımının katı-sıvı ekstraksiyonunda deney süresi boyunca, deneysel parametrelerin çözünen alüminyum ile arasındaki ilişkisini göstermektedir.

Deneylerde elde edilen sonuçlar ile model denklemleri olarak elde edilen polinomlar arasındaki uygunluk derecesini anlayabilmek için kalanların toplamına ve korelasyon katsayılarına bakılmıştır. Kalanların toplamının ($\sum e$) 0'a, korelasyon katsayısının (R) ise 1'e yakınlık derecesi, elde edilen model denkleminin sonuçları ile deneysel sonuçlar arasındaki yakınlık derecesini göstermiştir. Ayrıca elde edilen bütün model denklemleri, istatistiksel anlam açısından uygunluklarının test edilmesi amacıyla, varyans analizine (ANOVA) tabi tutulmuştur.

Model denkleminde Y_A korelasyon katsayısı 0.9561 olarak bulunmuştur. İstatistiksel anlam açısından uygunluğun test edildiği ANOVA analizi sonuçları Çizelge 7.3'te verilmiştir.

Çizelge 7.3 Co-Al alaşımının katı-sıvı ekstraksiyon kinetiği için ANOVA analizi

Kaynak	Serbestlik Derecesi (V)	Karelerin Toplamı (SS)	Ortalama Kare (MS)	F Oranı
Model	9	3.403x10 ⁶	3.781 x10 ⁵	627.73
Kalan	10	80477.95	8047.80	
Toplam	19	3.483x10 ⁶		

%99 önem seviyesi için, Ek 1, Çizelge 1.1'den $F_{\text{çizelge}}$ 'nin değeri 8.96 olarak bulunmuştur. ANOVA analizi sonucunda elde edilen $F_{\text{hesaplanan}}$ 'ın değeri ise 627.73'tür. $F_{\text{hesaplanan}} > F_{\text{çizelge}}$ olduğundan, elde edilen model denklemi yapılan Raney Co-Al katı-sıvı ekstraksiyon kinetiği deneylerini %99 anlamlılık düzeyinde tanımlamaktadır.

Çizelge 7.4 Faktör seviye değerleri ve bu şartlarda elde edilen alüminyum miktarının deneysel ve hesaplanan değerlerinin karşılaştırılması

Deney no	Faktörler			Çözünen alüminyum (mg/L)	
	x ₁	x ₂	x ₃	Deneysel değer	Hesaplanan değer
	Sıcaklık	NaOH konsantrasyonu	Katı/sıvı reaktan oranı		
1	1	0	0	1582	1654
2	0	-1	0	1836	1836
3	-1	-1	-1	1042	1216
4	-1	0	0	1577	1601
5	0	0	-1	1111	1231
6	0	0	0	1842	1808
7	0	0	0	1838	1808
8	1	1	1	2268	2303
9	-1	1	1	1851	2037
10	0	0	0	1840	1808
11	-1	1	-1	1170	946
12	0	0	0	1849	1808
13	0	1	0	1661	1757
14	1	1	-1	1029	933
15	1	-1	-1	1033	1056
16	0	0	0	1843	1808
17	0	0	0	1834	1808
18	0	0	1	2369	2344
19	1	-1	1	2228	2192
20	-1	-1	1	2236	2073
Toplam				34039	34077

7.2.1 Deneysel tasarım sonuçlarının değerlendirilmesi

Dönüşüm ile ilgili olarak model denklemin katsayıları incelendiğinde; katı/sıvı reaktan oranının (x_3) en etkili parametre olduğu anlaşılmıştır. Daha sonra ise sodyum hidroksit derişiminin (x_2) ve sıcaklığın (x_1) sırayla etkili parametreler olduğu görülmüştür. Sıcaklık için bulunan β_1 katsayısının 26.40 gibi pozitif olması, sıcaklığın artması ile birlikte çözünen alüminyum miktarının da artacağını göstermektedir. Bununla birlikte katı/sıvı reaktan oranı için bulunan β_3 katsayısının 556.70 gibi pozitif değerde olması alaşım oranının sıcaklığa göre daha etkili bir parametre olduğunu ve çözünen alüminyum miktarını daha fazla arttırdığı anlaşılmaktadır. NaOH derişimi için β_2 katsayısının ise -39.60 gibi bir değerde olması ise bu sisteme sıcaklıktan daha fazla bir etki gösterdiğini katı/sıvı reaktan oranı kadar etkili olmadığını, negatif olması ise çözünen alüminyum miktarını negatif yönde etkilediğini göstermektedir.

Ayrıca bu parametreler ikili olarak incelendiğinde; en etkili parametrelerin sıcaklık ve katı/sıvı reaktan oranının birlikte olduğunu, daha sonra ise katı/sıvı reaktan oranı ve NaOH derişiminin, son olarakta sıcaklık ve NaOH derişimi parametrelerinin etkili olduğu anlaşılmaktadır. Bu ikili parametrelerin katsayılarının pozitif olması bunların sistemi pozitif yönde etkilediğine işarettir.

Ayrıca, korelasyon katsayısı 0.9561'dir ve 1'e yakın bir değerdir. Hesaplanan F değerinin (627.73) çizelge F değerinden (8.96) daha büyük olmasında denklemin %99 oranında anlamlı olduğunu gösterir.

Sonuç olarak, deneysel koşullarda elde edilen çözünmüş alüminyum miktarı ile model denkleminde her bir deney için ayrı olarak hesaplanan alüminyum miktarlarının karşılaştırılması Çizelge 7.4'te gösterilmiştir. Hesaplanan ve elde edilen değerlerin toplamına bakıldığında deneysel tasarım kapsamındaki yirmi tane deney için 38 mg/L'lik bir fark görülmektedir. Bu ise her bir deney için hesaplanan ve elde edilen alüminyum miktarları arasındaki farkın 1.9 mg/L olduğu anlamını taşımaktadır. 1700 mg/L ortalama bir değer için 1.9 mg/L yaklaşık 1/1000 oranında bir hataya karşılık gelmektedir.

7.3 Modelleme Çalışmaları

Başlangıçta gözeneksiz olan alaşımın yapısı, katı/sıvı ekstraksiyon prosesi ilerledikçe gözenekli hale gelmeye başlar. Reaksiyon önce alaşımın dış yüzeyinde gerçekleşir ve daha sonra alaşımın yüzeyindeki alüminyumun, sodyum hidroksitle reaksiyonu sonucu alaşımdan ayrılması ile yüzeyde gözenekler oluşmaya başlar. Sodyum hidroksit oluşan gözeneklerden

taneciğin daha iç kısımlarına ilerleyerek alüminyuma ulaşır. Alüminyumun alkali çözeltideki çözünme reaksiyonu bu şekilde gerçekleşir. Reaksiyon ilerledikçe taneciğin boyutu küçülür.

Çizelge 7.5 Kinetik verilere uygulanan modeller ve sonuçları

Model	Model ifadesi	Korelasyon katsayısı (R ²)		
		10°C	25°C	40°C
Eksponansiyel	$\ln x = kt + C$	0.716	0.331	0.061
Geliştirilmiş Eksponansiyel ($k' = kt^2$)	$\ln x = -\frac{k'}{t} + C$	0.951	0.993	0.789
Geliştirilmiş Eksponansiyel (2) ($k' = kt$)	$-\ln x = -\frac{k'}{t} + C$	0.936	0.751	0.378
Birinci Derece	$-\ln(1-x) = kt + C$	0.813	0.559	0.015
Prout-Tompkins	$\ln \left[\frac{x}{(1-x)} \right] = kt + C$	0.734	0.526	0.023
Geliştirilmiş Prout-Tompkins ($k' = kt^2$)	$\ln \left[\frac{x}{(1-x)} \right] = -\frac{k'}{t} + C$	0.983	0.907	0.282

Çizelge 7.5'te katı/sıvı reaktan oranı ve sodyum hidroksit konsantrasyonu sabit olmak üzere deney sonuçlarına uygulanan modeller ve edilen korelasyon katsayıları gösterilmiştir. Korelasyon katsayısının 1'e yakın olması modelin uygunluğunu göstermektedir, bu durumda eldeki kinetik verilerden en uygun modelin "Modified exponential ($k'=kt^2$)" olduğu anlaşılmaktadır. Bu modelin fonksiyonu denklem 7.5'te verilmiştir

$$\frac{dx}{dt} = kx \quad (7.5)$$

Denklem 7.5'de k yerine $k = \frac{k'}{t^2}$ yazılırsa;

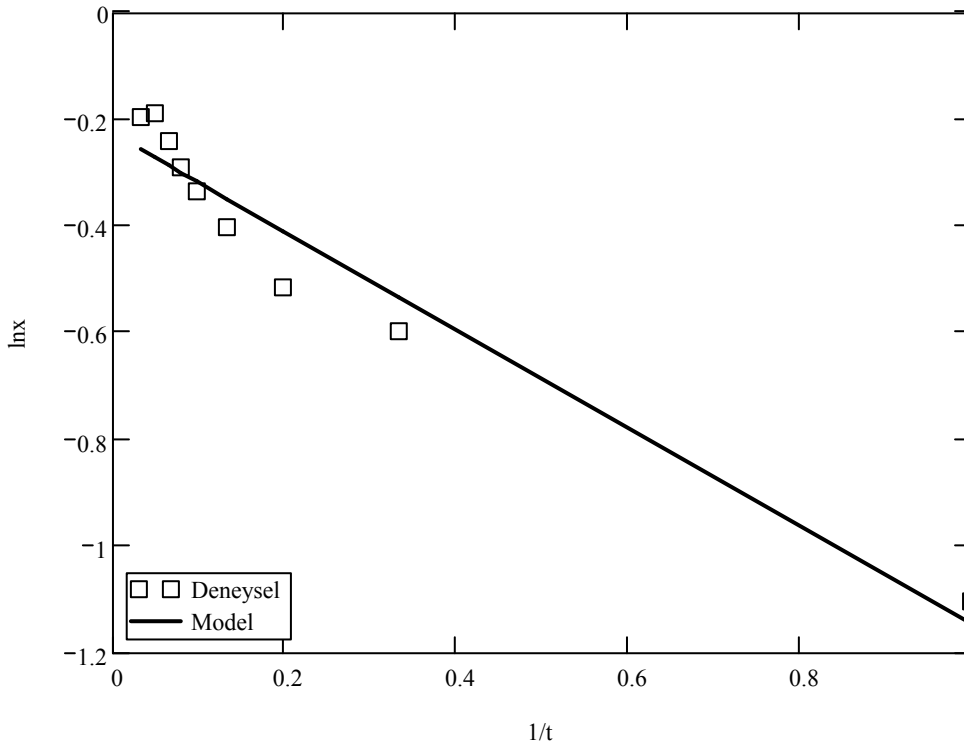
$\frac{dx}{dt} = \frac{k'}{t^2}x$ ifadesi elde edilir, bu ifadenin de integrali alınırsa

$$\ln x = -\frac{k'}{t} + C \quad (7.6)$$

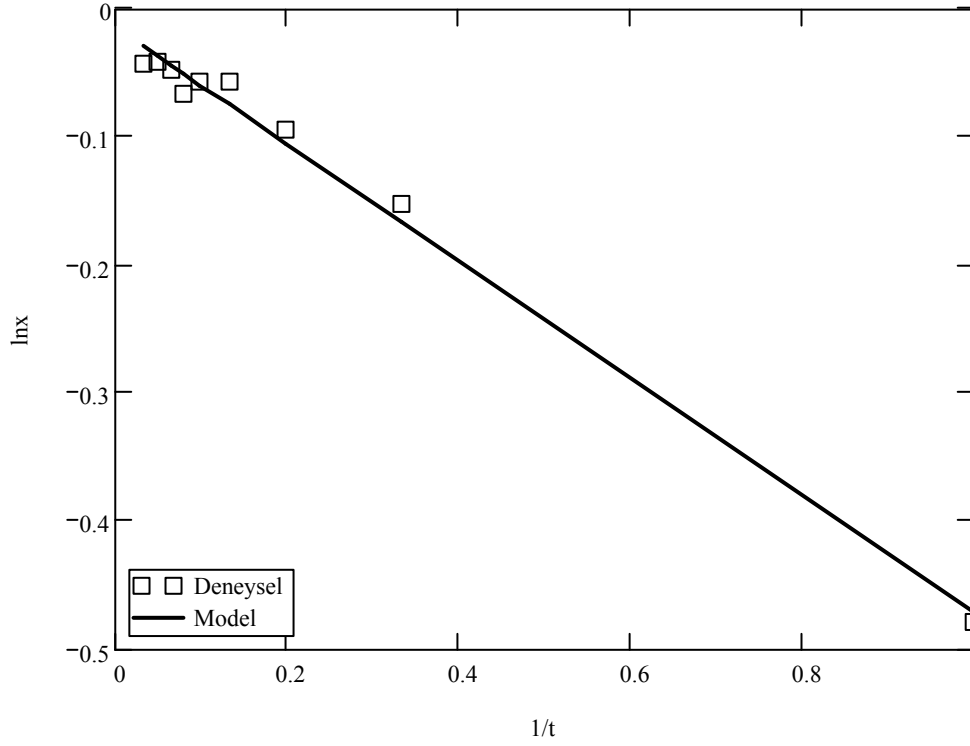
Model ifadesi elde edilir.

Reaksiyon hız katsayısı k zamanla değişir. Gözeneklerin tıkanmasıyla beraber ilerleyen kristallenme nedeniyle hız katsayısı azalma eğilimi gösterir.

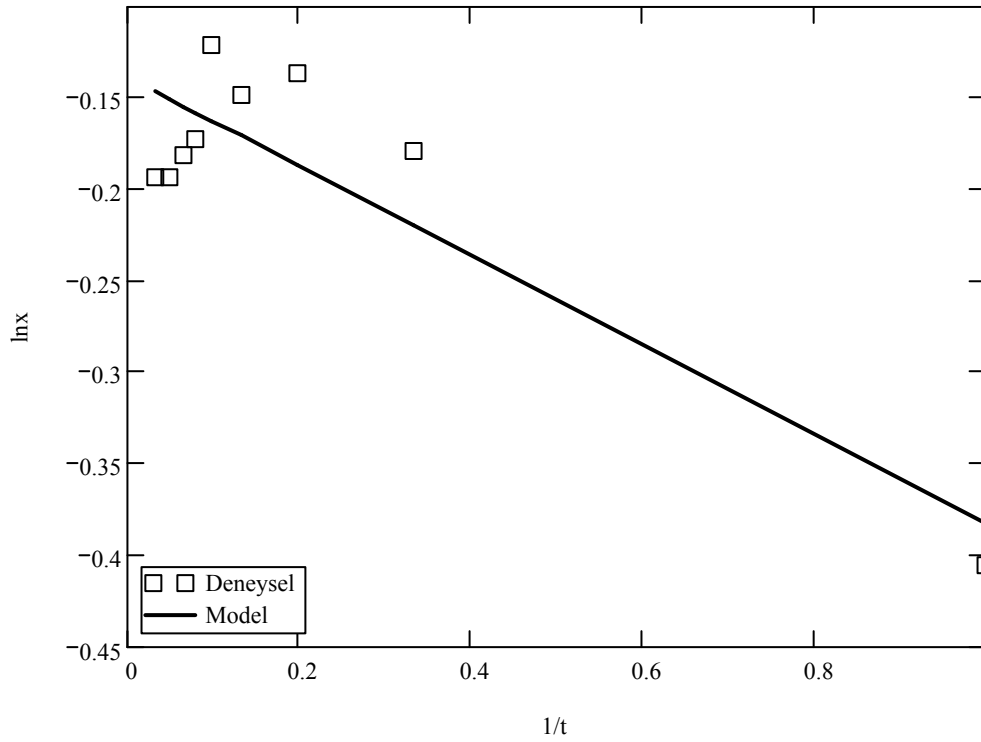
Önerilen bu model denklemin deneysel verilere uygunluğu, denklem 7.6'ya göre sabit sodyum hidroksit konsantrasyonu, katı/sıvı reaktan oranı ve tanecik boyutu için farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel veriler yardımıyla $\ln x$ ve $1/t$ arasındaki grafikler çizilerek incelenmiştir. Grafiklerin çiziminde gerekli hesaplamalar MATHCAD 13.1 bilgisayar programı kullanılarak yapılmıştır. Farklı deneysel koşullar altında elde edilen deneysel verilere göre çizilen $\ln x - 1/t$ grafikleri Şekil 7.18-7.20'de gösterilmiştir. Ayrıca elde edilen bu verilerin hesaplamaları Ek2'de daha ayrıntılı olarak verilmiştir.



Şekil 7.18 10°C'de Co-Al alaşımının katı-sıvı ekstraksiyonu sonucunda $\ln x - 1/t$ grafiği (NaOH= 4M, katı/sıvı reaktan oranı= 3g/L, tanecik boyutu= 10-38 μm)



Şekil 7.19 25°C'de Co-Al alaşımının katı-sıvı ekstraksiyonu sonucunda $\ln x$ - $1/t$ grafiği (NaOH= 4M, katı/sıvı reaktan oranı= 3g/L, tanecik boyutu= 10-38 μm)



Şekil 7.20 40°C'de Co-Al alaşımının katı-sıvı ekstraksiyonu sonucunda $\ln x$ - $1/t$ grafiği (NaOH= 4M, katı/sıvı reaktan oranı= 3g/L, tanecik boyutu= 10-38 μm)

Elde edilen grafiklere bakıldığında model denkleme uygunluk açısından en iyi sonuçların 25°C’de elde edildiği görülmektedir. Bu sıcaklıkta hesaplanan korelasyon katsayısı 0.993 olarak bulunmuştur. 10°C’de korelasyon katsayısı 0.951 olarak hesaplanmıştır. 25°C’deki kadar olmasada yine de yüksek bir değer elde edilmiştir. Buna bağlı olarak grafikte de görüldüğü gibi deneysel veriler ile model denklemindeki sapma miktarı biraz daha fazladır. 40°C’de sapma miktarı ise diğer sıcaklıklara göre daha fazladır. Korelasyon katsayısı 0.789 olarak hesaplanmıştır.

Sonuç olarak merkez nokta deneyinden elde edilen veriler model denkleme uygunluk açısından en iyi sonuçlara sahiptir. Yüksek sıcaklıkta bu uygunluk azalmaktadır.

8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada Co-Al alaşımından alüminyumun sodyum hidroksit çözeltisi ile katı-sıvı ekstraksiyonunun kinetiği, çözeltideki alüminyum miktarının artışı izlenerek incelenmiş ve katı-sıvı ekstraksiyon kinetiğine uygun bir model denklemi belirlenmiştir. Co-Al alaşımındaki alüminyumun sodyum hidroksitle katı-sıvı ekstraksiyonu aynı zamanda katı-sıvı katalitik olmayan bir reaksiyondur.

Faktörlerden birinin değiştirilip diğerlerinin sabit tutulması ile saptanan bireysel etkilerin, tüm faktörlerin aynı anda etkili olduğu katı-sıvı ekstraksiyon ortamındaki gerçek etkileşimleri yansıtmaktan uzak olduğu için, deneysel tasarım yöntemine ihtiyaç duyulmuştur. Deneysel tasarım yöntemi olarak Merkezi Bileşik Tasarım seçilmiştir. Üç seviye üzerinden yapılan deneysel tasarım çerçevesinde, deneysel parametrelerin katı-sıvı ekstraksiyon hızı üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Aynı deneysel koşullar altında sabit sodyum hidroksit konsantrasyonu ve katı/sıvı reaktan oranı varlığında gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen veriler, sıcaklığın artmasının katı-sıvı ekstraksiyon hızını artırdığını göstermiştir. Özellikle yüksek sıcaklıklarda ekstraksiyon işlemi ilk dakikalarda düşük sıcaklıklara oranla daha hızlı gerçekleşmiştir. Reaksiyon süresinin sonunda ise dönüşüm oranlarının tam olmasa da birbirlerine yakın olduğu Şekil 7.1–7.3'te görülmektedir. Özellikle 25 ve 40°C' de yapılan çalışmalarda, %90' lık dönüşüm oranına reaksiyonun ilk beş dakikalık bölümünde ulaşılırken, 10°C' de bu orana reaksiyon süresinin sonunda ulaşılabilir. Buradan da anlaşılacağı gibi reaksiyon yüksek sıcaklıklarda daha hızlı ve çok kısa sürede gerçekleşmiştir. Düşük sıcaklıklarda reaksiyon hızı daha yavaş olmasına karşın reaksiyon süresinin sonuna kadar dönüşüm oranı artan bir şekilde devam etmiştir.

Sabit sıcaklık ve katı/sıvı reaktan oranı varlığında yapılan çalışmalarda, değişen sodyum hidroksit konsantrasyonunun katı-sıvı ekstraksiyon hızını farklı sıcaklıklarda değişik şekilde etkilediği gözlemlenmiştir. Düşük sıcaklıkta (10°C) NaOH konsantrasyonunun artışının ekstraksiyon hızına etkisinin pozitif olduğu gözlemlenmişken (Şekil 7.4), daha yüksek sıcaklıklarda (özellikle 40°C'de) bu etkinin negatif olduğu belirgin bir şekilde görülmektedir (Şekil 7.6). Deneysel tasarım dışında bırakılan ancak tasarım dışı iki çalışma ile incelenen tanecik boyutu etkisinde ise; küçük tanecik boyutunda çözünme daha hızlı gerçekleşmektedir ancak reaksiyon süresinin sonunda toplam dönüşüm oranı her bir tanecik boyutu için yaklaşık aynı oranda gerçekleşmiştir. Bu da tanecik boyutunun dönüşüm oranını değilde ekstraksiyon

hızını etkilediğini ortaya koymuştur.

Deneysel tasarım neticesinde elde edilen model denklemine göre katı-sıvı ekstraksiyon hızını etkileyen en önemli parametre olarak katı/sıvı reaktan oranı göze çarpmıştır. Bunun nedeni ise ANOVA analizi sonucunda elde edilen model denkleminde, alüminyumun yüzdece dönüşüm oranı değil mg/L cinsinden konsantrasyonun kullanılmasıdır.

Model denklemdeki katsayılar dikkatle incelendiğinde NaOH konsantrasyonunun sıcaklıktan daha etkin bir parametre olduğu anlaşılmaktadır. Fakat dönüşüm oranını sıcaklık gibi pozitif olarak değil negatif yönde etkilemektedir. Özellikle Şekil 7.14-7.15'te SEM analiz sonuçlarına bakıldığında daha yüksek sıcaklık ve düşük NaOH konsantrasyonunda elde edilen katalizörün dış yüzeyinin daha pürüzlü olduğu görülmektedir (Şekil 7.14). Sonuç olarak SEM analizi sonrasında elde edilen veriler yapılan yorumları destekler niteliktedir.

Merkez nokta deneyleri (25°C, 4M ve 3g/L) sonucunda elde edilen katalizörün BET yüzey alanı 89.41 m²/g olarak ölçülmüştür. Literatür çalışmalarında ise Raney katalizörlerinin yüzey alanlarının 50-100 m²/g olduğu belirtilmektedir.

Deneysel tasarım sonucunda elde edilen model denkleminde her bir deney için ayrı olarak hesaplanan alüminyum miktarları ile deneysel koşullarda elde edilen çözünmüş alüminyum miktarı karşılaştırıldığında, her bir deney için ise ortalama 1.9 mg/L hata payı görülmektedir. Bu da yaklaşık 0.001 oranında hata payı oluşturmaktadır. Model denklemi ANOVA analizleri sonucunda %99 oranında anlamlı olarak tanımlanmıştır.

Modelleme çalışmalarında sabit katı/sıvı reaktan oranı (3g/L), tanecik boyutu (10-38 µm) ve NaOH konsantrasyonunda (4 M) altı farklı model verilere uygulanmıştır. Verilere uygulanan modeller ve elde edilen korelasyon katsayıları Çizelge 7.5'te gösterilmiştir. Çizelge dikkatle incelendiğinde uygulanan modeller ve korelasyon katsayılarına bakıldığında verilere en uygun modelin geliştirilmiş eksponansiyel ($k' = kt^2$) olduğu anlaşılmaktadır. 25°C'de elde edilen deneysel veriler model denkleme en iyi uyan değerler olarak göze çarpmaktadır (Şekil 7.19). Yüksek sıcaklıkta sapma miktarı daha fazla olarak gerçekleşmiştir. Yüksek sıcaklıkta sapmanın fazla olması diğer beş modelde de açıkça görülebilmektedir (Çizelge 7.5).

Sonuç olarak, bu çalışma kapsamında hazırlanan ve iyi bir yüzey alanına sahip %36 Co içerikli Raney Co-Al katalizörün, yapılan çalışmalar ve analizler ışığında değişik reaksiyonlarda denenmesinin faydalı olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Açıklım, K. (2003), "Çeşitli Biyokütle Atık Maddelerin Sıvılaştırılması ve Elde Edilen Ürünlerin Analizi", Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Aller, B.V. (1957), "Raney Cobalt Hydrogenation Catalysts," *Journal of Applied Chemistry*, 7:130-134.
- Bakker, M.L., Young, D.J. ve Wainwright, M.S. (1988), "Selective Leaching of NiAl₃ and Ni₂Al₃ Intermetallics to Form Raney Nickels," *Journal of Materials Science*, 23:3921-3926.
- Baldi, G., Conti, R. Ve Alaria, E. (1978), "Complete Suspension of Particles in Mechanically Agitated Vessels", *Chemical Engineering Science*, 33:12-25.
- Barth, R., Falcone, J.S., Vorce, S., McLennan, J., Outland, B. ve Arnoth, E. (2002), "Cobalt-silica Interaction and the Dehydrogenation of 2-propanol", *Catalysis Communications*, 3:135-139.
- Berkman, S., Morrel, J.C. ve Egloff, G. (1940), *Catalysis*, Reinhold Publishing Company, New York.
- Birkenstock, U., Holm, R., Reinfandt, B. ve Storp, S. (1985), "Surface Analysis of Raney Catalysts," *Journal of Catalysis*, 93:55-67.
- Box, G.E.P., Hunter W.G. ve Hunter J.S. (1978), *Statistics for Experiments: An Introduction to Design Data Analysis and Model Building*, John Wiley and Sons, New York.
- Box, G.E.P ve Draper, N.R. (1987), *Empirical Model Building and Response Surfaces*, John Wiley & Sons, New York.
- Cho, M. (2004), "Microstructure Development of Raney Cobalt Catalysts", Doktora tezi, Purdue Üniversitesi.
- Choudhary, V.R ve Chaudhari, S.K. (1983), "Leaching of Raney Ni-Al alloy with alkali: Kinetics of Hydrogen Evolution", *Journal of Chem. Tech. Biotech.*, 33A:339-349.
- Cochran, W.G. ve Cox, G.M. (1957), *Experimental Design*, 2nd edition, John Wiley & Sons, New York.
- Curry-Hyde, H.W., Young, D.J. ve Wainwright, M.S. (1987), "Preparation and Properties of Raney Copper-Zinc Catalyst Pellets for Methanol Synthesis," *Applied Catalysis*, 29: 31-41.
- Curry-Hyde, H.E., Wainwright, M.S. ve Young, D.J. (1991), "Improvements to Raney Copper Methanol Synthesis Catalysts through Zinc Impregnation I. Electron Microprobe Analysis," *Applied Catalysis*, 77(1):75-88.
- Devred, F., Hloffer, B.W., Sloof, W.G., Kooyman, P.J., van Langeveld, A.D. ve Zandbergen, H.W. (2003), "The Genesis of the Active Phase in Raney-type Catalysts: the Role of Leaching Parameters," *Applied Catalysis A: General*, 244:291-300.
- Friedrich, J.B., Young, D.J. ve Wainwright, M.S. (1981), "Caustic Leaching of Al-Cu-Zn Alloys to Produce Raney Catalysts. 11. Leaching Kinetics." *Journal of Electrochemical Society*, 128(9):1845-1850.
- Freel, J., Pieters, W.J.M. ve Anderson, R.B. (1969), "The Structure of Raney Nickel. I. Pore structure," *Journal of Catalysis*, 14:247-256.

- Gültekin, S. ve Uygun, İ. (1998), "Investigation of Leaching Kinetics in Preparation of Raney-Silver Catalyst", XVI. Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry, 25-29 May 1998, Moscow, 2: 56-57.
- Golubkova, G.V., Lomovsky, O.I., Kwon, Y.S., Vlasov, A.A. ve Chuvilin, A.L. (2003), "Formation of Nanocrystalline Structures in a Co-Al System by Mechanical Alloying and Leaching," *Journal of Alloys and Compounds*, 351:101-105.
- Hogg R.V. ve Ledolter, J. (1989), *Engineering Statistics*, Macmillan Publishing Company, New York.
- Huang, X., Ma, L. ve Wainwright, M.S. (2004), "The Influence of Cr, Zn and Co Additives on the Performance of Skeletal Copper Catalysts for Methanol Synthesis and Related Reactions," *Applied Catalysis A: General*, 257: 235-243.
- Ivanov, E., Suzuki, K., Sumiyama, K., Makhlouf, S.A. ve Yamauchi, H. (1993), "Formation of New Metastable Transition Metal alloys by Combination of Mechanical Alloying and Chemical Leaching," *Solid State Ionics*, 60: 299-304.
- Jacobs, G., Das, T.K., Zhang, Y., Li, J., Racollet, G. ve Davis, B.H. (2002), "Fischer-Tropsch Synthesis: Support, Loading, and Promoter Effects on the Reducibility of Cobalt Catalysts," *Applied Catalysis A: General*, 233:263-281.
- Karaca, F. (2000), *Soma Linyitinin Biyokütlesel Bir Atıkla Ortak İşlenmesi ve Sıvılaştırma Verimlerinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kemphorne, O. (1952), *Design and Analysis of Experiments*, John Wiley & Sons, New York.
- Kuehl, R.O. (2000), *Design of Experiments: Statistical Principles of Research Design and Analysis*, 2nd Edition, Duxbury, New York.
- Lieber, E. ve Morritz, F. (1953), "The Uses of Raney Nickel", *Advances in Catalysis*, 5: 433-455.
- Lundstedt, T., Seifert, E., Abramo, L., Thelin, B., Nyström, Å., Pettersen, J. ve Bergman, R. (1998), "Experimental Design and Optimization", *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 42:3-40.
- Ma, L., Trimm, D.L. ve Wainwright, M.S. (1998), "Promoted Skeletal Copper Catalysts for Ivethanol Synthesis", *Advances of Alcohol Fuels in the World*, Beijing, Çin.
- Ma, L. ve Wainwright, M.S. (1999), "Development of Skeletal Copper-Chromia Catalysts. I. Structure and Activity Promotion of Chromia on Skeletal Copper Catalysts for Methanol Synthesis," *Applied Catalysis A: General*, 187:89-98.
- Makhlouf, S.A., Ivanov, E., Sumiyama, K. ve Suzuki, K. (1992), "Structural and Magnetic Properties of Nanocrystalline b.c.c. Cobalt Particles Obtained by Leaching of Mechanically Alloyed Co-Al," *Journal of Alloys and Compounds*, 189:117-121.
- Maksimova, N.A., Vishnevetskii, E.A., Ivanov, V. SH. ve Fasman, A.B. (1987), "Partially Leached Stationary Raney Catalysts: Active Surface Genesis," *Applied Catalysis*, 35:59-75.
- McAlster, J. (1989), "The Al-Co (Aluminum-Cobalt) System," *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 10(6):646-650.

- Mellora, J.R., Covillea, N.J., Durbacha, S.H. ve Copperthwaite, R.G. (1998), "Acid Leached Raney Copper Catalysts for the Water-gas Shift Reaction", *Applied Catalysis A: General*, 171(2):273-281.
- Mikhailenko, S.D., Khlystov, A.S., Maksimova, N.A. ve Fasman, A.B. (1983), "Structural Studies of Nickel-Based Raney Catalysts," *Reaction and Kinetics Catalysis Letters*, 23:25-28.
- Mikhailenko, S.D., Leongardt, E.V., Fasman, A.V., Krylova, A.Yu., Kuklin, B.V. ve Lapidus, A.L. (1993), "Skeletal Catalysts of Hydrocarbon Synthesis from Co and H₂," *Kinetics and Catalysis*, 34(1):104-107.
- Miller, I.J. ve Fellows, S.K., (1985), "Catalytic Effect During Cellulose Liquefaction", *Fuel*, 64:1246-1250
- Morgan, E., (1991), *Chemometrics: Experimental Design*, John Wiley & Sons, New York.
- Nishimura, S., Kawashima, M., Inoue, S., Takeoka, S. ve Shimizu, M. (1991), "Bayerite-Promoted Caustic Leaching of Single Phase NiAl₁₃ and Co₂Al₁₉ Alloys to Produce Highly Active Raney Nickel and Raney Cobalt Catalysts", *Applied Catalysis*, 76:19-29.
- Orchard, J.P., Tomsett, A.D., Wainwright, M.S., and Young, D.J. (1983), "Preparation and Properties of Raney Nickel-Cobalt Catalysts," *Journal of Catalysis*, 84:189-199.
- Petro, J., Bota, A., Laszlo, K., Beyer, H., Kalman, E. ve Dodony, I. (2000), "A New Alumina-Supported, Not Pyrophoric Raney-type Ni-catalyst," *Applied Catalysis A:General*, 190:73-86.
- Rafiqul, I., Lugang, B., Yan, Y. ve Li, T. (2000), "Study on Co-liquefaction of Coal and Bagasse by Factorial Experiment Design Method", *Fuel Processing Technology*, 68:3-12.
- Rahman, S.U. ve Al-Salch, M.A. (1999), " Kinetic Study of Leaching Process of Raney Silver Catalyst," *Chemical Engineering Journal*, (72):229-233.
- Raney, M. (1925), "Method of Preparing Catalytic Material," US Patent 1, 563, 587
- Raney, M. (1927), "Method of Producing Finely-Divided Nickel," US Patent 1, 628, 190.
- Raney, M. (1940), "Catalysts From Alloys", *Industrial and Engineering Chemistry*, 32: 1199-1203.
- Robertson, S.D., Freel, J. Ve Anderson, R.B. (1972), "The Nature of Raney Nickel. VI. Transmission and Scanning Electron Microscopy Studies", *Journal of Catalysis*, 24:130-145.
- Robertson, S.D. ve Anderson, R.B. (1976), "The Structure of Raney Nickel. V. Partial Activation of the Catalysts," *Journal of Catalysis*, 41:405-411.
- Schmidt, S.R. (1995), "Surfaces of Raney[®] Catalysts," *Catalysis of Organic Reactions*, M. Dekker, New York, pp. 45-59.
- Smith, A.J., Tran, T. ve Wainwright, M.S. (1999), "Kinetics and Mechanism of the Preparation of Raney[®] Copper," *Journal of Applied Electrochemistry*, 29:1085-1094.
- Smith, A.J., Tran, T. ve Wainwright, M.S. (2000), "Kinetics and Mechanism of the Formation of Doped Skeletal Copper Catalysts: the Effect of Zincate Compared to Undoped and Chromate-Doped Systems," *Journal of Applied Electrochemistry*, 30:1103-1108.

Tomsett, A.D., Curry-Hyde, H.D., Wainwright, M.S., Young, D.J. ve Bridgewater, A.J. (1987), "Structural Changes During the Leaching of Copper-Based Raney Catalysts," Applied Catalysis, 33:119- 127.

Uygun Salt, İ. (2000), "Raney-Gümüş Katalizörün Hazırlanmasında Ekstraksiyon Kinetiğinin İncelenmesi", YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.

Wang, R., Lu,, Z. ve Ko, T. (2001), "The Structural Transitions During Leaching of Ni₂Al₃ Phase in a Raney Ni-Al Alloy," Journal of Materials Science, 36:5649-5657.

Yamauchi, I., Ohmori, M ve Ohnakac, I. (2000), "Metastable Phase Formation by Chemical Leaching of Al-Co-Cu Ternary Alloys", Journal of Alloys and Compounds, 299(1-2): 269-275.

Young, D. J. ve Wainwright, M.S.(1980), "Raney Nickel-Copper Catalysts. I. Structure and Leaching Properties", Journal of Catalysis, 64:116-123.

İNTERNET KAYNAKLARI

[1] www.kimyaturk.net

[2] www.kimyagerizbiz.com

EKLER

Ek 1 İstatistikte F çizelgesi

Ek 2 Farklı sıcaklıklarda Raney alaşımının katı-sıvı ekstraksiyonunun model denkleminde uygunluğunun incelenmesi

Ek 1 İstatistikte F çizelgeleri

Bu çizelgeden, seçilen önem seviyesinde regresyona (model) ait serbestlik derecesinin (v_1) kalana (hata) ait serbestlik derecesinin (v_2) kesişiminden, F çizelge değeri bulunur (Box ve Draper, 1987).

Çizelge 1 F dağılımı (%0,1)

$v_1 \backslash v_2$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24
1	4053*	5000*	5404*	5625*	5764*	5859*	5929*	5981*	6023*	6056*	6107*	6158*	6209*	6235*
2	998.5	999.0	999.2	999.2	999.3	999.3	999.4	999.4	999.4	999.4	999.4	999.4	999.4	999.5
3	167.0	148.5	141.1	137.1	134.6	132.8	131.6	130.6	129.9	129.2	128.3	127.4	126.4	125.9
4	74.14	61.25	56.18	53.44	51.71	50.53	49.66	49.00	48.47	48.05	47.41	46.76	46.10	45.77
5	47.18	37.12	33.20	31.09	29.75	28.84	28.16	27.64	27.24	26.92	26.42	25.91	25.39	25.14
6	35.51	27.00	23.70	21.92	20.81	20.03	19.46	19.03	18.69	18.41	17.99	17.56	17.12	16.89
7	29.25	21.69	18.77	17.19	16.21	15.52	15.02	14.63	14.33	14.08	13.71	13.32	12.93	12.73
8	25.42	18.49	15.83	14.39	13.49	12.86	12.40	12.04	11.77	11.54	11.19	10.84	10.48	10.30
9	22.86	16.39	13.90	12.56	11.71	11.13	10.70	10.37	10.11	9.89	9.57	9.24	8.90	8.72
10	21.04	14.91	12.55	11.28	10.48	9.92	9.52	9.20	8.96	8.75	8.45	8.13	7.80	7.64
11	19.69	13.81	11.56	10.35	9.58	9.05	8.66	8.35	8.12	7.92	7.63	7.32	7.01	6.85
12	18.64	12.97	10.80	9.63	8.89	8.38	8.00	7.71	7.48	7.29	7.00	6.71	6.40	6.25
13	17.81	12.31	10.21	9.07	8.35	7.86	7.49	7.21	6.98	6.80	6.52	6.23	5.93	5.78
14	17.14	11.78	9.73	8.62	7.92	7.43	7.08	6.80	6.58	6.40	6.13	5.85	5.56	5.41
15	16.59	11.34	9.34	8.25	7.57	7.09	6.74	6.47	6.26	6.08	5.81	5.54	5.25	5.10
16	16.12	10.97	9.00	7.94	7.27	6.81	6.46	6.19	5.98	5.81	5.55	5.27	4.99	4.85
17	15.72	10.66	8.73	7.68	7.02	6.56	6.22	5.96	5.75	5.58	5.32	5.05	4.78	4.63
18	15.38	10.39	8.49	7.46	6.81	6.35	6.02	5.76	5.56	5.39	5.13	4.87	4.59	4.45
19	15.08	10.16	8.28	7.26	6.62	6.18	5.85	5.59	5.39	5.22	4.97	4.70	4.43	4.29
20	14.82	9.95	8.10	7.10	6.46	6.02	5.69	5.44	5.24	5.08	4.82	4.56	4.29	4.15
21	14.59	9.77	7.94	6.95	6.32	5.88	5.56	5.31	5.11	4.95	4.70	4.44	4.17	4.03
22	14.38	9.61	7.80	6.81	6.19	5.76	5.44	5.19	4.99	4.83	4.58	4.33	4.06	3.92
23	14.19	9.47	7.67	6.69	6.08	5.65	5.33	5.09	4.89	4.73	4.48	4.23	3.96	3.82
24	14.03	9.34	7.55	6.59	5.98	5.55	5.23	4.99	4.80	4.64	4.39	4.14	3.87	3.74

Ek 2 Farklı sıcaklıklarda Co-Al alaşımının katı-sıvı ekstraksiyonunun model denkleminin uygunluğunun incelenmesi

Şekil E 2.1 (Sıcaklık= 10°C, Katı/sıvı reaktan oranı=3g/L, NaOH=4M, Tanecik boyutu =10-38µm)

$i := 0, 1.. 8$

$$.64 \cdot 3000 = 1.92 \times 10^3$$

$t_i :=$ $w_i :=$

1
3
5
7.5
10
12.5
15
20
30

637.5
1054
1148
1284
1375
1434
1506
1588
1577

$$x_i := \frac{w_i}{1920}$$

$x_i =$

0.33
0.55
0.6
0.67
0.72
0.75
0.78
0.83
0.82

$$y_i := \ln(x_i)$$

$y_i =$

-1.103
-0.6
-0.514
-0.402
-0.334
-0.292
-0.243
-0.19
-0.197

$$tt_i := \frac{1}{t_i}$$

$tt_i =$

1
0.333
0.2
0.133
0.1
0.08
0.067
0.05
0.033

$b := \text{slope}(tt, y)$

$sb := \text{intercept}(tt, y)$

$$b = -0.917$$

$$sb = -0.227$$

$$h_i := b \cdot tt_i + sb$$

$h_i =$

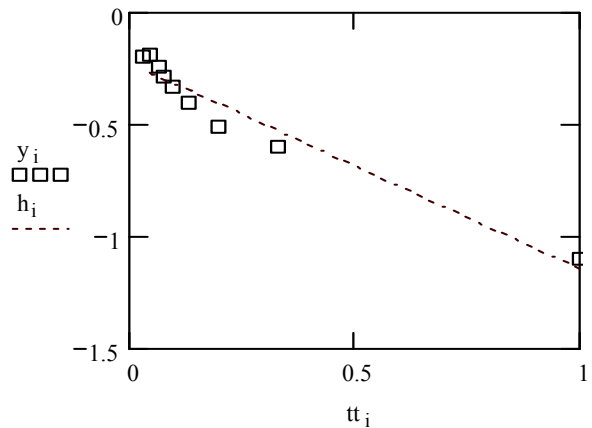
-1.144
-0.533
-0.41
-0.349
-0.319
-0.3
-0.288
-0.273
-0.258

$$a := \frac{\sum_i y_i}{9}$$

$$a = -0.43$$

$$RR := \frac{\sum_i (h_i - a)^2}{\sum_i (y_i - a)^2}$$

$$RR = 0.951$$



Şekil E 2.2 (Sıcaklık= 25°C, Katı/sıvı reaktan oranı=3g/L, NaOH=4M, Tanecik boyutu =10-38µm)

$i := 0, 1.. 8$

$$.64 \cdot 3000 = 1.92 \times 10^3$$

$t_i :=$ $w_i :=$

1
3
5
7.5
10
12.5
15
20
30

1190
1648
1748
1813
1814
1796
1832
1841
1840

$$x_i := \frac{w_i}{1920}$$

$x_i =$

0.62
0.86
0.91
0.94
0.94
0.94
0.95
0.96
0.96

$$y_i := \ln(x_i)$$

$y_i =$

-0.478
-0.153
-0.094
-0.057
-0.057
-0.067
-0.047
-0.042
-0.043

$$tt_i := \frac{1}{t_i}$$

$tt_i =$

1
0.333
0.2
0.133
0.1
0.08
0.067
0.05
0.033

$b := \text{slope}(tt, y)$

$sb := \text{intercept}(tt, y)$

$$b = -0.457$$

$$sb = -0.014$$

$$h_i := b \cdot tt_i + sb$$

$h_i =$

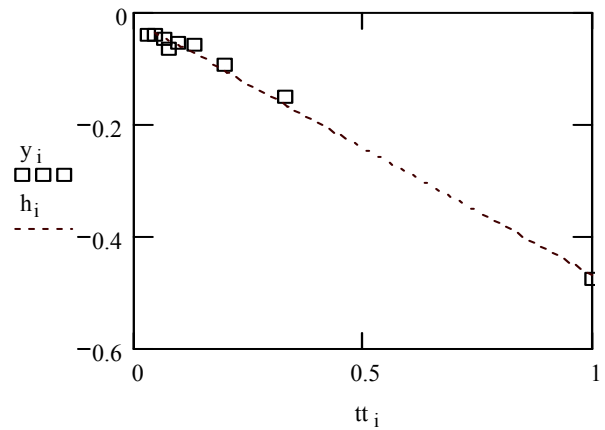
-0.471
-0.166
-0.105
-0.075
-0.06
-0.05
-0.044
-0.037
-0.029

$$a := \frac{\sum_i y_i}{9}$$

$$a = -0.115$$

$$RR := \frac{\sum_i (h_i - a)^2}{\sum_i (y_i - a)^2}$$

$$RR = 0.993$$



Şekil E 2.3 (Sıcaklık= 40°C, Katı/sıvı reaktan oranı=3g/L, NaOH=4M, Tanecik boyutu =10-38µm)

$i := 0, 1.. 8$

$$.64 \cdot 3000 = 1.92 \times 10^3$$

$t_i :=$ $w_i :=$

1
3
5
7.5
10
12.5
15
20
30

1279
1605
1674
1655
1701
1616
1601
1583
1582

$$x_i := \frac{w_i}{1920}$$

$x_i =$

0.67
0.84
0.87
0.86
0.89
0.84
0.83
0.82
0.82

$$y_i := \ln(x_i)$$

$y_i =$

-0.406
-0.179
-0.137
-0.149
-0.121
-0.172
-0.182
-0.193
-0.194

$$tt_i := \frac{1}{t_i}$$

$tt_i =$

1
0.333
0.2
0.133
0.1
0.08
0.067
0.05
0.033

$b := \text{slope}(tt, y)$

$sb := \text{intercept}(tt, y)$

$$b = -0.244$$

$$sb = -0.138$$

$$h_i := b \cdot tt_i + sb$$

$h_i =$

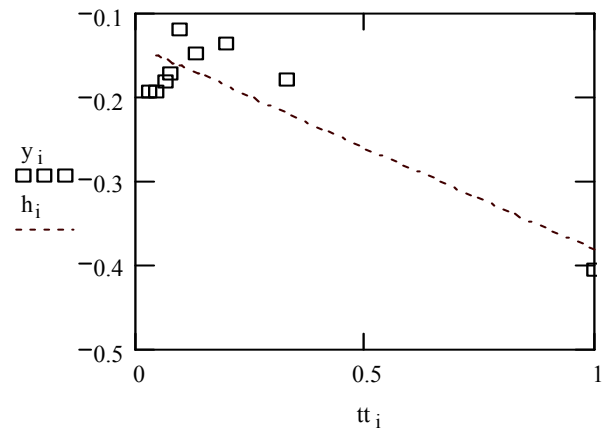
-0.382
-0.22
-0.187
-0.171
-0.163
-0.158
-0.155
-0.151
-0.147

$$a := \frac{\sum y_i}{9}$$

$$a = -0.193$$

$$RR := \frac{\sum_i (h_i - a)^2}{\sum_i (y_i - a)^2}$$

$$RR = 0.789$$



ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 10.11.1980

Doğum yeri Elazığ

Lise 1995-1997 Otakçılar Lisesi

Lisans 1999-2004 Yıldız Üniversitesi İnşaat Fakültesi
Çevre Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans 2004-2007 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı