

95055

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**RANEY-GÜMÜŞ KATALİZÖRÜN
HAZIRLANMASINDA EKSTRAKSİYON
KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

Kimya Yük. Müh. İnci UYGUN SALT

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

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi : 25 Ağustos 2000
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Selahattin GÜLTEKİN (YTÜ)
Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Z. İlsen ÖNSAN (BÜ)
Prof. Dr. Ekrem EKİNCİ (İTÜ)

Selahattin Gültekin
Z. İlsen Önsan
Ekrem Ekinci

İSTANBUL, 2000

İÇİNDEKİLER

Sayfa

| | |
|---|------|
| SİMGE LİSTESİ..... | iv |
| ŞEKİL LİSTESİ..... | v |
| ÇİZELGE LİSTESİ..... | vi |
| ÖNSÖZ..... | vii |
| ÖZET..... | viii |
| ABSTRACT..... | ix |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 2. KATALİZÖR HAZIRLAMA YÖNTEMLERİ..... | 3 |
| 2.1 Genel Hazırlama Yöntemleri..... | 3 |
| 2.1.1 Çöktürme..... | 3 |
| 2.1.2 Emdirme..... | 4 |
| 2.2 Özel Hazırlama Yöntemleri..... | 5 |
| 2.2.1 Raney-Metal..... | 5 |
| 3. KATI-SIVI EKSTRAKSİYON YÖNTEMİ..... | 8 |
| 3.1 Temel Prensipler..... | 8 |
| 3.2 Katı-Sıvı Ekstraksiyon Hızını Etkileyen Faktörler..... | 8 |
| 4. AKIŞKAN-KATI KATALİTİK OLMAYAN REAKSİYONLAR..... | 10 |
| 4.1 Endüstriyel Heterojen Reaksiyon Örnekleri..... | 11 |
| 4.2 Katalizlenmemiş Heterojen Reaksiyon Mekanizması..... | 12 |
| 4.3 Akışkan-Katı Reaksiyonları için Matematiksel Model..... | 13 |
| 4.3.1 İlerleyen dönüşüm modeli..... | 13 |
| 4.3.2 Reaksiyona girmemiş merkez modeli..... | 13 |
| 4.3.2.1 Boyutu değişmeyen küresel tanecikler için reaksiyona girmemiş merkez modeli..... | 15 |
| 4.3.2.2 Reaksiyona girmemiş merkez modelinin (ilerleyen kabuk) uygulanabilirliği için kriter..... | 20 |
| 4.3.2.3 Büzülen küresel tanecikler | 20 |
| 4.3.2.4 Kontrol edici adımların ortak hareketi..... | 23 |
| 5. DENEYSEL ÇALIŞMA ve VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ..... | 24 |
| 5.1 Katı-sıvı ekstraksiyon deneylerinin yapılışı..... | 24 |
| 5.2 Deneysel Veriler ve Deneysel Verilerin Değerlendirilmesi..... | 27 |
| 5.2.1 Sıcaklığın katı-sıvı ekstraksiyon hızına etkisi..... | 27 |
| 5.2.2 Deneysel verilerden aktivasyon enerjisinin belirlenmesi..... | 30 |
| 5.2.3 Tanecik boyutunun katı-sıvı ekstraksiyon hızına etkisi..... | 33 |
| 5.3 Deneysel Verilerin Modellenmesi..... | 36 |

| | |
|------------------------------|----|
| 6. SONUÇLAR ve TARTIŞMA..... | 55 |
| KAYNAKLAR..... | 57 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 59 |



SİMGE LİSTESİ

| | |
|-----------|---|
| b | Reaksiyonda B reaktanının stokiometrik katsayısı |
| C_{A_g} | A reaktanının akışkan içindeki konsantrasyonu, gmol/cm^3 |
| C_{A_s} | A reaktanının tanecik yüzeyindeki konsantrasyonu, gmol/cm^3 |
| D_a | Damköhler sayısı = $k_s R / D_e$ |
| D_e | Kül tabakası boyunca reaktanın etkin difüzyon katsayısı, m^2/s |
| D_{AB} | Difüzyon katsayısı, cm^2/s |
| d_p | Tanecik çapı, μ |
| E | Aktivasyon enerjisi, kJ/mol |
| k | Reaksiyon hız katsayısı, dak^{-1} |
| k_g | Akışkan ve tanecik arasındaki kütle aktarım katsayısı, cm/s |
| k_s | Birim yüzeye dayanan birinci derece reaksiyon hız katsayısı, cm/s |
| L | Düz plaka şekilli tanecik uzunluğu, cm |
| M_B | Çözücünün molekül ağırlığı |
| N_A | A reaktanının mol sayısı, mol |
| N_B | B reaktanının mol sayısı, mol |
| Q_A | Merkez yüzeyi boyunca A reaktanının akısı, $\text{mol A}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ |
| Q_{A_c} | Reaksiyon merkez yüzeyi boyunca A reaktanının akısı, $\text{mol A}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ |
| Q_{A_s} | Taneciğin en dış yüzeyi boyunca A reaktanının akısı, $\text{mol A}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ |
| R | Taneciğin çapı, cm |
| R_g | Evensel gaz sabiti, J/mol.K |
| R_0 | Taneciğin başlangıç çapı, cm |
| r_c | Reaksiyona girmemiş merkez yarıçapı, cm |
| r_0 | Katı-sıvı ekstraksiyon sırasında gerçekleşen reaksiyonun başlangıç hızı, dak^{-1} |
| S_{ex} | Taneciğin değişmeyen dış yüzeyi, cm^2 |
| T | Sıcaklık, K |
| t | Zaman, s |
| V_A | Çözünenin molar hacmi, cm^3/mol |
| V | Tanecik hacmi, cm^3 |
| y | Alüminyumun katı-sıvı ekstraksiyon kesri |

GreK Simgeleri

| | |
|----------|---|
| ρ_B | Katı içindeki B' nin molar yoğunluğu, gmol B/cm^3 katı |
| μ_B | Çözeltinin viskozitesi, cp |
| τ | Bir taneciğin tam reaksiyonu için gerekli zaman, s |
| χ | Çözücünün assosiasyon parametresi |

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

| | | |
|------------|---|----|
| Şekil 4.1 | Reaksiyona giren katı taneciklerin farklı davranış türleri..... | 10 |
| Şekil 4.2 | İlerleyen-dönüşüm modeline göre reaksiyon katı tanecik boyunca sürekli olarak ilerleyişi..... | 14 |
| Şekil 4.3 | Reaksiyona girmemiş merkez modeline göre reaksiyon bölgesinin katının içine doğru hareketi..... | 14 |
| Şekil 5.1 | Deney düzeneği..... | 25 |
| Şekil 5.2 | Sıcaklığın katı-sıvı ekstraksiyon hızına etkisi ($d_p \leq 45 \mu$, %25' lik NaOH çözeltisi, 1500 rpm karıştırma hızı)..... | 28 |
| Şekil 5.3 | Sıcaklığın katı-sıvı ekstraksiyon hızına etkisi ($d_p = 53-75 \mu$, %25' lik NaOH çözeltisi, 1500 rpm karıştırma hızı)..... | 28 |
| Şekil 5.4 | Sıcaklığın katı-sıvı ekstraksiyon hızına etkisi ($d_p = 90-125 \mu$, %25' lik NaOH çözeltisi, 1500 rpm karıştırma hızı)..... | 29 |
| Şekil 5.5 | Sıcaklığın katı-sıvı ekstraksiyon hızına etkisi ($d_p = 125-150 \mu$, %25' lik NaOH çözeltisi, 1500 rpm karıştırma hızı)..... | 29 |
| Şekil 5.6 | Raney Ag-Al alaşımından alüminyumun katı-sıvı ekstraksiyonunun Arrhenius davranışı..... | 31 |
| Şekil 5.7 | Tanecik boyutunun katı-sıvı ekstraksiyon hızına etkisi (10 °C, %25' lik NaOH çözeltisi, 1500 rpm karıştırma hızı)..... | 34 |
| Şekil 5.8 | Tanecik boyutunun katı-sıvı ekstraksiyon hızına etkisi (25 °C, %25' lik NaOH çözeltisi, 1500 rpm karıştırma hızı)..... | 34 |
| Şekil 5.9 | Tanecik boyutunun katı-sıvı ekstraksiyon hızına etkisi (35 °C, %25' lik NaOH çözeltisi, 1500 rpm karıştırma hızı)..... | 35 |
| Şekil 5.10 | Tanecik boyutunun katı-sıvı ekstraksiyon hızına etkisi (50 °C, %25' lik NaOH çözeltisi, 1500 rpm karıştırma hızı)..... | 35 |
| Şekil 5.11 | 10 °C' de Raney alaşımın katı-sıvı ekstraksiyonunda $\log[y/(1-y)]-1/t$ grafiği (%25' lik NaOH çözeltisi, 1500 rpm karıştırma hızı)..... | 40 |
| Şekil 5.12 | 25 °C' de Raney alaşımın katı-sıvı ekstraksiyonunda $\log[y/(1-y)]-1/t$ grafiği (%25' lik NaOH çözeltisi, 1500 rpm karıştırma hızı)..... | 43 |
| Şekil 5.13 | 35 °C' de Raney alaşımın katı-sıvı ekstraksiyonunda $\log[y/(1-y)]-1/t$ grafiği (%25' lik NaOH çözeltisi, 1500 rpm karıştırma hızı)..... | 46 |
| Şekil 5.14 | 50 °C' de Raney alaşımın katı-sıvı ekstraksiyonunda $\log[y/(1-y)]-1/t$ grafiği (%25' lik NaOH çözeltisi, 1500 rpm karıştırma hızı)..... | 49 |
| Şekil 5.15 | $d_p \leq 45 \mu$ ' da Raney alaşımın katı-sıvı ekstraksiyonunda $\log[y/(1-y)]-1/t$ grafiği (%25' lik NaOH çözeltisi, 1500 rpm karıştırma hızı)..... | 50 |
| Şekil 5.16 | $d_p = 53-75 \mu$ ' da Raney alaşımın katı-sıvı ekstraksiyonunda $\log[y/(1-y)]-1/t$ grafiği (%25' lik NaOH çözeltisi, 1500 rpm karıştırma hızı)..... | 51 |
| Şekil 5.17 | $d_p = 90-125 \mu$ ' da Raney alaşımın katı-sıvı ekstraksiyonunda $\log[y/(1-y)]-1/t$ grafiği (%25' lik NaOH çözeltisi, 1500 rpm karıştırma hızı)..... | 52 |
| Şekil 5.18 | $d_p = 125-150 \mu$ ' da Raney alaşımın katı-sıvı ekstraksiyonunda $\log[y/(1-y)]-1/t$ grafiği (%25' lik NaOH çözeltisi, 1500 rpm karıştırma hızı)..... | 53 |

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

| | | |
|-------------|---|----|
| Çizelge 2.1 | Metal katalizör bileşimleri ve uygulamaları..... | 7 |
| Çizelge 4.1 | Endüstriyel katalitik olmayan heterojen reaksiyonlar..... | 11 |
| Çizelge 4.2 | Değişik boyutlu parçacıklar için dönüşüm-zaman ifadeleri, büzülen merkez modeli..... | 22 |
| Çizelge 5.1 | Deneysel verilerin işlendiği çizelge örneği..... | 27 |
| Çizelge 5.2 | Raney Ag-Al alaşım ve sodyum hidroksit çözeltisi arasındaki reaksiyonun başlangıç hızları (r_0)..... | 31 |
| Çizelge 5.3 | Belirlenen a ve b kinetik parametreleri..... | 53 |



ÖNSÖZ

Günümüzde enerjiye olan ihtiyacın artmasıyla temel enerji kaynaklarına alternatif olarak, kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüştürüldüğü yakıt pilleri önem kazanmıştır. Sulu elektrolitler içeren yakıt pillerinin elektrotları, katalizör gibi hareket eden bir maddenin kullanımını gerektirir. 1955 yılında Justi ve arkadaşları bir yakıt pili elektrodunda Raney-Nikel' i uygulayana kadar bu konuda bir gelişme kaydedilmemiştir. Raney-Ni başlıca hidrojen elektrotlarda kullanılmıştır. Nikelden başka Raney tipi metaller ortaya konulmuş, ancak nadiren yakıt pilinde kullanılmıştır. Gümüş de, alkali elektrolitte oksijen indirgemesi için çok iyi bir katalizördür ve Raney yöntemiyle hazırlanabilmesine rağmen kinetiği üzerine çalışma yapılmamıştır.

Bu çalışmada Raney-Ag' ün katı-sıvı ekstraksiyon yöntemiyle hazırlanması sırasında gerçekleşen kinetik incelenmiştir. Değişik tanecik boyutlarında Raney Ag-Al alaşım kullanılarak farklı sıcaklıklar için deneyler yapılmış ve önerilen model denklemlerle karşılaştırılmıştır.

Çalışmalarım süresince öneri ve yardımlarıyla beni destekleyen tez danışmanım Prof. Dr. Selahattin Gültekin' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarıma maddi destek sağlayan YTÜ Araştırma Fonu' na (YTÜAF, 95-A-07-01-03) teşekkür ederim. Çalışmalarımın başlangıç aşamasında önerilerini aldığım Sayın Prof. Dr. Hüseyin Afşar'a, yardım ve desteklerini esirgemeyen bölümümüz öğretim üyelerine başta Bölüm Başkanımız Sayın Prof. Dr. Salih Dinçer ve Anabilim Dalı Başkanımız Sayın Prof. Dr. Neşet Kadırgan' a ve araştırma görevlisi arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımda ve her zaman beni sevgi ve sabırla destekleyen Eşim Araş. Gör. Yavuz Salt' a ve çocukluğumdan bugüne kadar okul hayatımda önerilerinden yararlandığım ANNEM Birsen Uygun' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET

Raney-Ag, özellikle elektrokatalizör olarak hidrojen-oksijen yakıt pillerinde katod yapımında kullanılmaktadır. Bir Raney-metal katalizör olan Raney-Ag derişik sodyum hidroksit çözeltisi ile Raney Ag-Al (ağırlıkça %50:50) alaşımdan alüminyumun katı-sıvı ekstraksiyonu ile hazırlanır. Raney Ag-Al alaşımdaki alüminyumun sodyum hidroksitle katı-sıvı ekstraksiyonu, aynı zamanda sıvı-katı katalitik olmayan bir reaksiyondur.

Bu çalışmada, Raney Ag-Al alaşımdan alüminyumun sabit alkali konsantrasyonunda (%25' lik NaOH) katı-sıvı ekstraksiyonunun kinetiği, reaksiyon karışımındaki alüminyum miktarının artışı izlenerek incelenmiştir. Deneyler $d_p \leq 45\mu$, $d_p = 53-75\mu$, $d_p = 90-125\mu$ ve $d_p = 125-150\mu$ ortalama tanecik boyutlarında Raney Ag-Al alaşım kullanarak 10, 25, 35 ve 50°C sıcaklıklarda ve karıştırılmalı kesikli bir reaktörde gerçekleştirilmiştir.

Yüksek karıştırma hızında çalışılarak dış kütle aktarım direnci ortadan kaldırılmıştır. Sıcaklığın artışıyla katı-sıvı ekstraksiyon hızının arttığı gözlenmiş ve dış ve iç kütle aktarım sınırlamasının olmadığı başlangıç koşullarında katı-sıvı ekstraksiyonun aktivasyon enerjisinin 52-60 kJ/mol aralığında olduğu belirlenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda tanecik boyutunun etkili olmadığı görülmüştür.

90-125 μ ortalama tanecik boyutu için Raney Ag-Al' un ve 25 °C' de katı-sıvı ekstraksiyon işleminden sonra elde edilen Raney-Ag' ün yüzey alanı ölçümleri karşılaştırılmış ve yüzey alanının $0.52 \pm 0.05 \text{ m}^2/\text{gr}$ dan $7.4 \pm 0.1 \text{ m}^2/\text{gr}$ a arttığı gözlenmiştir.

Deneysel verilere zincir dallanmayı en yavaş adım kabul eden Prout-Tompkins modeli uygulanmıştır. Reaksiyon hız katsayısı k' nın da, zamanın karesiyle ters orantılı olarak değiştiği kabul edilerek ve deneysel hatalar gözönünde bulundurularak model denkleminin, Raney Ag-Al alaşımdan alüminyumun sodyum hidroksit çözeltisiyle ekstraksiyonuna uygun olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Raney-Ag katalizör, Raney Ag-Al alaşım, katı-sıvı ekstraksiyon

ABSTRACT

Raney-Ag is particularly used as an electrocatalyst in producing cathodes for hydrogen-oxygen fuel-cells. Raney-Ag, a Raney-metal catalyst, is prepared by leaching out aluminum from Raney Ag-Al (50:50 % wt) alloy with concentrated sodium hydroxide solution. At the same time, the leaching out of aluminum in Raney Ag-Al alloy with sodium hydroxide solution is a liquid-solid noncatalytic reaction.

In this study, the kinetics of leaching of aluminum from Raney Ag-Al alloy had been investigated by following the increase of the amount of aluminum in the reaction mixture at a constant alkaline concentration (sodium hydroxide solution, 25 %). Experiments were carried out in a stirred batch reactor at the different temperatures (i.e., 10, 20, 35 and 35°C) using the different sizes of the alloy particles, i.e. those less than 45 μ , 53 to 75 μ , 90 to 125 μ and 125 to 150 μ .

External mass transfer resistance was eliminated by running at high stirring speed. It was observed that the rate of leaching increased with the increasing of temperature and at the initial conditions in which no limitation of external and internal mass transfer were present. The activation energy of the leaching was ranged between 52-60 kJ/mol. At high temperatures, it was observed that particle size did not have any effect on leaching rate.

For the average particle size, 90 to 125 μ , the fresh surface area of Raney Ag-Al was compared with the surface area of Raney-Ag obtained after leaching at 25°C, and it was observed that the surface area increased from 0.52 ± 0.05 m²/gr to 7.4 ± 0.1 m²/gr.

Prout-Tompkins' s model which assumed that chain-branching is the slowest step was applied to the experimental data. By assuming that the reaction rate constant is also changed as inversely proportional to the square of time, it was determined that the model equation is suitable for the leaching out of aluminum from Raney Ag-Al alloy with sodium hydroxide solution , within the experimental mistake.

Keywords: Raney-Ag catalyst, Raney Ag-Al alloy, leaching.

1. GİRİŞ

Yakıt pili, Carnot çevrimi sınırlaması olmaksızın kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüştüğü önemli bir cihazdır. H_2/O_2 alkalik yakıt pilleri sürekli olarak kullanılan yakıt pillerinden biridir (Al-Saleh vd., 1994). Yakıt pili, termal enerji ile elektrik üretiminde olduğu gibi konvansiyonel termal güç istasyonlarının zararlı etkilerine sahip değildir. İlk yakıt pili, İngiliz fizikçi Sir William Robert Grove tarafından 1839' da yapılmıştır (Laidler ve Meiser, 1982). Buna rağmen, ancak son on yılda bu tip verimli pillerin yapısında bazı başarılar elde edilmiştir.

Sulu elektrolitler içeren yakıt pillerinin elektrotları, elektrot işleminde karşılaşılan aşırı voltajı indirmek için katalizör gibi hareket eden bir maddenin kullanımını gerektirir. Katalitik olarak aktif olan bu madde, elektrolitle temas halinde bulunan elektrot yüzey alanı başına maksimum akım yoğunluğuna ulaşmak için uygun bir elektrot hücresi içinde iyice parçalanmış olmalıdır. 1955 yılında Justi ve arkadaşları bir yakıt pili elektrodunda Raney-Nikel' i uygulayana kadar bu konuda bir gelişme kaydedilmemiştir (Binder vd., 1972). Pilde hem katod hem de anod için katalizör önemlidir ancak çalışmaların doğası nedeniyle ayrıntılı katalizör bilgileri mevcut değildir. Bazı piller, platin anodlar ve katodlarla elektrolitik olarak asidik iyon değiştirici membranlar kullanır. Diğerleri elektrolitik olarak KOH' den yararlanır. Pt elektrotların dışında, oksijen elektrot için değişik gümüş bileşimleri ve hidrojen elektrot için nikel bileşimlerin ele alındığı çalışmalar mevcuttur (Thomas, 1970).

Raney-Ni, katı-sıvı ekstraksiyon yöntemi ile hazırlanan Raney-metal katalizördür. 1925'de hazırlama yönteminin patentini alan Murrey Raney'den sonra Raney adını almıştır. Raney-Ni katalizör, alkali çözelti ile nikel-alüminyum alaşımından (ağırlıkça %50:50) alüminyumun büyük miktarının katı-sıvı ekstraksiyonu ile hazırlanır. Alüminyumun ekstraksiyonu sonucu geride katalitik olarak aktif Raney-Ni katalizör kalır (Satterfield, 1991).

Raney-Ni başlıca hidrojen elektrotlarda kullanılmıştır. Nikelden başka Raney tipi metaller ortaya konulmuş, ancak nadiren yakıt pilinde kullanılmıştır. Gümüş de, alkali elektrolitte oksijen indirgemesi için çok iyi bir katalizördür ve Raney yöntemi çok iyi parçalanmış gümüş hazırlanmasında da kullanılabilir. Raney-gümüş (Raney-Ag), Siemens ve Varta tarafından üretilen pillerde de kullanılmaktadır (Binder vd., 1972).

Bu çalışmada, ağırlıkça %50 Ag ve % 50 Al içeren Raney Ag-Al alaşımından alüminyum, derişik sodyum hidroksit çözeltisi kullanılarak farklı deneysel koşullarda katı-sıvı ekstraksiyon yöntemiyle ekstrakte edilmiştir. Bu katı-sıvı ekstraksiyon işlemleri akışkan-katı katalitik olmayan reaksiyon için bir örnek oluşturmaktadır. Alüminyum ve sodyum hidroksit arasındaki reaksiyonla alüminyum alaşımından uzaklaştırılmış ve geride gözenekli, aktif bir yapı kalmıştır. Reaksiyon ürünleri hidrojen ve sodyum alüminattır. Reaksiyon karışımından belli zaman aralıklarında alınan örneklerdeki alüminyum miktarının artışı izlenerek katı-sıvı ekstraksiyonun ilerlemesi incelenmiştir. Örneklerdeki alüminyum miktarı kompleksometrik titrasyon yöntemiyle belirlenmiştir.

Raney Ag-Al' dan alüminyumun sodyum hidroksit çözeltisiyle katı-sıvı ekstraksiyonuna sıcaklığın ve tanecik boyutunun etkisi incelenmiştir. İç ve dış kütle aktarımının katı-sıvı ekstraksiyonunu sınırlamadığı başlangıç koşullarında ilk hız verileri hesaplanarak $\ln(r_0) - 1/T$ grafiğinden aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Model olarak, Prout ve Tompkins (1944)' in zincir dallanmayı en yavaş adım kabul ederek otokatalitik reaksiyonlar için türettiği denklem deneysel verilere uygulanmıştır.

2. KATALİZÖR HAZIRLAMA YÖNTEMLERİ

2.1. 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 (Smith, 1981). 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 yaygın olarak kullanılır.

2.1.1 Çöktürme

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

Son katalizörde destek bulunması gerekiyorsa orijinal çökme iyice parçalanmış destek süspansiyonunun ya da başlangıçta çözeltide mevcut olan ve desteğe dönüştürülecek bileşenin veya süspansiyonunun varlığında gerçekleştirilir. Bu nedenle, çözünür olan alüminyum tuzu çökme sırasında alüminyum hidroksite ve sonunda alüminyum oksite dönüştürülmelidir. Genellikle çözünür formda alüminyum oksit ile başlama, muhtemelen kalsine edilmiş alüminyum oksit ile başlamadan daha az istenir. Çünkü reaktan olarak çözünür alüminyum tuzu kullanımı, katalizör ve taşıyıcının istenmeyen reaksiyon olasılığını artırır. Silis daha az reaktiftir ve bu problem ile karşılaşılabilir (Satterfield, 1991).

Katalizör taneciklerinin son boyut ve şekli, gözenek boyutu ve gözenek boyut dağılımını da etkileyebilecek olan şekillendirme prosesi ile belirlenir. Talaş, selüloz, nişasta ve sonradan yanabilen diğer maddelerin %5-15 karışımını içeren bir katalizörde daha büyük gözeneklerle karşılaşılabilir. 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.

Kurutma ve şekillendirme işlemlerinden sonra katalizör aktifleştirilir, yani katalizör fiziksel ve kimyasal değişimlerle aktif hale getirilir. Bu, tipik olarak kalsinasyona ya da bozunmaya neden olan ısıtmayı kapsar. Metalik bir katalizör isteniyorsa bunu indirgeme izler.

Çöktürme yönteminin bazı avantajları şunlardır: Çoğunlukla, çeşitli katalizör içeriklerinin moleküler ölçekte daha üniform karışmasını sağlar. Son katalizör taneciğinde aktif merkezlerin (türlerin) 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. İki ya da daha çok metal bileşen mevcut ise, kesikli bir işlemde metal bileşenler farklı hızlarda ve sırayla çökebilirler. Bu nedenle katının son yapısı etkilenebilir. Katalizörün son fiziksel ve kimyasal yapısı çökme pH 'ına karşı çok duyarlıdır. Çökme pH' ı iyi karıştırmalı bir kapta sürekli olarak kontrol edilir (Satterfield, 1991).

2.1.2. 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 bir madde 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 olan (aktivasyon) oksidin metalik nikel indirgenmesi, ekipman boyunca 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 bileşeni çöktürmek ve mevcut zehiri uzaklaştırmak gerekli olabilir.

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 monomoleküler tabakanın yalnızca küçük bir kesri eklendiğinde, katalizör miktarındaki artış, hızı artırır. Bununla beraber, bazı durumlarda taşıyıcı üzerinde katalizörün dağılım hızı da önemli olduğundan taşıyıcıya büyük miktarlarda eklenmesi faydalı olmayabilir. (Smith, 1981).

Katalizör taneciklerinin boyut ve şekli taşıyıcınıniki 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 etrafı mevcut diğer madde ile çevrilir ve reaksiyon için uygun olmaz (Satterfield, 1991).

2.2. Özel Hazırlama Yöntemleri

Sayısız özel teknik olmasına rağmen bunların uygulamaları sınırlıdır. Bununla beraber, bu teknikler katalizörün elde edilebileceği ve kullanılabilceği çeşitli yolları gösterir. Özel yöntemler ile hazırlanan katalizörlerden biri de Raney-metaldir.

2.2.1. Raney-metal

Katalizörler metal alaşımlarından hazırlanabilirler. En basit alaşım yapısı iki bileşenden oluşur: Biri katalitik madde ve diğeri katalitik maddeye zarar vermeyecek olan ve çözücüyle çözünebilen bileşen. Bu tipteki bazı alaşımlar nikel ve alüminyumdan oluşur. Daha kompleks alaşımlar ise çözünmeyen kısım içeren iki veya daha fazla katalitik maddeden yapılıdır. Çözünebilen kısım ya alüminyum ya silikon 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).

Katı-sıvı ekstraksiyon ile hazırlanan metal katalizörler arasında en iyi bilinen hidrojen reaksiyonları için oldukça aktif olan Raney nikeldir (Satterfield, 1991). 1925 yılında Murray

Raney iyice bölünmüş nikel katalizörü ortaya çıkararak intermetalik bir bileşimin yapılanmasını içeren U.S. patenti aldı. Bu bileşik, ağırlıkça %50 Ni ve ağırlıkça %50 Al içeren bir alaşım oluşturmak üzere erimiş haldeki nikel ve alüminyumunu reaksiyona sokarak hazırlandı. Katı madde küçük parçacıklar halinde öğütüldükten sonra alüminyumun çözünmesi için sodyum hidroksitle reaksiyona sokuldu ve geriye katalitik nikel kaldı. Hazırlama yönteminin patentini alan Murray Raney'den sonra bu katalizör Raney adını aldı. Bu konuyla ilgili diğer patentler 1927 ve 1933'te yine Raney'e verildi (Baldi, 1987). İlk kullanım alanları Lieber ve Morritz (1953) tarafından yeniden incelendi (Satterfield, 1991).

Maksimum aktivite ve yapısal kararlılığı sağlamak amacıyla, katı-sıvı ekstraksiyondan sonra bir miktar alüminyum geride kalmalıdır ve bir miktar hidratlanmış alüminyum oluşturulmalı ve tutulmalıdır. Bu, yapısal iletici olarak hareket edebilir. Katalizörün yüzey alanı 80-100 m²/g aralığında olabilir. Kullanıldıkça bozulan katalizör birkaç kez katı-sıvı ekstraksiyon işleminden geçirilerek yeniden aktive edilebilir. Çoğunlukla su veya organik bir çözücü altında depolanır. Raney nikel, ince tozlardan büyük tanecik aralığına kadar çeşitli boyutlarda ticari olarak sağlanabilir.

Raney kobalt, Raney bakır gibi katalizörleri hazırlamak amacıyla diğer alüminyumlu metal alaşımlarına da katı-sıvı ekstraksiyon yöntemi uygulanabilir. Ancak bunlar sınırlıdır (Satterfield, 1991).

Tipik katalitik maddeler metaller, metal oksitler ve metal sülfürleri kapsar ve gerektiğinde birbirleriyle olan kombinasyonları da elde edilebilir. Periyodik çizelgedeki elementlerin yaklaşık yarısı endüstriyel bir katalizörde kullanılır ve başlıbaşına her bir katalizör 10 veya daha fazla element içerebilir (Gates, 1992). Metaller ile katalizlenen bazı tipik reaksiyonlar Çizelge 2.1' de gösterilmektedir. Periyodik çizelgedeki elementlerin %75' inden fazlası metal olduğu için ve kombinasyonlarıyla yüzlerce değişik alaşım yapılabildiğinden Çizelge 2.1' deki liste, ortaya çıkarılanlarla karşılaştırıldığında oldukça azdır. Ayrıca alaşımların katalitik hareketi nispeten az araştırılmıştır (Baldi, 1987).

Çizelge 2.1. Metal katalizör bileşimleri ve uygulamaları (Baldi, 1987).

| 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 | NO _x indirgenmesi |
| Mangan | Hidrokarbon oksidasyonu |
| Osmiyum | C-C bağlarının hidrojenle parçalanması |
| Tungsten | Ağır hidrojen (döteryum)-alkan değişimi |
| Platin | Propan ve CO oksidasyonu |
| Palladyum | C-O bağlarının hidrojenle parçalanması |
| Rutenyum | Alkenlerin hidrojenasyonu |
| Demir-bakır- rutenyum | CO' in hidrojenasyonu |

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 konsantre 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, katının yapısına ve tanecik boyutuna bağlı olarak belirlenir.

Çözünen madde katı içinde homojen olarak dağılmışsa, yüzeye yakın olan madde çözünür ve katı kalıntıyı gözenekli bir yapıda bırakır. Çözücü, daha iç taraftaki çözünen maddeye ulaşmadan önce bu dış tabakaya nüfuz etmelidir. Proses daha zor ilerlemeye başlar ve ekstraksiyon hızı düşer. 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 çoğunlukla çok hızlıdır ve toplam hız üzerine etkisi ihmal edilebilir. Buna rağmen bu üç prosesden biri ekstraksiyon hızının sınırlanmasında rol oynar.

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

3.2. Katı-Sıvı Ekstraksiyon Hızını Etkileyen Faktörler

Bir ekstraksiyon prosesinde ekstraksiyon hızının sınırlanmasına yol açan faktörler ekipman seçimini etkiler. Bu nedenle, katının gözenekli yapısı içinde çözünen madde difüzyonu kontrol edici faktör ise, çözünen maddenin geçmesi gereken mesafenin küçük olması için madde küçük boyutlu olmalıdır. Diğer yandan, taneciklerin yüzeyinden çözelti yığına

doğru çözünen madde difüzyonu kontrol edici faktör ise, akışkanın karışma hızının yüksek hızda olması gereklidir.

Dört önemli faktör vardır. Bunlar:

Tanecik Boyutu. Tanecik boyutu ekstraksiyon hızını birçok yönden etkiler. Daha küçük boyut, katı ve sıvı arasındaki arayüzey 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 gerçekleştirilir ve çok ince maddeli yüzey etkin biçimde kullanılamaz. Genellikle tanecik aralığının küçük olması istenir. Çünkü her taneciğın ekstraksiyon için aynı zamana ihtiyacı vardır. Özellikle daha büyük tanecikler arasındaki açıklığı sıkıştırdığı ve çözücünün akışını engellediğı için büyük miktarlarda ince madde üretiminden sakınılmalıdır.

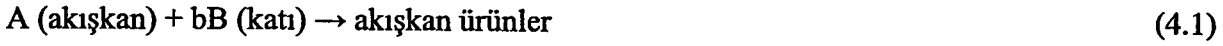
Çözücü. Seçilen sıvı, seçiciliğı iyi bir çözücü olmalıdır ve çözücünün viskozitesi, sirkülasyonun kolayca sağlanması için yeterince düşük olmalıdır. Genellikle başlangıçta nispeten saf çözücü kullanılır, ancak ekstraksiyon ilerledikçe çözünen maddenin konsantrasyonu artar ve ekstraksiyon hızı devamlı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

Sıcaklık. Çoğu durumda, ekstrakte edilen maddenin çözünebilirliğı daha yüksek ekstraksiyon hızı vermek üzere sıcaklıkla artar. Ayrıca sıcaklığın yükselmesi ile difüzyon katsayısının artması beklenir. Difüzyon katsayısının artması ekstraksiyon hızını iletir. Daha üst sıcaklık sınırları söz konusu olduğunda bazı durumların tekrar gözönüne alınması gereklidir. Örneğın şeker ekstraksiyonu sırasında enzim davranışından sakınma zorunluluğı gibi.

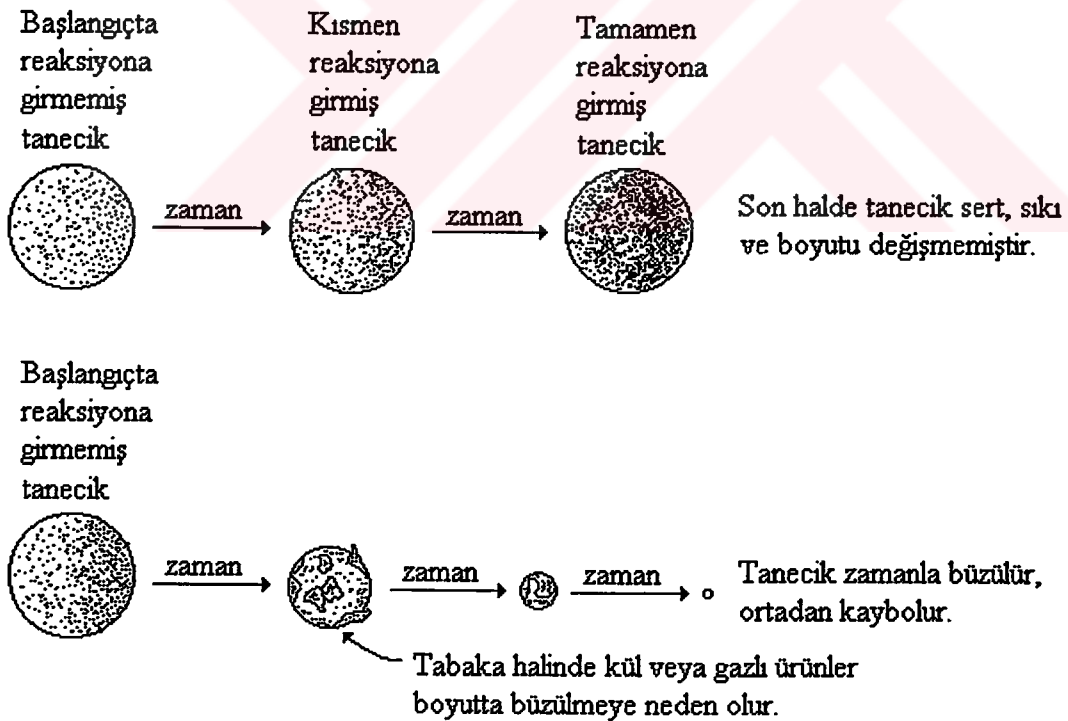
Akışkanın Karıştırılması. Çözücünün karıştırılması eddy difüzyonunu ve bundan dolayı taneciklerin yüzeyinden çözelti yığına madde transferini arttırdığı için önemli bir konudur. Ayrıca ince taneciklerden oluşan süspansiyonların karıştırılması sedimentasyonu önler ve daha etkin kullanım ortak ara yüzeyden gerçekleştirilir (Coulson vd., 1993).

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 (Smith, 1981; Levenspiel, 1972) ve aşağıdaki şekilde olabilir:



Reaktanlar, denklem (4.2) veya denklem (4.3)'deki reaksiyonlarla katı ürün oluşturuyorsa ya da katı tanecikler tabakasız kül olarak kalan büyük miktarlarda safsızlıklar içeriyorsa, reaksiyon süresince katı taneciklerin boyutları Şekil 4.1' de gösterildiği gibi değişmeden kalır. Denklem (4.1)'deki reaksiyonda saf B kullanıldığında ya da tabakalı kül ya da ürün maddesi oluşturulduğunda taneciklerin boyutu büzülür (Levenspiel, 1972).



Şekil 4.1. Reaksiyona giren katı taneciklerin farklı davranış türleri (Levenspiel, 1972).

4.1. Endüstriyel Heterojen Reaksiyon Örnekleri

Endüstriyel açıdan önemli ve katalitik olmayan heterojen reaksiyonlardan bazıları Çizelge 4.1' de gösterilmektedir. Bu tip reaksiyonlar üzerine yapılan araştırmaların katkısıyla gaz-sıvı reaksiyonları için çok sayıda teknik veri bulunmaktadır. Diğer yandan katı-katı reaksiyon üzerine yapılan çalışmalar oldukça sınırlıdır.

Çizelge 4.1. Endüstriyel katalitik olmayan heterojen reaksiyonlar (Perry ve Green, 1985).

| |
|--|
| <p>Gaz-katı</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Uçucu uranyum klorürü geri kazanmak için uranyum oksit üzerine klorürün etkisi 2. Klorür tesiriyle uçucu hale getirerek titanyum oksitten demir oksit safsızlığının uzaklaştırılması. 3. Kömürün yakılması ve gazlaştırılması. 4. Demir üzerine buhar etkisiyle hidrojen üretimi 5. Karbon üzerine buhar etkisiyle mavi gaz üretimi 6. Kalsiyum karpit üzerine atmosferik azot etkisiyle kalsiyum siyanamid 7. Havayla demir sülfid cevherinin 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 sodyum klorür veya fosfat kayası veya sodyum nitrat üzerine sıvı sülfirik asitin etkisi 6. Sülfirik 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 nitrikasit üzerine amonyak etkisiyle amonyum nitrat 5. Suda nitrikoksit absorpsiyonuyla nitrik asit 6. Sulu sodyumiodat üzerine sülfürdioksit etkisiyle iodin geri kazanımı 7. Gazlı hidrojenle bitkisel yağların hidrojenasyonu 8. Sulu etanolaminle yıkayarak 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 etanolaminler yardımıyla petrol türevlerinden sülfürün uzaklaştırılması 5. Sülfirik 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 reaksiyonuyla kalsiyum karpit 5. Leblanc soda külü |
| <p>Gaz-sıvı-katı</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 reaktanların diğer reaktanları içeren başka bir faza aktarılma zorunluluğundan kaynaklanmaktadır. Katalizlenmemiş heterojen sistemdeki fiziksel ve kimyasal hız proseslerinin seri ve/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 tipi aşağıdaki adımlardan oluşur:

1. Birinci faz yığımından 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 gibi.
2. Faz temas modelleri; her bir faz iki ideal akış modelinden birinde olabilir; piston veya geri karıştırmalı akış gibi.
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 birkaçı tamamen bağımsız değildir ve birbirini etkileyebilir. Örneğin, 3. faktör bir sıvı-sıvı reaksiyon olayında 1. ve 4. faktörleri etkiler ve 2 ve 5. faktörleriyle de bağlantılıdır.

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 sistemleri arasında oldukça farklıdır. Yine de her iki sistemdeki değişik proses adımları için biraraya getirilen hız eşitlikleri birbirine denk formlarda ifade edilmelidir. Böylelikle kütle aktarım hızı, kütleli akıya (birim alan ve birim zaman başına kütleyle) göre ifade edildiğinde kimyasal reaksiyon hızında birim hacim başı yerine birim alana dayandırılmalıdır (Perry ve Green, 1985).

4.3. Akışkan-Katı Reaksiyonları için Matematiksel Model

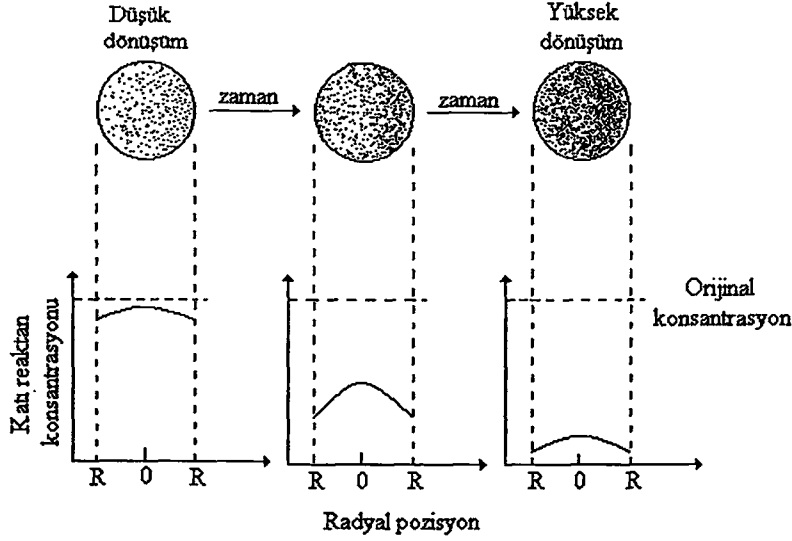
Akışkanla çevrili taneciklerin katalitik olmayan reaksiyonu için idealleştirilmiş basit iki model vardır: İlerleyen-dönüşüm modeli ve reaksiyona girmemiş merkez modeli.

4.3.1. İlerleyen-dönüşüm modeli

Tüm zamanlarda reaktan gazın taneciğe girdiğini ve taneciğin farklı merkezlerinde muhtemelen farklı hızlarda reaksiyona girdiğini düşünelim. Böylece Şekil 4.2' de gösterildiği gibi, katı reaktan tanecik boyunca sürekli olarak ve adım adım dönüşür (Levenspiel, 1972).

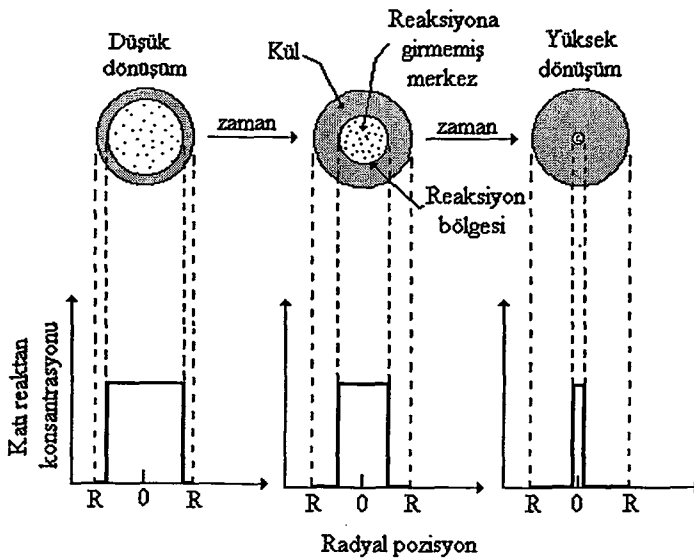
4.3.2. Reaksiyona girmemiş-merkez modeli

Akışkan-katı reaksiyonlarını açıklamak için (daha çok gaz-katı reaksiyonları için) ortaya konan birçok matematiksel model arasından, reaksiyona girmemiş merkez (veya ilerleyen kabuk) modeli olarak adlandırılan basitleştirilmiş bir versiyon gösterilmiştir. Model, katı taneciğin (reaktan B) dış tabakasındaki reaksiyonu başlatmak için bu tabakayı akışkan ve/veya katı ürünler ve inert maddeye (kül) dönüştüren akışkan reaktanı ele alır (Perry ve Green, 1985). Reaksiyon bölgesi katının içine doğru hareket eder ve geride tamamen dönüşmüş madde ve inert katı bırakabilir. Bunlar külü temsil etmektedir (Levenspiel, 1972).



Şekil 4.2. İlerleyen-dönüşüm modeline göre reaksiyon katı tanecik boyunca sürekli olarak ilerleyişi.

Bu model için de iki farklı olay gözönüne alınabilir: İlki, tabakalar kaybolmadan katı ürün ve inert maddenin (kül) sürekli oluşumunun, tanecik boyutunu değişmeden muhafaza edeceğini varsayar (Şekil 4.3). İkincisinde, gazlı ürünlerin oluşumu ve katıların tabakalarının ayrılması gibi nedenlerden dolayı tanecik boyutunun reaksiyonun ilerleyişiyle değişeceği düşünülür. Bu olayların her ikisi için ilave varsayımlar şunlardır: (1) küresel parçacıklar, (2) A için a' mncı derece ve B için sıfıncı dereceli $aA(g \text{ veya } s) + bB(k) \rightarrow \text{ürünler (akışkan ve/veya katı)}$ tipinde tersinmez bir reaksiyon, (3) izotermal koşul şeklindedir (Perry ve Green, 1985).



Şekil 4.3. Reaksiyona girmemiş merkez modeline göre reaksiyon bölgesinin katının içine doğru hareketi (Levenspiel, 1972).

Kısmi olarak reaksiyona girmiş katı taneciklerin kesiti incelendiğinde, çoğunlukla bir kül tabakasıyla çevrelenmiş reaksiyona girmemiş katı madde bulunur. Reaksiyona girmemiş merkezin sınırı, modellerde tanımlandığı gibi olmayabilir. Bununla beraber, çeşitli durumlardan alınan sonuçlar, reaksiyona girmemiş merkez modelinin ilerleyen-dönüşüm modelinden çok daha iyi biçimde gerçek taneciklere yaklaştığını göstermektedir. Kömürün, tahtanın, biriket ve sıkıca sarılmış gazetelerin yanması, reaksiyona girmemiş merkez modeline uymaktadır.

4.3.2.1. Boyutu değişmeyen küresel tanecikler için reaksiyona girmemiş merkez modeli

Reaksiyon sırasında beş adımın meydana geldiğini ele alan bu model Yagi ve Kunii tarafından geliştirilmiştir. Kolaylık olması amacıyla taneciği çevreleyen akışkanın gaz olduğu düşünülmüştür (Levenspiel, 1972).

Adım 1. Gaz reaktan' ın (A), taneciği çevreleyen filmde katının yüzeyine difüzyonu

Adım 2. A'nın, kül tabakası boyunca reaksiyona girmemiş merkezin yüzeyine nüfuz etmesi ve difüzyonu

Adım 3. Bu reaksiyon yüzeyinde A'nın katı ile reaksiyonu

Adım 4. Gaz ürünlerin kül boyunca katının dış yüzeyine difüzyonu

Adım 5. Gaz ürünlerin gaz film boyunca akışkan yığına difüzyonu

Bazı durumlarda adımların bir kısmı mevcut değildir. Örneğin gaz ürünler oluşmamışsa veya reaksiyon tersinmez ise adım 4 ve 5 reaksiyon direncine doğrudan doğruya katkıda bulunmaz. Aynı zamanda, farklı adımların dirençleri birinden diğerine önemli ölçüde değişir ve en yüksek dirençli olan adımın, hızı kontrol eden adım olduğu kabul edilir.

Bu işlemlerde, denklem (4.1), (4.2) ve (4.3) ile temsil edilen (adım 4 ve 5 uygulanmıyor) elementer tersinmez reaksiyonlar için dönüşüm denklemleri geliştirilmiştir. Toplam reaksiyon hızını üç proses adımından biri kontrol edebilir; gaz filmi boyunca difüzyon, kül (katı ve inert maddeden dönüşen) boyunca difüzyon veya kimyasal reaksiyon.

Kontrol edici adımın gaz filminde difüzyon olduğu durum

Reaktanın yüzeyde bulunmadığı ve böylece $C_{A_g} - C_{A_s}$ ile verilen konsantrasyon itici gücünün, taneciğin reaksiyonu sırasında tüm zamanlarda sabit olduğu kabul edilmektedir. S_{ex} ; taneciğin değişmeyen dış yüzeyi (cm^2), C_{A_g} ; A reaktanının akışkan içindeki konsantrasyonu ($gmol/cm^3$), C_{A_s} ; A reaktanının tanecik yüzeyindeki konsantrasyonu, ($gmol/cm^3$) ve k_g ; akışkan ve tanecik arasındaki kütle aktarım katsayısıdır (cm/s). Denklem 4.1, 4.2 ve 4.3'ün stokiometrisine dikkat edilerek ($dN_B = bdN_A$) aşağıdaki ifade yazılmıştır (Levenspiel, 1972).

$$-\frac{1}{S_{ex}} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{1}{4\pi r^2} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{b}{4\pi r^2} \frac{dN_A}{dt} = bk_g(C_{A_g} - C_{A_s}) = bk_g C_{A_g} = \text{sabit} \quad (4.4)$$

Akışkan reaktan bdN_A mollerinin ya da katı reaktan dN_B mollerinin ortadan kaybolmasıyla reaksiyona girmemiş merkezin hacim ya da çapındaki azalma aşağıdaki denklemlerle verilmektedir. ρ_B ; katıdaki B'nin molar yoğunluğu ($gmol B/cm^3$ katı), V ; taneciğin hacmi, (cm^3) ve r_c ; reaksiyona girmemiş merkez yarıçapıdır (cm).

$$-dN_B = -bdN_A = \rho_B dV = -\rho_B d\left(\frac{4}{3}\pi r_c^3\right) = -4\pi r_c^2 dr_c \quad (4.5)$$

(4.5) denklemini (4.4)'te yerine koyulup integre edilirse, reaksiyona girmemiş merkezin zamanla nasıl büzüldüğü bulunur. R tanecik çapıdır (cm).

$$t = \frac{\rho_B R}{3bk_g C_{A_g}} \left[1 - \left(\frac{r_c}{R} \right) \right] \quad (4.6)$$

Bir taneciğin tam reaksiyonu için zaman τ olsun. Denklem (4.6)'da $r_c = 0$ alırsak,

$$\tau = \frac{\rho_B R}{3bk_g C_{A_g}} \quad (4.7)$$

buluruz. Tam dönüşüm için kesirsel zamana göre reaksiyona girmemiş merkezin yarı çapı denklem (4.6) ve (4.7) birleştirilerek elde edilir.

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3$$

Kesirsel dönüşüme göre şu şekilde yazılabilir.

$$1 - x_B = \frac{\text{reaksiyona girmemiş merkez hacmi}}{\text{taneciğin toplam hacmi}} = \frac{\frac{4}{3}\pi r_c^3}{\frac{4}{3}\pi R^3} = \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \quad (4.8)$$

Böylece aşağıdaki denklem elde edilmektedir.

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 = x_B \quad (4.9)$$

Kontrol edici adımın kül tabakasına difüzyon olduğu durum

Film direnci için, (4.6) denkleminde olduğu gibi zaman ve çap arasında bir ifade geliştirmek amacıyla akı ilişkisi yazılan kısmen reaksiyona girmiş tanecik denenir. Diğer bir deyişle R ve 0 arasında r_c integre edilir (Levenspiel, 1972).

Kısmen reaksiyona girmiş bir tanecik ele alındığında, hem A reaktanı hem de reaksiyona girmemiş merkezin sınırı taneciğin merkezine doğru ilerler. Ancak reaksiyona girmemiş merkezin büzülmesi, reaksiyona girmemiş merkeze doğru A'nın akış hızından daha yavaştır. Bunun nedeni, herhangi bir zamanda A'nın konsantrasyon değişimi düşünüldüğünde, reaksiyona girmeyen merkezinin sabit olduğunun kabul edilmesidir. Bu yatışkın hal kabulü basitleştirmeyi mümkün kılar. Bu kabul her hangi bir andaki A'nın reaksiyon hızı, reaksiyon yüzeyine difüzyon hızı ile verilir. Q_A , Q_{A_s} ve Q_{A_c} sırasıyla merkez yüzeyi boyunca, reaksiyon merkez yüzeyi boyunca ve taneciğin en dış yüzeyi boyunca A reaktantının akısıdır (mol A / m².s).

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 Q_A = 4\pi R^2 Q_{A_s} = 4\pi R^2 Q_{A_c} = \text{sabit} \quad (4.10)$$

Kül boyunca difüzyonun toplam hızı kontrol etmesi olayının analizi burada ortaya konmaktadır. Bu koşul altında A' ya göre ani reaksiyon hızı kül tabakası boyunca gerçekleşen A' nın reaksiyon hızına eşit olur;

Kolaylık olması amacıyla kül tabakasında A akısının eşit molar zıt difüzyonu için Fick's Kanunu ifade edilir. Bu difüzyon denkleminin diğer şekilleri de aynı sonucu verir. Q_A ve dC_A/dr pozitifdir. D_e , kül tabakası boyunca gaz reaktanın etkin difüzyon katsayısıdır (m^2/s).

$$Q_A = D_e \frac{dC_A}{dr} \quad (4.11)$$

(4.10) ve (4.11) denklemleri birleştirilip R 'den r_c 'ye integre edilirse aşağıdaki denklemi elde edilir.

$$t = \frac{\rho_B R^2}{6bD_e C_{A_g}} \left[1 - 3\left(\frac{r_c}{R}\right)^2 + 2\left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \right] \quad (4.12)$$

Bu ifade herhangi bir zamanda reaksiyona giren taneciğin koşullarını temsil eder. Taneciğin tamamen dönüştüğü durum için, $r_c = 0$, gereken zaman,

$$\tau = \frac{\rho_B R^2}{6bD_e C_{A_g}} \quad (4.13)$$

Tam dönüşüm için gereken zamana göre reaksiyonun ilerlemesi denklem (4.12)' nin (4.13)' e bölünmesiyle bulunur.

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3\left(\frac{r_c}{R}\right)^2 + 2\left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \quad (4.14)$$

Denklem (4.8)' de verildiği gibi, denklem (4.14) kesirsel dönüşüme göre aşağıdaki hale gelir.

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - x_B)^{2/3} + 2(1 - x_B) \quad (4.15)$$

Kontrol edici adımın kimyasal reaksiyon olduğu durum

Reaksiyonun ilerlemesi herhangi bir kül tabakasının varlığından etkilenmez. Bu nedenle, reaksiyona giren maddenin miktarı reaksiyona girmemiş merkezin mevcut yüzeyiyle orantılıdır. Reaksiyona girmeyen merkezin birim yüzeyine dayanarak, denklem (4.1), (4.2) ve (4.3)'ün stokiyometrisi için reaksiyon hızı,

$$-\frac{1}{4\pi r_c^2} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{1}{4\pi r_c^2} \frac{dN_A}{dt} = bk_g C_{A_g} \quad (4.16)$$

şeklindedir (Levenspiel, 1972). k_g akışkan ve tanecik arasındaki kütle aktarım katsayısı (cm/s), k_s ; yüzey reaksiyonu için birinci derece hız sabitidir (cm/s). Büzülme çapına göre N_B 'yi yazarak denklem (4.17) elde edilir.

$$-\frac{1}{4\pi r_c^2} \rho_B 4\pi r_c^2 \frac{dr_c}{dt} = -\rho_B \frac{dr_c}{dt} = bk_g C_{A_g} \quad (4.17)$$

İntegrasyonu yapıldığında aşağıdaki hale gelir.

$$t = \frac{\rho_B}{bk_g C_{A_g}} (R - r_c) \quad (4.18)$$

$r_c = 0$ 'da olduğunda tam dönüşüm için gereken τ verilir,

$$\tau = \frac{\rho_B R}{bk_g C_{A_g}} \quad (4.19)$$

τ 'ya göre taneciğin kesirsel dönüşümündeki artış ya da çapındaki azalma, denklem (4.18) ve (4.19)'un birleştirilmesiyle bulunur ve aşağıdaki denklem elde edilir.

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{R} = 1 - (1 - x_B)^{1/3} \quad (4.20)$$

İntegre hız eşitlikleri Çizelge 4.2' de verilmektedir. Sabit parçacık olayını andıran katı-akışkan reaksiyonu örnekleri şunlardır: (1) iyon değıştirici, (2) kalsiyum karpit nitrojenasyonu kalsiyum siyanamid üretimi, (3) hava ortamında sülfid cevherlerini tavlayarak metaloksit üretimi, (4) çeliğin nitrillenmesi ve (5) kok yüklü katalizörlerin oksidatif rejenasyonu (Levenspiel, 1972).

4.3.2.2. Reaksiyona girmemiş merkez modelinin (ilerleyen kabuk) uygulanabilirliği için kriter.

Reaksiyona girmemiş merkez modelinin reaksiyon sistem davranışına iyi bir yaklaşım gösterdiği ve birçok katalitik olmayan gaz-katı reaksiyonlarına basitleştirilmiş bir analiz getirdiği bulunmuştur. Bu modelden önemli derecede sapma gösteren çeşitli durumlar mevcuttur. Genelde, bu tip reaksiyon sistemlerinde son derece gözenekli katı reaktan ve ürünler vardır, ya uniform bir reaksiyon bölgesi (kimyasal reaksiyon kontrollü) ya da difüze olmuş reaksiyon bölgesi elde edilir. Reaksiyona girmemiş merkez modelinin uygulanabilirliğinin belirlenmesi için Carberry tarafından yararlı bir kriter önerilmiştir. Kriter içeriği şu şekildedir (Perry ve Green, 1985);

1. $D_a \geq 4 \times 10^4 / LS$; burada LS, toplam (BET) alanın katı parçacığın geometrik (dış) alanına oranıdır. D_a , Damköhler sayısıdır ($k_s R / D_e$).
2. Pseudo yataşkın hal yaklaşımının geçerliliği; sadece gaz-katı reaksiyon sistemlerinin reaksiyona girmemiş merkez modeliyle analizinin söz konusu olduğunu ifade eder.
3. Herhangi bir LS değeri için reaksiyon sistemindeki katı faz, hemen hemen nüfuz edilemeyen reaksiyona girmemiş merkez ve gözenekli bir ürün tabakasından oluşmalıdır.

4.3.2.3. Büzülen küresel tanecikler

Külsüz (dönüşen katı ve inert madde) tabaka, reaksiyon ilerlerken reaksiyona girmemiş merkezi kaplamazsa, tanecik zamanla büzölmeye devam edecektir. Külsüz tabaka mevcut olduğu için sadece iki kontrol edici adım olacaktır; gaz film difüzyonu veya kimyasal reaksiyon. Kimyasal reaksiyon toplam hızı kontrol ettiği zaman 4.3.2.1 bölümündeki hız eşitliği doğrudan uygulanabilir (Çizelge 4.2). Gaz filmi boyunca difüzyon kontrol edici adım

olduğu zaman, film direnci değişimiyle meydana gelen tanecik boyutu değişiminden dolayı durum daha karmaşık hale gelir. Genellikle, hız eşitliğini geliştirmek amacıyla bu koşul için yarı deneysel bir yaklaşım kullanılmaktadır ve çoğunlukla oldukça karmaşık bir bağıntıyla sonuçlanır. Çizelge 4.2' de sunulan hız eşitlikleri deneysel kütle aktarım eşitliği temelinde türetilmiştir (Levenspiel, 1972).

Bu model daha önce belirtildiği gibi çoğunlukla gaz-katı reaksiyonlarına uygulanmasına rağmen önemli katı-sıvı reaksiyonları da analiz edilmiştir. Lindman ve Simonsson (1979) sıvı-katı reaksiyonlarına büzülen tanecik modelini uygulamışlardır. Kütle aktarımında birikim ve konvektif katkıyı ihmal eden pseudo yatışkın hal versiyonundaki reaksiyona girmemiş büzülen tanecik modeli, kullanım kolaylığı ve aynı zamanda birçok önemli katı-sıvı reaksiyonuna uygun olma avantajına sahiptir. Ancak, sıvı reaktan konsantrasyonunun katının molar yoğunluğuna olan oranı pseudo yatışkın hal varsayımını bozacak şekilde yüksek olabilir. Bu tipteki hareketli sınır difüzyon problemleri için pseudo yatışkın hal varsayımıyla ortaya çıkan hatalar Bischoff (1963) tarafından belirlenmiştir. Bischoff' un sonuçları; sıvı ve katı konsantrasyonları yaklaşık aynı olduğu zaman hataların son derece büyük olabildiğini göstermiştir, ancak kesin bir hata değeri ortaya koymak mümkün değildir. Bununla beraber Lindman ve Simonsson, sıvının katı konsantrasyonuna oranının yüksek olma durumunun pratikte karşılaşılmayan bir durum olduğunu ve çoğu zaman deneysel hata sınırları içinde bulunduğunu ortaya koymışlardır (Lindman ve Simonsson, 1979).

Konishi ve arkadaşları, oksijen içeren alkali Na_4EDTA çözeltisinde doğal bakır sülfür (Cu_2S) taneciklerinden bakırın ekstraksiyon kinetiğini incelemişler ve bakırın ekstraksiyon hızı için deneysel verileri büzülen tanecik modeliyle analiz etmişlerdir (1991).

Çizelge 4.2. Değişik boyutlu parçacıklar için dönüşüm-zaman ifadeleri, bütülen merkez modeli (Levenspiel, 1972)

| | Kontrol edici adım: film difüzyonu | Kontrol edici adım: kül difüzyonu | Kontrol edici adım: reaksiyon |
|--|--|---|--|
| Düz plaka $X_B = 1 - \frac{1}{L}$ | $\frac{t}{\tau} = X_B$ $\tau = \frac{\rho_B L}{bk_g C_{A_g}}$ | $\frac{t}{\tau} = X_B^2$ $\tau = \frac{\rho_B L^2}{2bD_e C_{A_g}}$ | $\frac{t}{\tau} = X_B$ $\tau = \frac{\rho_B L}{bk_s C_{A_g}}$ |
| Silindir $X_B = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^2$ | $\frac{t}{\tau} = X_B$ $\tau = \frac{\rho_B R}{2bk_g C_{A_g}}$ | $\frac{t}{\tau} = X_B + (1 - X_B) \ln(1 - X_B)$ $\tau = \frac{\rho_B R^2}{4bD_e C_{A_g}}$ | $t/\tau = 1 - (1 - X_B)^{1/2}$ $\tau = \frac{\rho_B R}{bk_s C_{A_g}}$ |
| Küre $X_B = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3$ | $\frac{t}{\tau} = X_B$ $\tau = \frac{\rho_B R}{3bk_g C_{A_g}}$ | $\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)$ $\tau = \frac{\rho_B R^2}{6bD_e C_{A_g}}$ | $t/\tau = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$ $\tau = \frac{\rho_B R}{bk_s C_{A_g}}$ |
| Küçük tanecik, Stokes rejimi | $t/\tau = 1 - (1 - X_B)^{2/3}$ $\tau = \frac{\rho_B \nu R_0^2}{2bDC_{A_g}}$ | Uygulanamaz | $t/\tau = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$ $\tau = \frac{\rho_B R_0}{bk_s C_{A_g}}$ |
| Bütülen küre Büyük tanecik, (u=sabit) | $t/\tau = 1 - (1 - X_B)^{1/2}$ $\tau = (\text{sabit}) R_0^{3/2} / C_{A_g}$ | Uygulanamaz | $t/\tau = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$ $\tau = \frac{\rho_B R_0}{bk_s C_{A_g}}$ |

4.3.2.4. Kontrol edici adımların ortak hareketi.

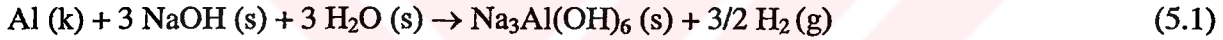
Basitleştirilmiş reaksiyona girmemiş merkez modeline göre, akışkan-katı reaksiyonların analizi sadece bir tane kontrol adımının toplam reaksiyonda baskın olduğunu varsayar. Bununla beraber, pratikte gözönüne alınan bütün kontrol adımları belirli koşullar altında eş zamanlı olarak rol oynarlar ve başlıbaşına herbir adımın birbirine göre önemi reaksiyonun gelişimiyle değişebilir. Bu yüzden kül tabakası boyunca difüzyonla anılan kontrol adımı, prosesin ilk kademesinde önemsiz olabilir ancak tabakanın kalınlığı reaksiyonun ilerleyişiyle arttığı için çok daha baskın hale gelir (Perry ve Green, 1985).



5. DENEYSEL ÇALIŞMA ve VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Raney-metal katalizörlerin alkali çözelti ile katı-sıvı ekstraksiyon yöntemiyle hazırlandığı bilinmektedir. Choudhary ve Chaudhari (1983) Raney Ni-Al alaşımın alkali ile katı-sıvı ekstraksiyon kinetiğini ortamdaki hidrojenin artışı ile izleyerek incelemişlerdir. Raney Ni-Al alaşımdan alkali ile alüminyumun katı-sıvı ekstraksiyonunun kinetiği de incelenmiştir (Choudhary ve Chaudhari, 1989).

Bu çalışmada da Raney Ag-Al alaşımdan alüminyumun derişik sodyum hidroksit çözelti ile katı-sıvı ekstraksiyonunun kinetiği çözültide alüminyum miktarının artışı izlenerek incelenmiş ve ekstraksiyon kinetiğine uygun model denklemini önerilmiştir. Raney Ag-Al alaşımdaki alüminyumun alkaliyle katı-sıvı ekstraksiyonu, aynı zamanda akışkan-katı katalitik olmayan reaksiyona da bir örnektir. Heterojen fazda, Raney Ag-Al alaşım ve derişik sodyum hidroksit çözültisi arasında aşağıdaki gibi bir akışkan-katı katalitik olmayan reaksiyonun gerçekleştiği düşünülmektedir:



Bu reaksiyon ile alaşımdaki alüminyum, sodyum hidroksit çözültisinde çözülmüş ve geride aktif Raney-Ag kalmıştır.

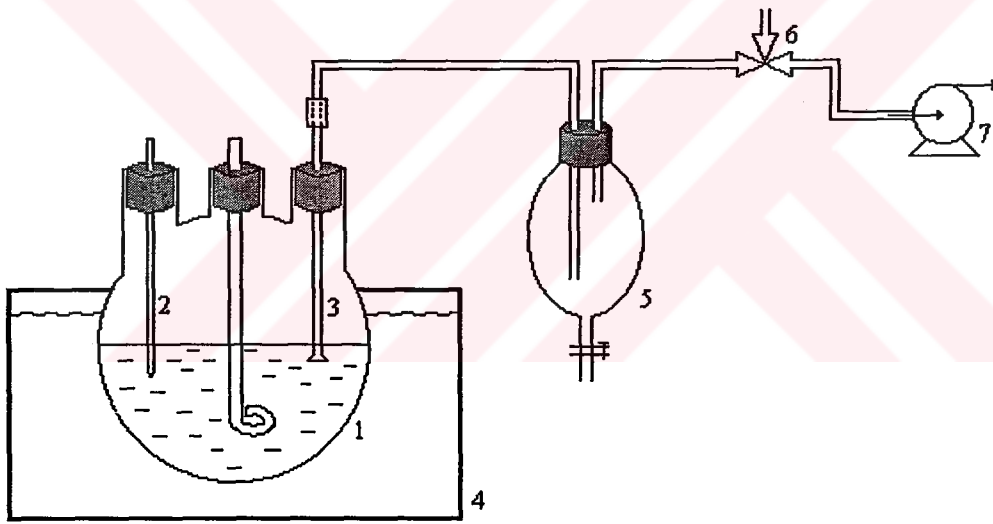
5.1. Katı-Sıvı Ekstraksiyon Deneylerinin Yapılışı

Deneylerde kullanılan Raney Ag-Al alaşım Deutsche Forschungsanstalt für Luft-und Raumfahrt e.V. (DLR)' den temin edilmiştir ve ağırlıkça %50 Ag ve %50 Al içermektedir. Çözücü madde sodyum hidroksit %99 saflıktadır.

Raney Ag-Al alaşım, sekiz farklı tanecik boyutuna (tanecik çapı, d_p) ayırmak için elenmiştir. Sırasıyla ortalama tanecik boyutları şunlardır: $d_p \leq 45 \mu$, $d_p = 45 - 53 \mu$, $53 - 75 \mu$, $75 - 90 \mu$, $90 - 125 \mu$, $125 - 150 \mu$, $150 - 180 \mu$ ve $180 - 212 \mu$. Deneylerde, dört farklı tanecik boyutunda alaşım kullanılmıştır: $d_p \leq 45 \mu$, $d_p = 53 - 75 \mu$, $90 - 125 \mu$ ve $125 - 150 \mu$. 90-125 μ ortalama tanecik boyutlu Raney Ag-Al alaşımın BET yöntemi ile yüzey alanı ölçümü TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi' nde yaptırılmıştır. 90-125 μ ortalama tanecik boyutlu alaşımın yüzey alanı $0.52 \pm 0.05 \text{ m}^2/\text{gr}$ olarak ölçülmüştür.

Deneyler, 10, 25, 35 ve 50 °C sıcaklıklarda ve %25' lik sodyum hidroksit çözeltisinde yapılmıştır. %25' lik NaOH konsantrasyonunun seçilme nedeni, Raney-metal alaşımlarının katı-sıvı ekstraksiyon proseslerinde yaygın olarak kullanılan konsantrasyon değeri olmasıdır (Baldi, 1987). Ayrıca Choudhary ve arkadaşları (1989) Raney Ni katalizörü hazırlarken 6.25 mmol/cm³ (%25' lik) sodyum hidroksit çözeltisi kullanmışlardır.

Deney düzeneği Şekil 5.1' de gösterildiği gibidir. Alüminyumun, Raney-Ag' den ekstraksiyonu, sıcaklığı sabit tutmak için bir su banyosuna yerleştirilmiş 2 000 cm³ kapasiteli üç boyunlu cam bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktör cam karıştırıcılı mekanik bir karıştırıcı, termometre ve örneklerin filtrasyonu için kullanılan ferritli örnek alma tüpüyle donatılmıştır. Örnek alma tüpü, örnek alma kabına üç yollu bir vana bağlıdır ve gerektiğinde vakum ya da basınçlı hava uygulanmıştır. Tüm deneyler atmosfere açık olarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.1. Deney düzeneği. 1-reaktör; 2-termometre; 3-ferritli örnek alma tüpü; 4-soğutmalı su banyosu; 5-örnek alma kabı; 6-basınç ve vakum uygulaması için üç yollu vana; 7-vakum pompası

Minimum karıştırma hızında (N_m) katı taneciklerin konsantrasyonu, sıvı hacmi başına katı ağırlığının ortalama değerden daha yüksek olduğu reaktörün dip kısma yakın bölgesi hariç, reaktörün her noktasında hemen hemen aynıdır (Baldi vd., 1978). Raney Ni-Al alaşımının alkali çözeltide katı-sıvı ekstraksiyonunun hidrojenin oluşması ile incelendiği çalışmada, kullanılan maksimum tanecik boyutu (180μ) için 500 rpm üzerindeki karıştırma hızlarının ekstraksiyon hızına önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür (Choudhary ve Chaudhari, 1983).

Deneysel olarak 1500 rpm karıştırma hızı kullanılarak alaşım taneciklerinin reaksiyon karışımında tamamen süspansiyonu sağlanmış ve böylece dış kütle aktarımının katı-sıvı ekstraksiyon hızına etkisi ortadan kaldırılmıştır.

Soğutmalı su banyosuna yerleştirdiğimiz reaktör kesikli bir reaktördür ve reaktöre ilk olarak 1000 cm³ hacimli %25' lik sodyum hidroksit çözeltisi yüklenmiştir. Su banyosu, istenen çalışma sıcaklığına ayarlanmış ve çözelti karıştırılmaya başlanmıştır. Çözeltinin sıcaklığı çalışma sıcaklığına ulaştığında, istenen tanecik boyutundaki Raney-Ag alaşımın 2.0 g' ı çok kısa bir sürede çözeltiye eklenir. Reaksiyon ekzotermiktir. Katı-sıvı ekstraksiyon sırasında reaksiyon karışımının sıcaklığının artması engellenmelidir. Bu nedenle, reaktördeki alkali konsantrasyonuna kıyasla az miktarda Raney alaşım reaktöre eklenerek katı-sıvı ekstraksiyon başlatılmıştır. Belli zaman aralıkları ile yaklaşık 2 –2.5 cm³ örnek, vakum uygulayarak örnek alma kabına çekilir. Filtre edilmiş örnekler, sırayla küçük örnek kaplarında toplanır. Hacmi bilinen örneklerdeki alüminyum miktarı kompleksometrik titrasyon yöntemi ile belirlenerek, katı-sıvı ekstraksiyon kesri (y) hesaplanmıştır. Böylece katı-sıvı ekstraksiyonun, başka bir ifadeyle, akışkan-katı katalitik olmayan heterojen reaksiyonun ilerlemesi izlenmiştir. Farklı sıcaklık ve tanecik boyutlarında deney tekrarlanarak, sıcaklığın ve tanecik boyutunun katı-sıvı ekstraksiyona etkisi incelenmiştir.

Örneklere Alüminyumun Analizi: Reaktörden alınan ve hacmi bilinen örneğe, ayarlı 0.01 M EDTA çözeltisinden 30 cm³ aşırısı ilave edilir; HCl çözeltisi ilave edilerek pH 7-8' e ayarlanır. Örnek, alüminyumun tamamen kompleksleşmesini sağlamak için bir süre kaynatılır; oda sıcaklığına soğutulur ve pH' ın 7-8 olup olmadığı kontrol edilir. Örneğe bir kaç damla EriokromsiyahıT indikatörü damlatılır ve ayarlı 0.01 M çinko sülfat çözeltisi ile hızlı olarak, renk maviden şarap kırmızısına dönene kadar titre edilir (Vogel, 1961).

Katı-sıvı ekstraksiyon kesri (y) herhangi bir zamanda ekstrakte edilmiş alüminyum miktarının başlangıçta Raney Ag-Al alaşımındaki alüminyum miktarına oranından hesaplanmıştır.

Katı-sıvı ekstraksiyon işlemi tamamlandığında, reaksiyon karışımı süzülerek katı kalıntı (Raney-Ag) alınmış ve birkaç kez saf su ile yıkandıktan sonra kurutularak saklanmıştır. 25 °C' de gerçekleştirilen katı-sıvı ekstraksiyon işleminden sonra 90-125 µ ortalama tanecik boyutlu Raney Ag' ün yüzey alanının ölçümü de BET yöntemiyle TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi' nde yaptırılmıştır. Raney Ag' ün yüzey alanı 7.4 ± 0.1 m²/gr olarak ölçülmüştür.

5.2. Deneysel Veriler ve Deneysel Verilerin Değerlendirilmesi

Deneysel veriler sırasında alınan örneklerin analiz sonuçları Çizelge 5.1’ de bir örneği gösterilmiş olan çizelgelere işlenmiştir. Çeşitli deney koşullarında elde edilmiş sonuçlar Şekil 5.2-5.10’ da gösterilmiştir.

Çizelge 5.1. Deneysel verilerin işlendiği çizelge örneği.

| Tarih: 21 / 04 /1998 | | | | | | |
|--------------------------------------|--|--|---------------|--|--|--|
| <u>DENEY</u> | | | | | | |
| <u>Deneysel Şartlar</u> | | | | | | |
| Alışımın bileşimi (%ağ/ağ) | | | %50 Ag+%50 Al | | | |
| Sıcaklık (°C) | | | 35±1 | | | |
| Ortalama tanecik boyutu (µ) | | | 53-75 | | | |
| NaOH çözeltisinin konsantrasyonu (M) | | | 6.25 | | | |
| Karıştırma hızı (rpm) | | | 1500 | | | |

| | t(dak) | v (cm ³) | V ₂ (cm ³) | n (mmol) | C (mg/dm ³) | y |
|---|--------|----------------------|-----------------------------------|----------|-------------------------|-------|
| 1 | 2 | 2.2 | 24.80 | 0.0542 | 664.69 | 0.665 |
| 2 | 4 | 2.5 | 22.15 | 0.0824 | 889.26 | 0.889 |
| 3 | 6 | 2.5 | 21.80 | 0.0861 | 929.19 | 0.929 |
| 4 | 8 | 2.1 | 23.00 | 0.0734 | 943.02 | 0.943 |
| 5 | 10 | 2.5 | 21.65 | 0.0877 | 946.50 | 0.947 |
| 6 | 15 | 2.5 | 21.60 | 0.0883 | 952.93 | 0.953 |
| 7 | 20 | 2.4 | 21.80 | 0.0861 | 967.91 | 0.968 |
| 8 | 40 | 2.2 | 22.45 | 0.0792 | 971.28 | 0.971 |

v = örnek miktarı (cm³)

V₂= ZnSO₄ sarfiyatı (cm³)

$C \text{ (mg/cm}^3\text{)} = \frac{X \text{ (mg) Al}}{v \text{ (cm}^3\text{)}} \times \frac{1000 \text{ cm}^3}{1}$

n (mmol) = V₁ x M₁ - V₂ x M₂

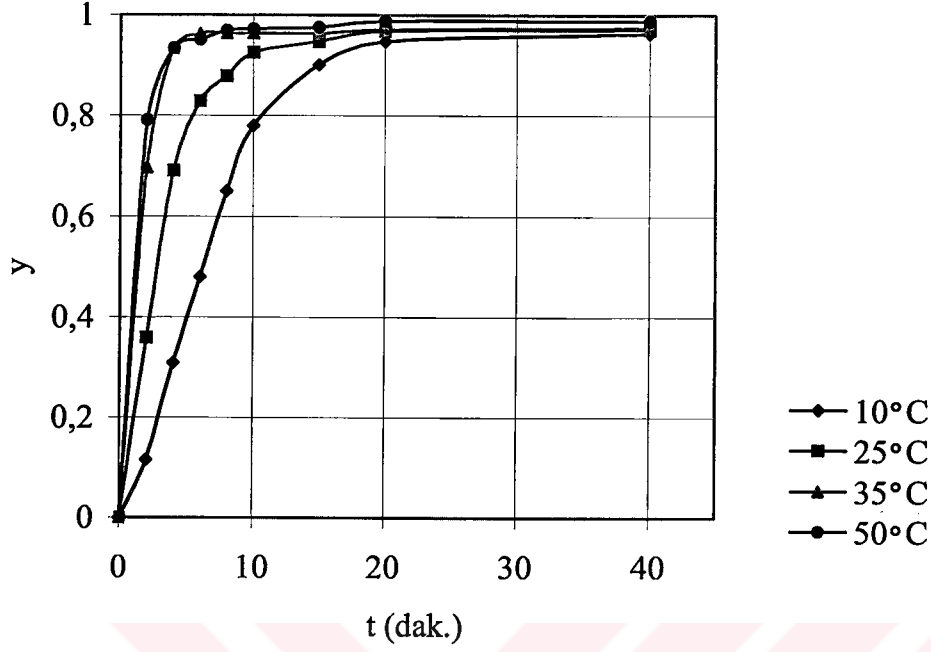
n = 30 x 0.010597 - V₂ x 0.010632

X (mg) = n . 26.98

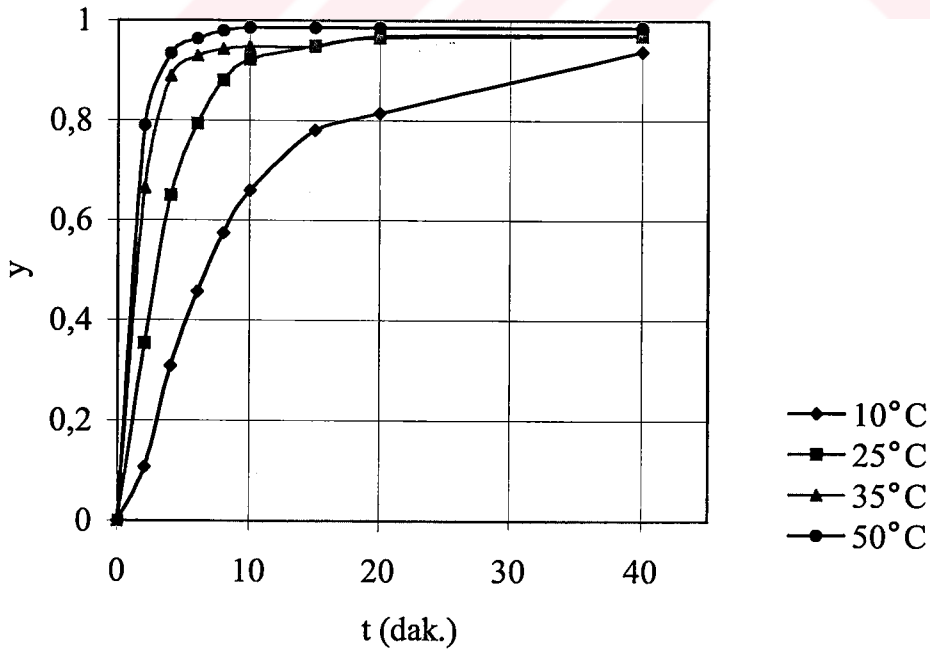
$y = \frac{C \text{ (mg/dm}^3\text{)}}{1000 \text{ (mg/dm}^3\text{)}}$

5.2.1. Sıcaklığın katı-sıvı ekstraksiyon hızına etkisi

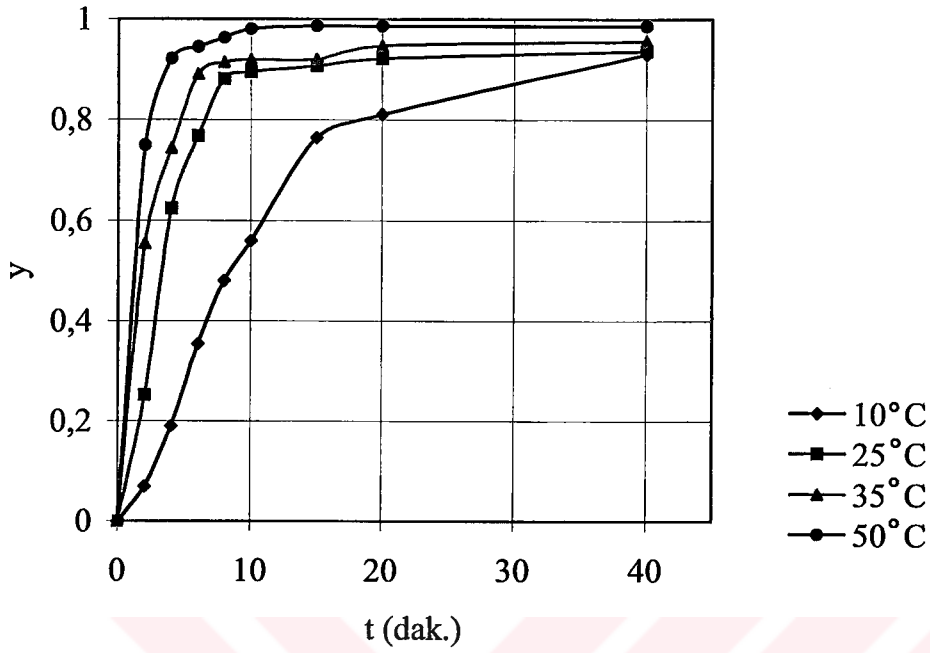
Şekil 5.2-5.5’ de, farklı tanecik boyutlarında ve sabit alkali konsantrasyonu ve karıştırma hızında, sıcaklığın katı-sıvı ekstraksiyon hızına etkisi görülmektedir.



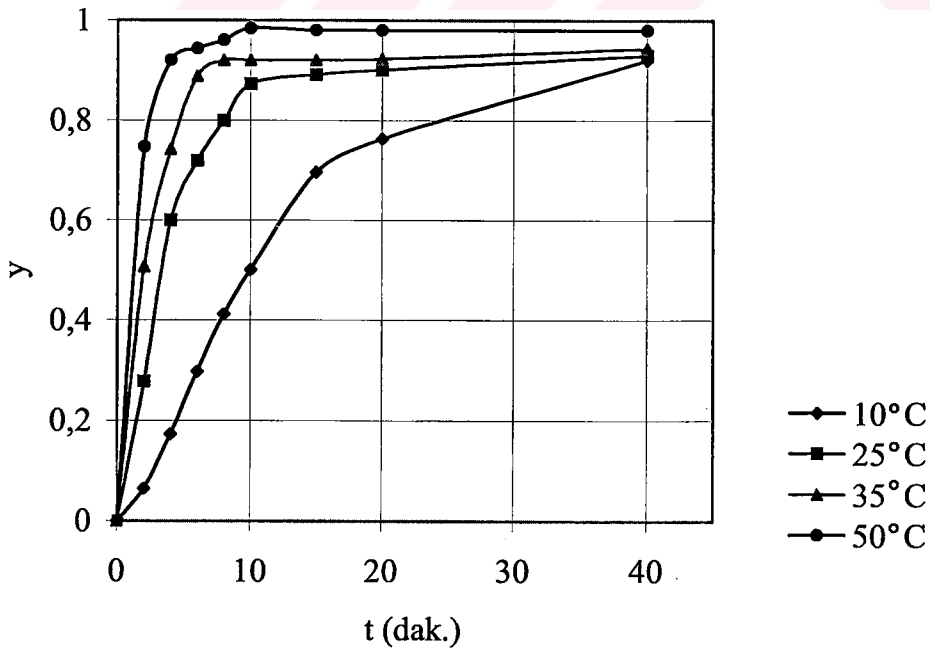
Şekil 5.2. Sıcaklığın katı-sıvı ekstraksiyon hızına etkisi ($d_p \leq 45 \mu$, %25' lik NaOH çözeltisi, 1500 rpm karıştırma hızı).



Şekil 5.3. Sıcaklığın katı-sıvı ekstraksiyon hızına etkisi ($d_p = 53-75 \mu$, %25' lik NaOH çözeltisi, 1500 rpm karıştırma hızı).



Şekil 5.4. Sıcaklığın katı-sıvı ekstraksiyon hızına etkisi ($d_p = 90-125 \mu\text{m}$, %25' lik NaOH çözeltisi, 1500 rpm karıştırma hızı).



Şekil 5.5. Sıcaklığın katı-sıvı ekstraksiyon hızına etkisi ($d_p = 125-150 \mu\text{m}$, %25' lik NaOH çözeltisi, 1500 rpm karıştırma hızı).

Aynı deneysel koşullar altında ve sabit tanecik boyutundaki veriler, sıcaklık arttıkça Raney Ag-Al alaşımından alüminyumun ekstraksiyon hızının arttığını göstermektedir. Şekil 5.2’ de görüldüğü gibi, $d_p \leq 45 \mu$ tanecik boyutunda, sıcaklıkla alüminyumun ekstraksiyon kesrinin artışı diğer daha büyük tanecik boyutlu şekillere göre daha azdır. Şekil 5.3, 5.4 ve 5.5’ de, tanecik boyutu arttıkça sıcaklığın alüminyumun ekstraksiyon kesri üzerine etkisinin daha belirgin olarak arttığı görülmektedir.

5.2.2. Deneysel verilerden aktivasyon enerjisinin belirlenmesi

Arrhenius denklemi olarak bilinen (5.2) denklemi, E; aktivasyon enerjisi (kJ/mol) ve R_g ; evrensel gaz sabiti (J/mol.K) olmak üzere reaksiyon hız katsayısı k’ nin sıcaklığa bağlılığını göstermektedir.

$$k(T) = Ae^{-\frac{E}{R_g T}} \quad (5.2)$$

Aktivasyon enerjisi, birkaç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen reaksiyonla deneysel olarak belirlenebilir. Denklem (5.2)’ nin doğal logaritması alınarak denklem (5.3) elde edilir:

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{R_g} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (5.3)$$

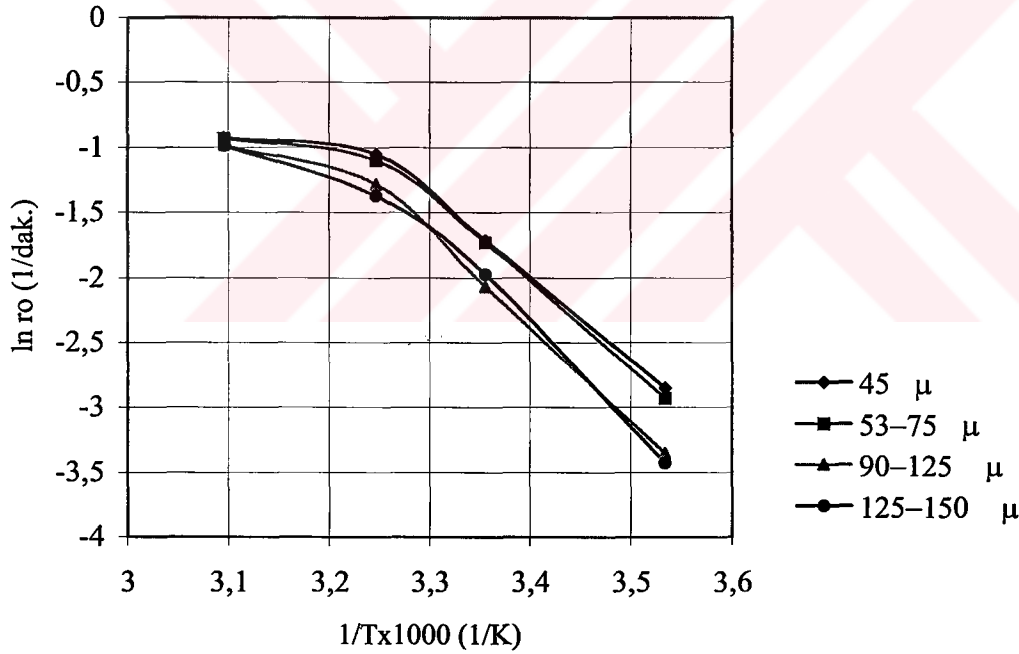
$\ln k - 1/T$ grafiği eğimi aktivasyon enerjisi ile orantılı olan düz bir hat verir (Fogler, 1992).

Başlangıç koşullarında, alaşım taneciklerinin yalnızca dış yüzeyinde reaksiyon gerçekleşmektedir. Bu sayede, gözenek difüzyon etkisi gözönüne alınmayabilir. Bu çalışmada dış kütle aktarımının reaksiyonu sınırlamadığı düşünüldüğünden, katı-sıvı ekstraksiyonun intrinsik kinetik parametreleri ilk hız verilerinden elde edilebilir. Bu nedenle, $\ln k - 1/T$ yerine $\ln (r_0) - 1/T$ grafiği oluşturularak katı-sıvı ekstraksiyonunun aktivasyon enerjisi belirlenmiştir. Başlangıç hızları $t=0$ ’ da Şekil 5.2-5.5’ de gösterilen grafiklerden grafiksel diferansiyel yöntemiyle belirlenmiştir. Başlangıç hızları Çizelge 5.2’ de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Raney Ag-Al alaşım ve sodyum hidroksit çözeltisi arasındaki reaksiyonun başlangıç hızları (r_0).

| T (°C) | r_0 (dak ⁻¹) | | | |
|--------|----------------------------|-------------------|--------------------|---------------------|
| | $d_p \leq 45 \mu$ | $d_p = 53-75 \mu$ | $d_p = 90-125 \mu$ | $d_p = 125-150 \mu$ |
| 10 | 0.0580 | 0.0535 | 0.0350 | 0.0325 |
| 25 | 0.1800 | 0.1770 | 0.1265 | 0.1390 |
| 35 | 0.3490 | 0.3325 | 0.2775 | 0.02535 |
| 50 | 0.3955 | 0.3950 | 0.3750 | 0.3735 |

DeneySEL bulgulardan yararlanarak $\ln(r_0) - 1/T$ arasında çizilen grafik Şekil 5.6' da gösterilmiştir



Şekil 5.6. Raney Ag-Al alaşımından alüminyumun katı-sıvı ekstraksiyonunun Arrhenius davranışı.

Bütün reaksiyonlar doğrusal Arrhenius davranışı göstermezler. Reaksiyonların elementer olduğu düşünülse bile bazı düşük basınç, gaz fazı, bimoleküler reaksiyonlar Arrhenius olmayan davranış gösterirler (Nauman, 1987). Sıcaklıkla aktivasyon enerjisinde meydana gelebilecek bir değişiklik, kontrol edici mekanizmada bir değişim olduğunu gösterir. Daha yüksek aktivasyon enerjisi sıcaklığa karşı daha hassas bir reaksiyon anlamına gelir

(Levenspiel, 1972). Hem difüzyon hem de reaksiyon dirençlerinin söz konusu olduğu durumlarda difüzyon etkileri aktivasyon enerjisinde bir farklılığa neden olabilir. Kütle aktarım katsayısı sıcaklığa karşı hassas değildir. Düşük sıcaklıklarda aktivasyon enerjisi için doğrusal bir hat elde edilirken sıcaklık arttığı zaman dış difüzyon dirençleri baskın olduğundan bu hattan dolayısıyla Arrhenius davranışından sapmalar görülür (Smith, 1981). Örneğin hava ortamında bakırla stearik asit arasındaki katalitik olmayan akışkan-katı reaksiyon için iki farklı aktivasyon enerjisi belirlenmiştir. Düşük (200-225°C) ve yüksek (350-450°C) sıcaklık aralıkları için deneysel aktivasyon enerjileri sırasıyla 169 ve 35 kJmol⁻¹ olarak bulunmuştur (Ross ve Takacs, 1983).

Şekil 5.6' da görüldüğü gibi düşük sıcaklıklarda $\ln(r_0)$ ve $1/T$ arasında bir doğru elde edilirken, daha yüksek sıcaklıkta (50 °C) Arrhenius davranışından sapma görülmektedir. Bu grafiğe göre iki farklı aktivasyon enerjisi olduğu düşünülebilir. Ancak 50°C' de 0-2 dakika arasında reaksiyon hızla sona yaklaştığından yani, zincir dallanma reaksiyonu tamamlandığından hesaplanmış olan başlangıç hız değeri (r_0) aktivasyon enerjisinin bulunması için doğru bir değer değildir. Bu nedenle daha yüksek sıcaklıkta da kontrol edici adımın kimyasal reaksiyon olduğu düşünülmektedir. 50 °C' deki başlangıç hızı dikkate alınmamıştır.

MATHCAD 8.0 bilgisayar programı kullanılarak 10, 25 ve 35 °C' deki verilere göre aktivasyon enerjisi en küçük kareler yöntemiyle aşağıdaki gibi hesaplanmıştır:

ra_i : $dp \leq 45 \mu'$ da, farklı sıcaklıklarda reaksiyon başlangıç hızı (dak⁻¹)

rb_i : $dp = 53-75 \mu'$ da, farklı sıcaklıklarda reaksiyon başlangıç hızı (dak⁻¹)

rc_i : $dp = 90-125 \mu'$ da, farklı sıcaklıklarda reaksiyon başlangıç hızı (dak⁻¹)

rd_i : $dp = 125-150 \mu'$ da, farklı sıcaklıklarda reaksiyon başlangıç hızı (dak⁻¹)

R_g : evrensel gaz sabiti (J/mol.K)

E_1, E_2, E_3, E_4 : aktivasyon enerjisi (J/mol)

$i := 0, 1, 2$

| | | | | | | |
|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|------------------------|-----------------------|
| $ra_i :=$ | $rb_i :=$ | $rc_i :=$ | $rd_i :=$ | $T_i :=$ | $y_i := \frac{1}{T_i}$ | $y_i =$ |
| 0.058 | 0.0535 | 0.035 | 0.0325 | 283 | | $3.534 \cdot 10^{-3}$ |
| 0.18 | 0.177 | 0.1265 | 0.139 | 298 | | $3.356 \cdot 10^{-3}$ |
| 0.349 | 0.3325 | 0.2775 | 0.2535 | 308 | | $3.247 \cdot 10^{-3}$ |

| | | | |
|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| $aa_i := \ln(ra_i)$ | $bb_i := \ln(rb_i)$ | $cc_i := \ln(rc_i)$ | $dd_i := \ln(rd_i)$ |
| $aa_i =$ | $bb_i =$ | $cc_i =$ | $dd_i =$ |
| -2.847 | -2.928 | -3.352 | -3.427 |
| -1.715 | -1.732 | -2.068 | -1.973 |
| -1.053 | -1.101 | -1.282 | -1.372 |

$$\text{slope}(y, aa) = -6.268 \cdot 10^3$$

$$\text{slope}(y, bb) = -6.405 \cdot 10^3$$

$$\text{slope}(y, cc) = -7.219 \cdot 10^3$$

$$\text{slope}(y, dd) = -7.26 \cdot 10^3$$

$$Rg := 8.314$$

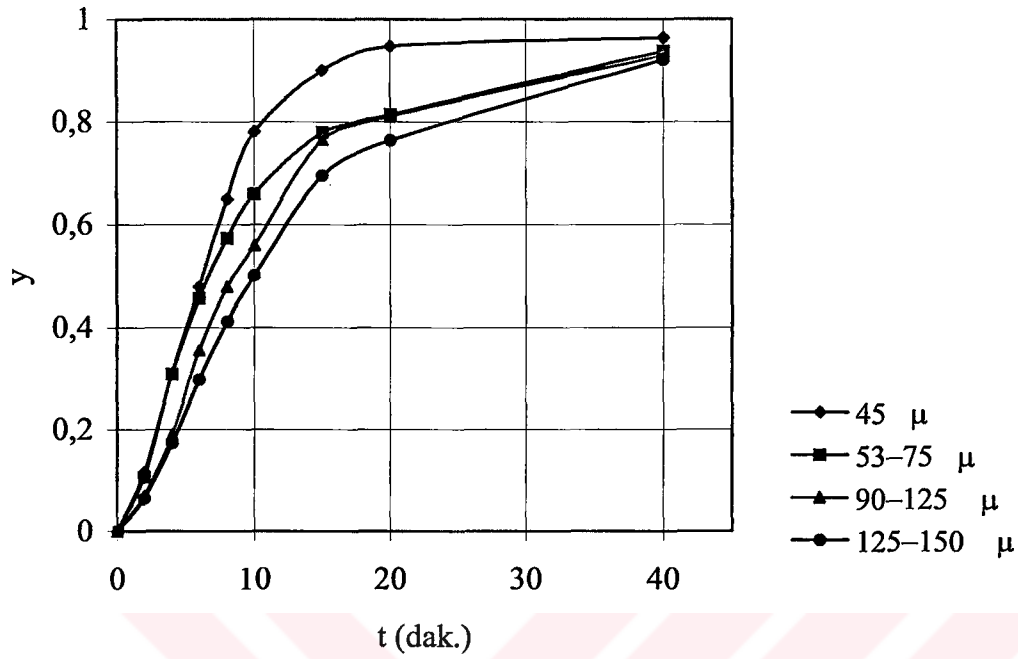
$$E1 := R \cdot 6.268 \cdot 10^3 \quad E2 := R \cdot 6.405 \cdot 10^3 \quad E3 := R \cdot 7.219 \cdot 10^3 \quad E4 := R \cdot 7.26 \cdot 10^3$$

$$E1 = 5.211 \cdot 10^4 \quad E2 = 5.325 \cdot 10^4 \quad E3 = 6.002 \cdot 10^4 \quad E4 = 6.036 \cdot 10^4$$

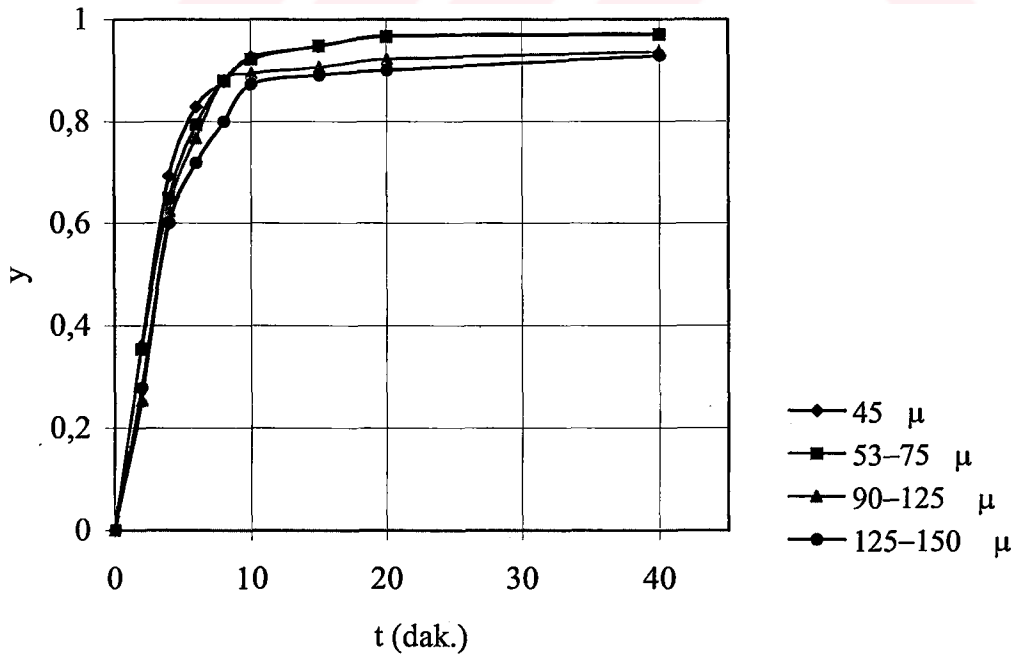
Raney Ag-Al alaşımdan alüminyumun katı-sıvı ekstraksiyonunun deneysel olarak belirlenmiş aktivasyon enerjisinin 52 – 60 kJ/mol aralığında olduğu bulunmuştur.

5.2.3. Tanecik boyutunun katı-sıvı ekstraksiyon hızına etkisi

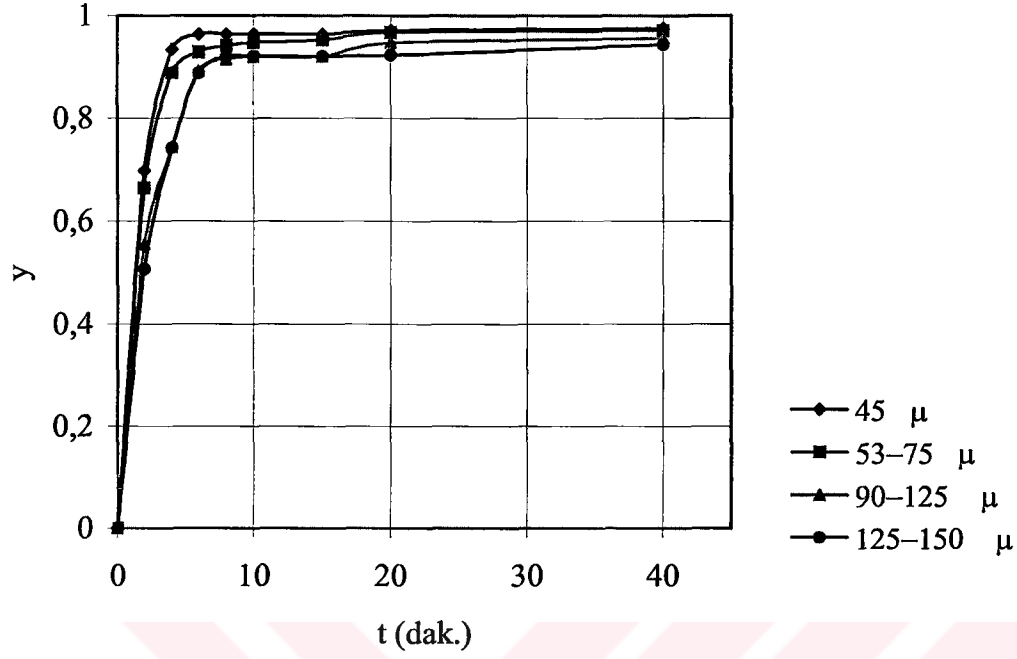
Şekil 5.7-5.10' da farklı sıcaklıklarda, sabit alkali konsantrasyonu ve karıştırma hızında tanecik boyutunun katı-sıvı ekstraksiyon hızına etkisi görülmektedir.



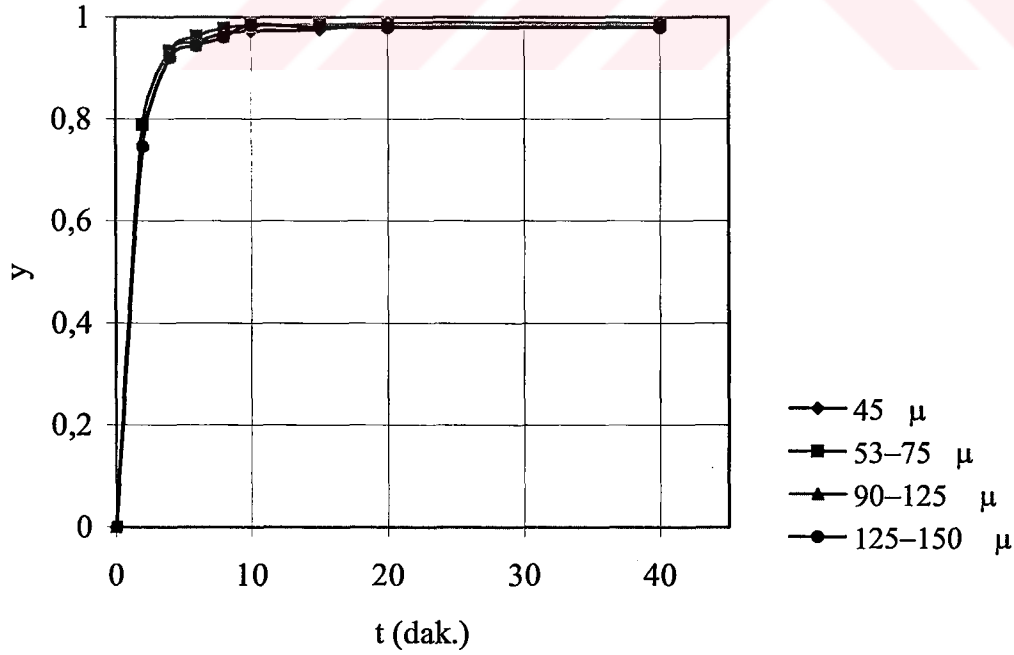
Şekil 5.7. Tanecik boyutunun katı-sıvı ekstraksiyon hızına etkisi (10 °C, %25' lik NaOH çözeltisi, 1500 rpm karıştırma hızı).



Şekil 5.8. Tanecik boyutunun katı-sıvı ekstraksiyon hızına etkisi (25 °C, %25' lik NaOH çözeltisi, 1500 rpm karıştırma hızı).



Şekil 5.9. Tanecik boyutunun katı-sıvı ekstraksiyon hızına etkisi (35 °C, %25' lik NaOH çözeltisi, 1500 rpm karıştırma hızı).



Şekil 5.10. Tanecik boyutunun katı-sıvı ekstraksiyon hızına etkisi (50 °C, %25' lik NaOH çözeltisi, 1500 rpm karıştırma hızı).

Şekil 5.7-5.10' da görüldüğü gibi sıcaklık yükseldikçe tanecik boyutunun katı-sıvı ekstraksiyon hızına etkisi giderek azalmıştır. Sıcaklık yükseldiğinde katı-sıvı ekstraksiyon başka bir ifadeyle reaksiyon çok hızlı gerçekleştiğinden reaksiyonun meydana geldiği yüzeyin kütleye oranı tüm tanecik boyutları için aynı olmaktadır. Bu nedenle, yüksek sıcaklıklarda tanecik boyutunun etkisi kalmamaktadır.

Wilke ve daha sonra Wilke ve Chang tarafından kullanılan sıvı difüzyon korelasyonunda (Denklem (5.4)) görülebildiği gibi difüzyon katsayısı sıcaklıkla doğru ve viskoziteyle ters orantılıdır (Myers ve Bennett, 1974). Sıvıların viskozitesi sıcaklığın yükselmesiyle azalmaktadır. Sıcaklığın artması ve çözelti viskozitesinin azalmasıyla difüzyon katsayısı artmaktadır. D_{AB} ; difüzyon katsayısı (cm^2/s), μ_B ; çözeltinin viskozitesi (cp), χ ; çözücünün assosiasyon parametresi, M_B ; çözücünün molekül ağırlığı ve V_A ; çözünenin molar hacmi (cm^3/mol) olmak üzere,

$$\frac{D_{AB} \mu_B}{T} = 7.4 \times 10^{-8} \frac{(\chi M_B)^{1/2}}{V_A^{0.6}} \quad (5.4)$$

Yüksek sıcaklıklarda tanecik boyutunun katı-sıvı ekstraksiyon hızını etkilememesinin nedenini difüzyon katsayısının düşük sıcaklıktakine kıyasla daha yüksek olmasına bağlayabiliriz. Bu nedenle, Raney Ag-Al alaşımın katı-sıvı ekstraksiyonunda bütün sıcaklıklar için kontrol edici adımın kimyasal reaksiyon adımı olduğu düşünülmektedir.

5.3. Deneysel Verilerin Modellenmesi

Alaşım başlangıçta gözeneksizdir. Katı-sıvı ekstraksiyon prosesi ilerledikçe alaşımın yapısı gözeneklilik kazanmaya 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 difüze olarak alüminyuma ulaşır. Alüminyumun alkali çözeltide çözünme reaksiyonu bu şekilde ilerler. Reaksiyon ilerledikçe tanecik boyutu da küçülür.

Reaksiyonun önce alaşımın dış yüzeyinde gerçekleşmesi nedeniyle reaksiyon hızı başlangıçta yavaştır. Taneciğin yüzeyinde gözenekler oluşması ve iç kısma doğru ilerlemesiyle reaksiyon hızı da alaşımın yapısına bağlı olarak gittikçe artar. Bu olay otokatalitik yapıda olan zincir

reaksiyonlarına benzer. Başlangıçta potasyum permanganatın termal bozunmasını açıklamak için türetilen ve sonradan katı ve gaz ürünler içeren bozunma reaksiyonlarını kapsayacak şekilde genelleştirilen Prout- Tompkins modeli (Ross ve Takacs, 1983) elde ettiğimiz kinetik verilere uygulanmıştır. Denklem (5.5) Prout- Tompkins' in türettiği ifadedir.

$$\frac{dy}{dt} = k[y(1-y)] \quad (5.5)$$

Reaksiyon hız katsayısı k , zamanla değişir. Gözeneklerin tıkanmasıyla beraber ilerleyen kristallenme nedeniyle hız katsayısı azalma eğilimi gösterir. Katıların sinterleşmesinde ve Raney Ni-Al katı-sıvı ekstraksiyonunda olduğu gibi hız katsayısı zamanla ters orantılı olarak değişir (Choudhary ve Chaudhari, 1989). Deneysel verilerimize göre, reaksiyonun tamamlanmasına doğru Raney Ag-Al alaşımından alüminyumun katı-sıvı ekstraksiyonunun hızı birdenbire düşmektedir. Bu durumda, hız katsayısının zamanın karesiyle ters orantılı olarak değiştiği ($k \propto \frac{1}{t^2}$) kabul edilmiştir (Gültekin ve Uygun, 1998). Denklem (5.5)' de hız katsayısı k yerine konup integrali alınırsa denklem (5.6) elde edilir.

$$\log\left(\frac{y}{1-y}\right) = -\frac{a}{t} + b \quad (5.6)$$

Önerilen modelin deneysel verilere uygunluğu; denklem (5.6)' ya göre sabit tanecik boyutunda farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel veriler ve sabit sıcaklıkta farklı tanecik boyutlarında elde edilen deneysel veriler yardımıyla $\log[y/(1-y)]$ ve $1/t$ arasında grafikler çizilerek incelenmiştir. Grafiklerin çiziminde gerekli hesaplamalar MATHCAD 8.0 bilgisayar programında yapılmıştır. Farklı deneysel koşullar altında elde edilen deneysel verilere göre çizilen $\log[y/(1-y)] - 1/t$ grafikleri Şekil 5.11-5.18 arasında gösterilmiştir.

Farklı tanecik boyutlarında 10 °C sıcaklıkta Raney alaşımın katı-sıvı ekstraksiyonuna model denkleminin uygunluğunun incelenmesi (%25' lik NaOH çözeltisi, 1500 rpm karıştırma hızı):

$$i := 0..7$$

$$t_i :=$$

| |
|----|
| 2 |
| 4 |
| 6 |
| 8 |
| 10 |
| 15 |
| 20 |
| 40 |

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

$$x_i =$$

| |
|-------|
| 0.5 |
| 0.25 |
| 0.167 |
| 0.125 |
| 0.1 |
| 0.067 |
| 0.05 |
| 0.025 |

$$x_{a_i} :=$$

| |
|-------|
| 0.116 |
| 0.310 |
| 0.480 |
| 0.651 |
| 0.781 |
| 0.901 |
| 0.947 |
| 0.964 |

$$x_{b_i} :=$$

| |
|-------|
| 0.107 |
| 0.309 |
| 0.457 |
| 0.574 |
| 0.660 |
| 0.780 |
| 0.815 |
| 0.938 |

$$x_{c_i} :=$$

| |
|-------|
| 0.070 |
| 0.190 |
| 0.355 |
| 0.480 |
| 0.560 |
| 0.765 |
| 0.811 |
| 0.930 |

$$x_{d_i} :=$$

| |
|-------|
| 0.065 |
| 0.173 |
| 0.298 |
| 0.412 |
| 0.501 |
| 0.696 |
| 0.764 |
| 0.921 |

$$x_{y_i} := \frac{x_{a_i}}{1 - x_{a_i}}$$

$$x_{z_i} := \frac{x_{b_i}}{1 - x_{b_i}}$$

$$x_{w_i} := \frac{x_{c_i}}{1 - x_{c_i}}$$

$$x_{v_i} := \frac{x_{d_i}}{1 - x_{d_i}}$$

$$x_{y_i} =$$

| |
|--------|
| 0.131 |
| 0.449 |
| 0.923 |
| 1.865 |
| 3.566 |
| 9.101 |
| 17.868 |
| 26.778 |

$$x_{z_i} =$$

| |
|--------|
| 0.12 |
| 0.447 |
| 0.842 |
| 1.347 |
| 1.941 |
| 3.545 |
| 4.405 |
| 15.129 |

$$x_{w_i} =$$

| |
|--------|
| 0.075 |
| 0.235 |
| 0.55 |
| 0.923 |
| 1.273 |
| 3.255 |
| 4.291 |
| 13.286 |

$$x_{v_i} =$$

| |
|--------|
| 0.07 |
| 0.209 |
| 0.425 |
| 0.701 |
| 1.004 |
| 2.289 |
| 3.237 |
| 11.658 |

$$xyy_i := \log(xy_i)$$

$$xyy_i =$$

| |
|--------|
| -0.882 |
| -0.347 |
| -0.035 |
| 0.271 |
| 0.552 |
| 0.959 |
| 1.252 |
| 1.428 |

$$k := 0, .01.. .7$$

$$\text{slope}(x, xyy) = -4.745$$

$$\text{intercept}(x, xyy) = 1.161$$

$$f1(k) := -4.745k + 1.161$$

$$xzz_i := \log(xz_i)$$

$$xzz_i =$$

| |
|--------|
| -0.921 |
| -0.35 |
| -0.075 |
| 0.13 |
| 0.288 |
| 0.55 |
| 0.644 |
| 1.18 |

$$\text{slope}(x, xzz) = -3.873$$

$$\text{intercept}(x, xzz) = 0.802$$

$$f2(k) := -3.873k + 0.802$$

$$xww_i := \log(xw_i)$$

$$xww_i =$$

| |
|--------|
| -1.123 |
| -0.63 |
| -0.259 |
| -0.035 |
| 0.105 |
| 0.513 |
| 0.633 |
| 1.123 |

$$\text{slope}(x, xww) = -4.264$$

$$\text{intercept}(x, xww) = 0.725$$

$$f3(k) := -4.264k + 0.725$$

$$xvv_i := \log(xv_i)$$

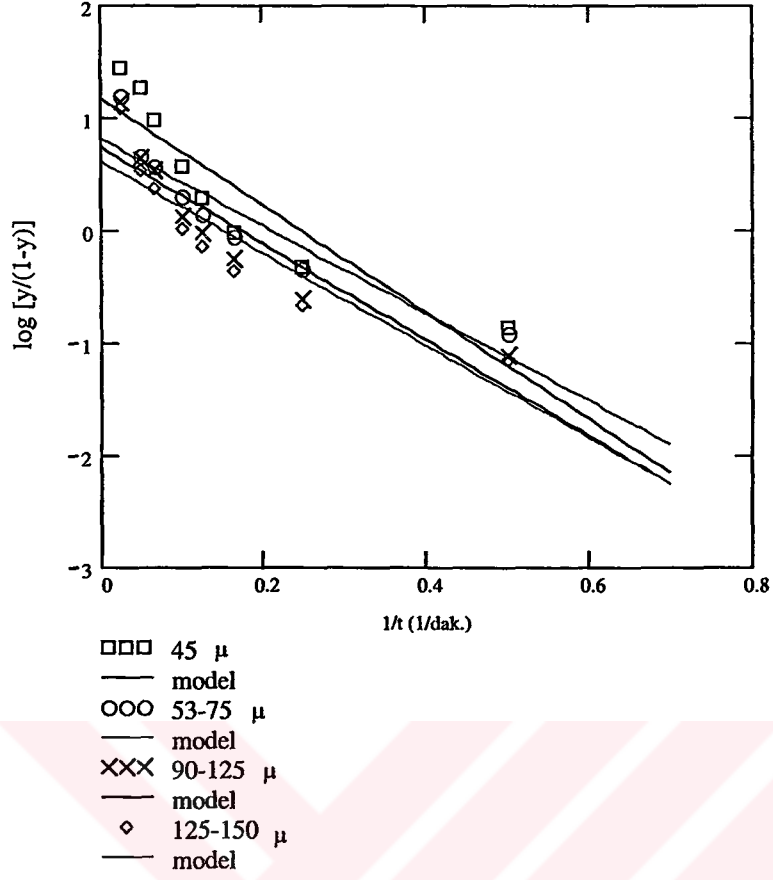
$$xvv_i =$$

| |
|--------------------------|
| -1.158 |
| -0.679 |
| -0.372 |
| -0.154 |
| 1.737 · 10 ⁻³ |
| 0.36 |
| 0.51 |
| 1.067 |

$$\text{slope}(x, xvv) = -4.09$$

$$\text{intercept}(x, xvv) = 0.603$$

$$f4(k) := -4.09k + 0.603$$



Şekil 5.11. 10 °C' de farklı tanecik boyutları için Raney alaşımın katı-sıvı ekstraksiyonunda $\log[y/(1-y)]-1/t$ grafiği (%25' lik NaOH çözeltisi, 1500 rpm karıştırma hızı).

Farklı tanecik boyutlarında 25 °C sıcaklıkta Raney alaşımın katı-sıvı ekstraksiyonuna model denkleminin uygunluğunun incelenmesi (%25' lik NaOHçözeltisi, 1500 rpm karıştırma hızı):

$$i := 0..7$$

$$t_i :=$$

| |
|----|
| 2 |
| 4 |
| 6 |
| 8 |
| 10 |
| 15 |
| 20 |
| 40 |

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

$$x_i =$$

| |
|-------|
| 0.5 |
| 0.25 |
| 0.167 |
| 0.125 |
| 0.1 |
| 0.067 |
| 0.05 |
| 0.025 |

$$x_{e_i} :=$$

| |
|-------|
| 0.360 |
| 0.692 |
| 0.829 |
| 0.879 |
| 0.926 |
| 0.947 |
| 0.968 |
| 0.971 |

$$x_{f_i} :=$$

| |
|-------|
| 0.354 |
| 0.650 |
| 0.794 |
| 0.880 |
| 0.922 |
| 0.949 |
| 0.966 |
| 0.970 |

$$x_{g_i} :=$$

| |
|-------|
| 0.253 |
| 0.625 |
| 0.768 |
| 0.882 |
| 0.895 |
| 0.907 |
| 0.922 |
| 0.937 |

$$x_{h_i} :=$$

| |
|-------|
| 0.278 |
| 0.600 |
| 0.719 |
| 0.800 |
| 0.873 |
| 0.891 |
| 0.901 |
| 0.930 |

$$xy_i := \frac{x_{e_i}}{1 - x_{e_i}}$$

$$xz_i := \frac{x_{f_i}}{1 - x_{f_i}}$$

$$xw_i := \frac{x_{g_i}}{1 - x_{g_i}}$$

$$xv_i := \frac{x_{h_i}}{1 - x_{h_i}}$$

$$xy_i =$$

| |
|--------|
| 0.563 |
| 2.247 |
| 4.848 |
| 7.264 |
| 12.514 |
| 17.868 |
| 30.25 |
| 33.483 |

$$xz_i =$$

| |
|--------|
| 0.548 |
| 1.857 |
| 3.854 |
| 7.333 |
| 11.821 |
| 18.608 |
| 28.412 |
| 32.333 |

$$xw_i =$$

| |
|--------|
| 0.339 |
| 1.667 |
| 3.31 |
| 7.475 |
| 8.524 |
| 9.753 |
| 11.821 |
| 14.873 |

$$xv_i =$$

| |
|--------|
| 0.385 |
| 1.5 |
| 2.559 |
| 4 |
| 6.874 |
| 8.174 |
| 9.101 |
| 13.286 |

$$xyy_i := \log(xy_i)$$

$$xyy_i =$$

| |
|-------|
| -0.25 |
| 0.352 |
| 0.686 |
| 0.861 |
| 1.097 |
| 1.252 |
| 1.481 |
| 1.525 |

$$k := 0, .01.. .7$$

$$\text{slope}(x, xyy) = -3.778$$

$$\text{intercept}(x, xyy) = 1.482$$

$$f1(k) := -3.778k + 1.482$$

$$xzz_i := \log(xz_i)$$

$$xzz_i =$$

| |
|--------|
| -0.261 |
| 0.269 |
| 0.586 |
| 0.865 |
| 1.073 |
| 1.27 |
| 1.453 |
| 1.51 |

$$\text{slope}(x, xzz) = -3.821$$

$$\text{intercept}(x, xzz) = 1.458$$

$$f2(k) := -3.821k + 1.458$$

$$xww_i := \log(xw_i)$$

$$xww_i =$$

| |
|-------|
| -0.47 |
| 0.222 |
| 0.52 |
| 0.874 |
| 0.931 |
| 0.989 |
| 1.073 |
| 1.172 |

$$\text{slope}(x, xww) = -3.542$$

$$\text{intercept}(x, xww) = 1.232$$

$$f3(k) := -3.542k + 1.232$$

$$xvv_i := \log(xv_i)$$

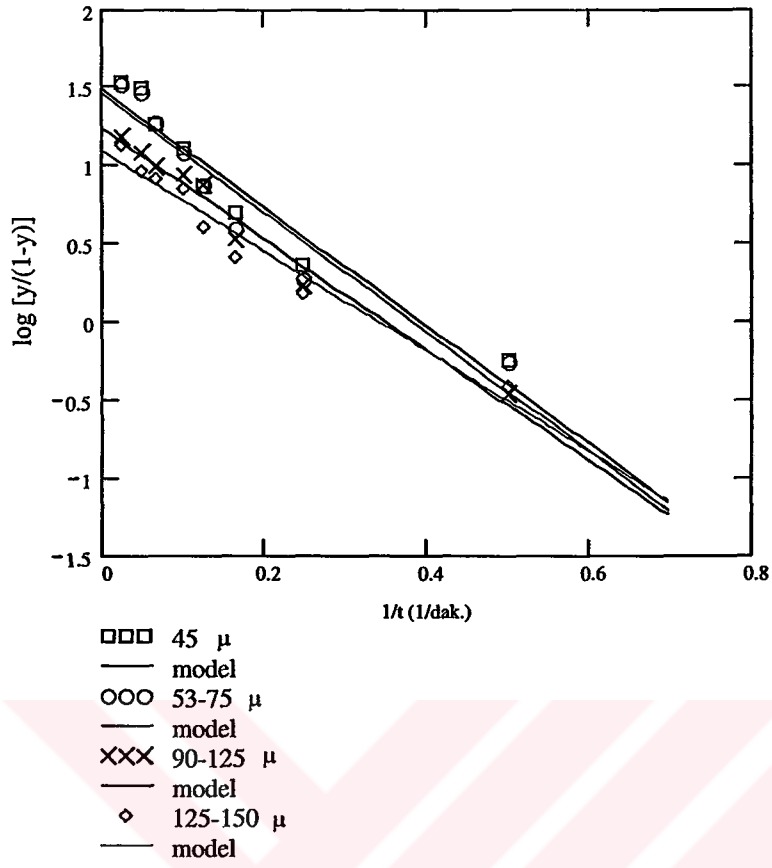
$$xvv_i =$$

| |
|--------|
| -0.414 |
| 0.176 |
| 0.408 |
| 0.602 |
| 0.837 |
| 0.912 |
| 0.959 |
| 1.123 |

$$\text{slope}(x, xvv) = -3.209$$

$$\text{intercept}(x, xvv) = 1.09$$

$$f4(k) := -3.209k + 1.09$$



Şekil 5.12. 25 °C' de Raney alaşımın katı-sıvı ekstraksiyonunda $\log[y/(1-y)]-1/t$ grafiği (%25' lik NaOH çözeltisi, 1500 rpm karıştırma hızı).

Farklı tanecik boyutlarında 35 °C sıcaklıkta Raney alaşımın katı-sıvı ekstraksiyonuna model denkleminin uygunluğunun incelenmesi (%25' lik NaOHçözeltisi, 1500 rpm karıştırma hızı):

$$i := 0..7$$

$$t_i :=$$

| |
|----|
| 2 |
| 4 |
| 6 |
| 8 |
| 10 |
| 15 |
| 20 |
| 40 |

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

$$x_i =$$

| |
|-------|
| 0.5 |
| 0.25 |
| 0.167 |
| 0.125 |
| 0.1 |
| 0.067 |
| 0.05 |
| 0.025 |

$$xk_i :=$$

| |
|-------|
| 0.698 |
| 0.934 |
| 0.964 |
| 0.964 |
| 0.964 |
| 0.964 |
| 0.971 |
| 0.975 |

$$xl_i :=$$

| |
|-------|
| 0.665 |
| 0.889 |
| 0.929 |
| 0.943 |
| 0.947 |
| 0.953 |
| 0.968 |
| 0.971 |

$$xm_i :=$$

| |
|-------|
| 0.555 |
| 0.744 |
| 0.892 |
| 0.915 |
| 0.920 |
| 0.921 |
| 0.947 |
| 0.956 |

$$xn_i :=$$

| |
|-------|
| 0.507 |
| 0.743 |
| 0.889 |
| 0.921 |
| 0.921 |
| 0.921 |
| 0.923 |
| 0.944 |

$$xy_i := \frac{xk_i}{1 - xk_i}$$

$$xz_i := \frac{xl_i}{1 - xl_i}$$

$$xw_i := \frac{xm_i}{1 - xm_i}$$

$$xv_i := \frac{xn_i}{1 - xn_i}$$

$$xy_i =$$

| |
|--------|
| 2.311 |
| 14.152 |
| 26.778 |
| 26.778 |
| 26.778 |
| 26.778 |
| 33.483 |
| 39 |

$$xz_i =$$

| |
|--------|
| 1.985 |
| 8.009 |
| 13.085 |
| 16.544 |
| 17.868 |
| 20.277 |
| 30.25 |
| 33.483 |

$$xw_i =$$

| |
|--------|
| 1.247 |
| 2.906 |
| 8.259 |
| 10.765 |
| 11.5 |
| 11.658 |
| 17.868 |
| 21.727 |

$$xv_i =$$

| |
|--------|
| 1.028 |
| 2.891 |
| 8.009 |
| 11.658 |
| 11.658 |
| 11.658 |
| 11.987 |
| 16.857 |

$$xyy_i := \log(xy_i)$$

$$xyy_i =$$

| |
|-------|
| 0.364 |
| 1.151 |
| 1.428 |
| 1.428 |
| 1.428 |
| 1.428 |
| 1.525 |
| 1.591 |

$$k := 0, .01.. .7$$

$$\text{slope}(x, xyy) = -2.5$$

$$\text{intercept}(x, xyy) = 1.694$$

$$f1(k) := -2.5 \cdot k + 1.694$$

$$xzz_i := \log(xz_i)$$

$$xzz_i =$$

| |
|-------|
| 0.298 |
| 0.904 |
| 1.117 |
| 1.219 |
| 1.252 |
| 1.307 |
| 1.481 |
| 1.525 |

$$\text{slope}(x, xzz) = -2.519$$

$$\text{intercept}(x, xzz) = 1.542$$

$$f2(k) := -2.519k + 1.542$$

$$xww_i := \log(xw_i)$$

$$xww_i =$$

| |
|-------|
| 0.096 |
| 0.463 |
| 0.917 |
| 1.032 |
| 1.061 |
| 1.067 |
| 1.252 |
| 1.337 |

$$\text{slope}(x, xww) = -2.626$$

$$\text{intercept}(x, xww) = 1.324$$

$$f3(k) := -2.626k + 1.324$$

$$xvv_i := \log(xv_i)$$

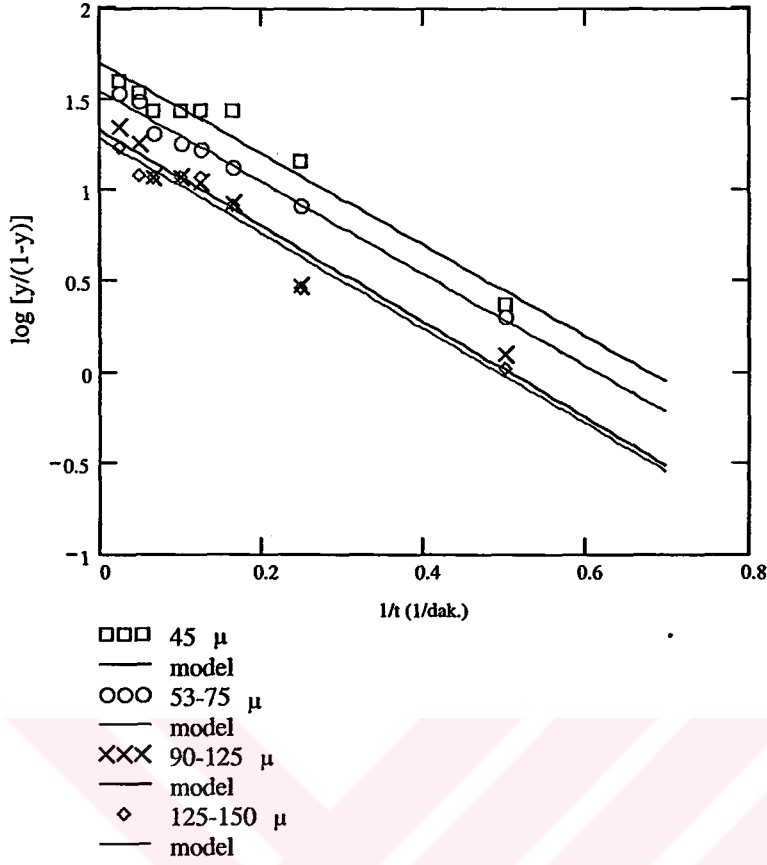
$$xvv_i =$$

| |
|-------|
| 0.012 |
| 0.461 |
| 0.904 |
| 1.067 |
| 1.067 |
| 1.067 |
| 1.079 |
| 1.227 |

$$\text{slope}(x, xvv) = -2.604$$

$$\text{intercept}(x, xvv) = 1.278$$

$$f4(k) := -2.604k + 1.278$$



Şekil 5.13. 35 °C' de Raney alaşımın katı-sıvı ekstraksiyonunda $\log[y/(1-y)]-1/t$ grafiği (%25' lik NaOH çözeltisi, 1500 rpm karıştırma hızı).

Farklı tanecik boyutlarında 50 °C sıcaklıkta Raney alaşımın katı-sıvı ekstraksiyonuna model denkleminin uygunluğunun incelenmesi (%25' lik NaOHçözeltisi, 1500 rpm karıştırma hızı):

$$i := 0..7$$

$$t_i :=$$

| |
|----|
| 2 |
| 4 |
| 6 |
| 8 |
| 10 |
| 15 |
| 20 |
| 40 |

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

$$x_i =$$

| |
|-------|
| 0.5 |
| 0.25 |
| 0.167 |
| 0.125 |
| 0.1 |
| 0.067 |
| 0.05 |
| 0.025 |

$$x_{o_i} :=$$

| |
|-------|
| 0.791 |
| 0.934 |
| 0.951 |
| 0.969 |
| 0.972 |
| 0.976 |
| 0.988 |
| 0.988 |

$$x_{p_i} :=$$

| |
|-------|
| 0.790 |
| 0.934 |
| 0.963 |
| 0.979 |
| 0.985 |
| 0.985 |
| 0.985 |
| 0.985 |

$$x_{r_i} :=$$

| |
|-------|
| 0.750 |
| 0.922 |
| 0.945 |
| 0.963 |
| 0.981 |
| 0.986 |
| 0.986 |
| 0.986 |

$$x_{s_i} :=$$

| |
|-------|
| 0.747 |
| 0.921 |
| 0.944 |
| 0.961 |
| 0.984 |
| 0.980 |
| 0.980 |
| 0.980 |

$$xy_i := \frac{x_{o_i}}{1 - x_{o_i}}$$

$$xz_i := \frac{x_{p_i}}{1 - x_{p_i}}$$

$$xw_i := \frac{x_{r_i}}{1 - x_{r_i}}$$

$$xv_i := \frac{x_{s_i}}{1 - x_{s_i}}$$

$$xy_i =$$

| |
|--------|
| 3.785 |
| 14.152 |
| 19.408 |
| 31.258 |
| 34.714 |
| 40.667 |
| 82.333 |
| 82.333 |

$$xz_i =$$

| |
|--------|
| 3.762 |
| 14.152 |
| 26.027 |
| 46.619 |
| 65.667 |
| 65.667 |
| 65.667 |
| 65.667 |

$$xw_i =$$

| |
|--------|
| 3 |
| 11.821 |
| 17.182 |
| 26.027 |
| 51.632 |
| 70.429 |
| 70.429 |
| 70.429 |

$$xv_i =$$

| |
|--------|
| 2.953 |
| 11.658 |
| 16.857 |
| 24.641 |
| 61.5 |
| 49 |
| 49 |
| 49 |

$$xyy_i := \log(xy_i)$$

xyy_i =

| |
|-------|
| 0.578 |
| 1.151 |
| 1.288 |
| 1.495 |
| 1.541 |
| 1.609 |
| 1.916 |
| 1.916 |

k := 0, .01.. .7

$$\text{slope}(x, xyy) = -2.747$$

$$\text{intercept}(x, xyy) = 1.877$$

$$f1(k) := -2.747k + 1.877$$

$$xzz_i := \log(xz_i)$$

xzz_i =

| |
|-------|
| 0.575 |
| 1.151 |
| 1.415 |
| 1.669 |
| 1.817 |
| 1.817 |
| 1.817 |
| 1.817 |

$$\text{slope}(x, xzz) = -2.856$$

$$\text{intercept}(x, xzz) = 1.968$$

$$f2(k) := -2.856k + 1.968$$

$$xww_i := \log(xw_i)$$

xww_i =

| |
|-------|
| 0.477 |
| 1.073 |
| 1.235 |
| 1.415 |
| 1.713 |
| 1.848 |
| 1.848 |
| 1.848 |

$$\text{slope}(x, xww) = -3.074$$

$$\text{intercept}(x, xww) = 1.925$$

$$f3(k) := -3.074k + 1.925$$

$$xvv_i := \log(xv_i)$$

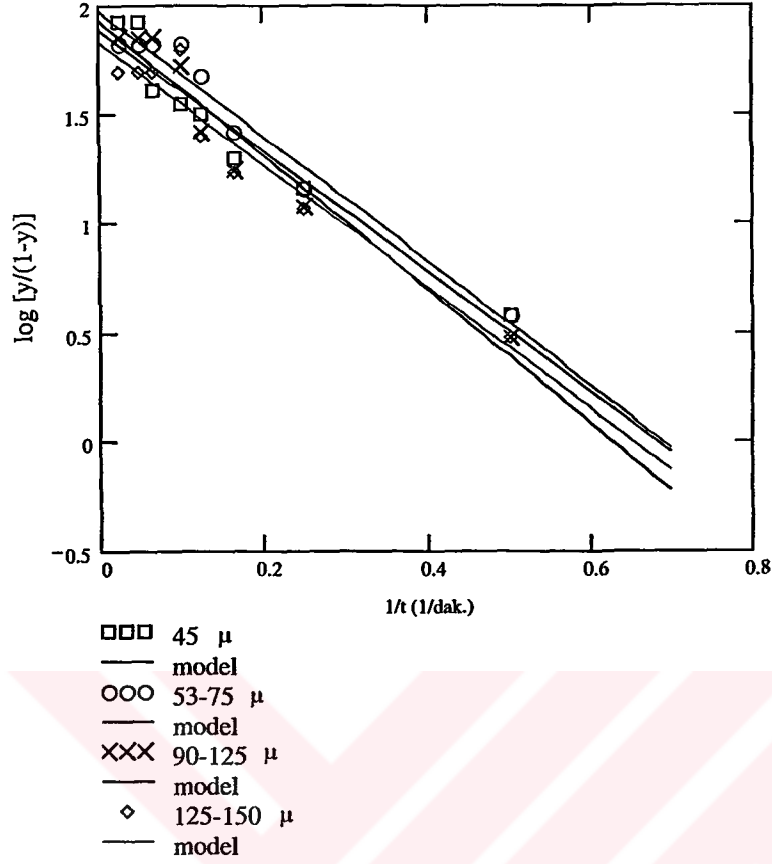
xvv_i =

| |
|-------|
| 0.47 |
| 1.067 |
| 1.227 |
| 1.392 |
| 1.789 |
| 1.69 |
| 1.69 |
| 1.69 |

$$\text{slope}(x, xvv) = -2.795$$

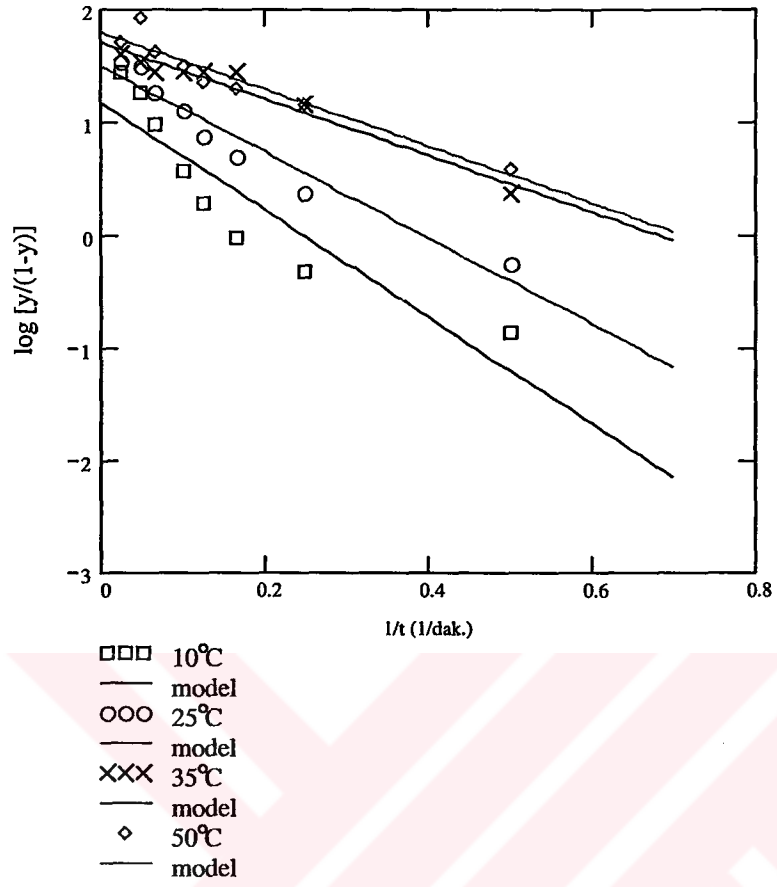
$$\text{intercept}(x, xvv) = 1.825$$

$$f4(k) := -2.795k + 1.825$$

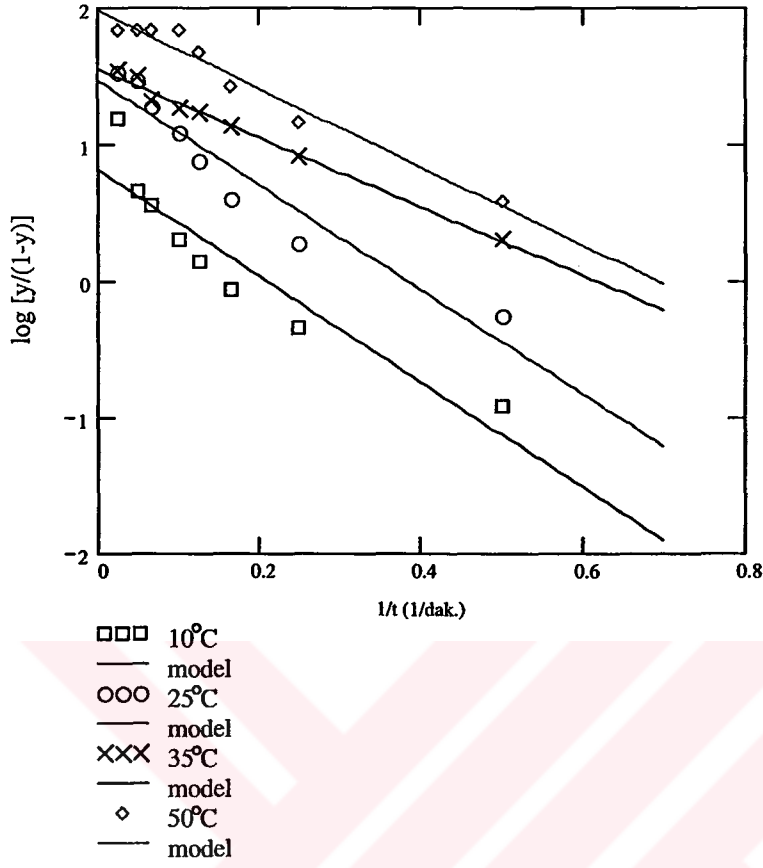


Şekil 5.14. 50 °C’ de Raney alaşımın katı-sıvı ekstraksiyonunda $\log[y/(1-y)]-1/t$ grafiği (%25’ lik NaOH çözeltisi, 1500 rpm karıştırma hızı).

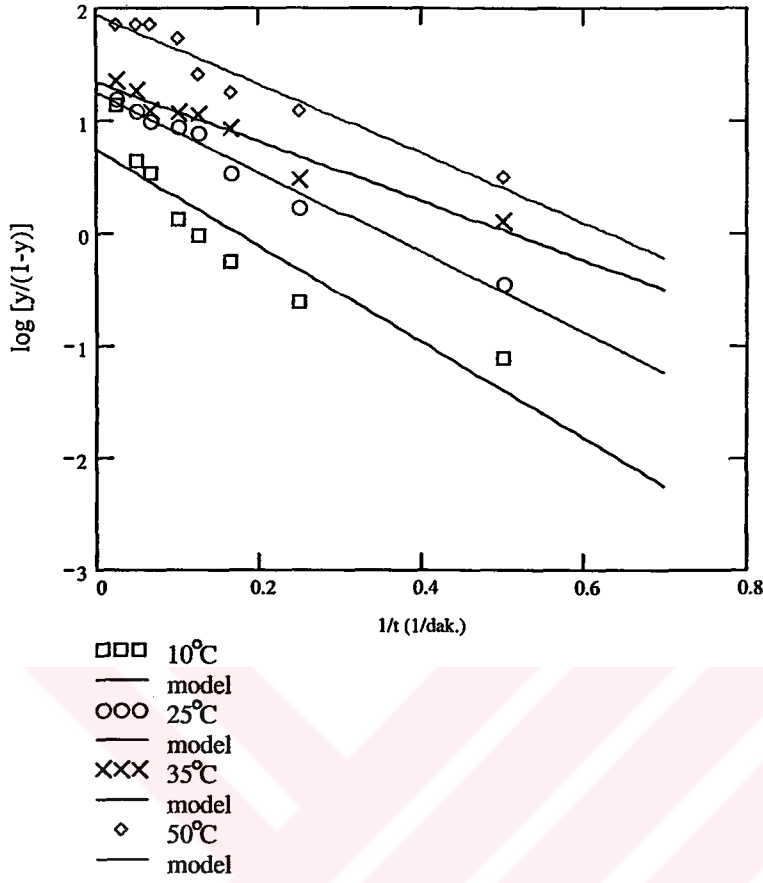
Farklı sıcaklıklarda sabit tanecik boyutlarında elde edilen verilere göre de $\log[y/(1-y)]-1/t$ grafikleri MATHCAD 8.0 bilgisayar programında benzer şekilde çizilmiştir ve Şekil 5.15-5.18 arasında gösterilmiştir.



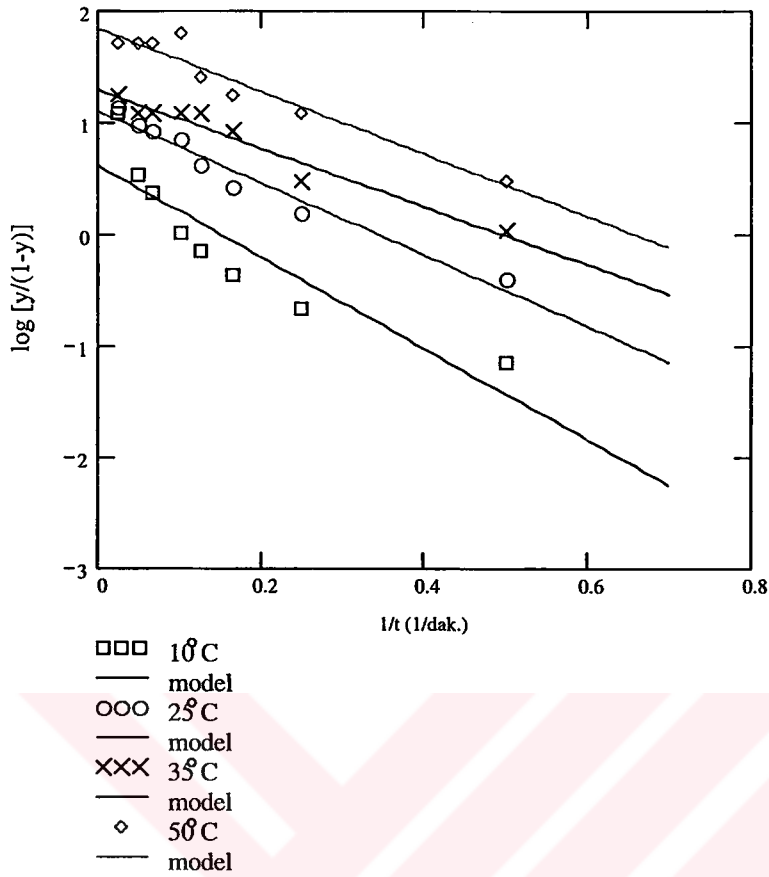
Şekil 5.15. $d_p \leq 45 \mu'$ da Raney alaşımın katı-sıvı ekstraksiyonunda $\log[y/(1-y)]-1/t$ grafiği (%25' lik NaOH çözeltisi, 1500 rpm karıştırma hızı).



Şekil 5.16. $d_p = 53-75 \mu'$ da Raney alaşımın katı-sıvı ekstraksiyonunda $\log[y/(1-y)]-1/t$ grafiği (%25' lik NaOH çözeltisi, 1500 rpm karıştırma hızı).



Şekil 5.17. $d_p = 90-125 \mu'$ da Raney alaşımın katı-sıvı ekstraksiyonunda $\log[y/(1-y)]-1/t$ grafiği (%25' lik NaOH çözeltisi, 1500 rpm karıştırma hızı).



Şekil 5.18. $d_p = 125-150 \mu$ ' da Raney alaşımın katı-sıvı ekstraksiyonunda $\log[y/(1-y)]-1/t$ grafiği (%25' lik NaOH çözeltisi, 1500 rpm karıştırma hızı).

Denklem (5.6)' da a ve b sıcaklık ve tanecik boyutunun fonksiyonu olan kinetik parametrelerdir. Çizelge 5.3' de a ve b kinetik parametrelerinin değerleri verilmiştir.

Çizelge 5.3. Belirlenen a ve b kinetik parametreleri.

| Sıcaklık | ortalama tanecik boyutu , d_p | | | | | | | |
|----------|---------------------------------|-------|-------------|-------|--------------|-------|---------------|-------|
| | 45 μ | | 53-75 μ | | 90-125 μ | | 125-150 μ | |
| | a | b | a | b | a | b | a | b |
| 10 °C | 4.745 | 1.161 | 3.873 | 0.802 | 4.264 | 0.725 | 4.090 | 0.603 |
| 25 °C | 3.778 | 1.482 | 3.821 | 1.458 | 3.542 | 1.232 | 3.209 | 1.090 |
| 35 °C | 2.500 | 1.694 | 2.519 | 1.542 | 2.626 | 1.324 | 2.604 | 1.278 |
| 50 °C | 2.747 | 1.877 | 2.856 | 1.968 | 3.074 | 1.925 | 2.795 | 1.825 |

Şekil 11-18' den görülebildiği gibi deneysel hatalarda gözönünde bulundurularak önerilen model denkleminin uygun olduğu belirlenmiştir.



6. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmada, Raney Ag-Al alaşımdan alüminyumun sodyum hidroksit çözeltisi ile katı-sıvı ekstraksiyonunun kinetiği, çözeltide alüminyum miktarının artışı izlenerek incelenmiş ve katı-sıvı ekstraksiyon kinetiğine uygun model denklemi önerilmiştir. Raney Ag-Al alaşımdaki alüminyumun alkaliyle katı-sıvı ekstraksiyonu aynı zamanda sıvı-katı katalitik olmayan bir reaksiyondur.

Aynı deneysel koşullar altında sabit tanecik boyutundaki veriler, sıcaklık arttıkça Raney Ag-Al alaşımdan alüminyumun katı-sıvı ekstraksiyon hızını arttırdığını göstermektedir. $d_p \leq 45 \mu$ tanecik boyutunda sıcaklıkla alüminyumun ekstraksiyon kesrinin artışı, diğer daha büyük tanecik boyutlu alaşımlara göre daha azdır. Büyük tanecik boyutlu alaşımlarda temas yüzeyi küçük tanecik boyutlu olanlara göre daha az olduğundan sıcaklığın katı-sıvı ekstraksiyon hızına etkisi daha belirgin hale gelmektedir.

Başlangıç koşullarında, alaşım taneciklerinin yalnızca dış yüzeyinde reaksiyon gerçekleşmektedir. Bu çalışmada dış kütle aktarımının reaksiyonu sınırlamadığı düşünülmüştür. Katı-sıvı ekstraksiyonun intrinsik kinetik parametreleri ilk hız verilerinden elde edilebildiğinden, $\ln(r_0) - 1/T$ grafiği oluşturulmuş ve aktivasyon enerjisinin 52-60 kJ/mol aralığında olduğu belirlenmiştir. Aktivasyon enerjisi belirlenirken 10, 25 ve 35 °C' deki başlangıç hızları dikkate alınmıştır.

Sıcaklık yükseldikçe ve buna bağlı olarak çözelti viskozitesi azaldıkça difüzyon katsayısı artmakta ve tanecik boyutunun katı-sıvı ekstraksiyon hızına etkisi giderek azalmaktadır. Sıcaklık yükseldiğinde katı-sıvı ekstraksiyon başka bir ifadeyle reaksiyon çok hızlı gerçekleştiğinden reaksiyonun meydana geldiği yüzeyin kütleyle oranı tüm tanecik boyutları için aynı olmaktadır. Bu nedenle, yüksek sıcaklıklarda tanecik boyutunun etkisi kalmamaktadır. Tam tersi olarak düşük sıcaklıklarda difüzyon düşük olmakta ve tanecik boyutunun etkisi ortaya çıkmaktadır.

Reaksiyonun önce alaşımın dış yüzeyinde gerçekleşmesi nedeniyle reaksiyon hızı başlangıçta yavaştır. Taneciğin yüzeyinde gözenekler oluşması ve iç kısma doğru ilerlemesiyle reaksiyon hızı da alaşımın yapısına bağlı olarak gittikçe artmaktadır. Bu olay otokatalitik yapıda olan zincir reaksiyonlarına benzer. 90-125 μ ortalama tanecik boyutlu alaşımın yüzey alanı $0.52 \pm 0.05 \text{ m}^2/\text{gr}$ olarak ölçülmüştür. Aynı tanecik boyutlu alaşımın 25 °C' de gerçekleştirilen katı-

sıvı ekstraksiyon işleminden sonraki yüzey alanı ise $7.4 \pm 0.1 \text{ m}^2/\text{gr}$ olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar katı-sıvı ekstraksiyon işleminden sonra elde edilen Raney Ag' ün yüzey alanının oldukça büyüdüğünü göstermektedir.

Deneyel verilere zincir dallanmayı en yavaş adım kabul eden Prout-Tompkins modeli uygulanmıştır. Reaksiyon hız katsayısı k' nın da, zamanın karesiyle ters orantılı olarak değiştiği kabul edilerek $\log[y/(1-y)] = -(a/t) + b$ haline getirilen modelin, deneyel hatalar gözönünde bulundurularak Raney Ag-Al alaşımından alüminyumun sodyum hidroksit çözeltisiyle ekstraksiyonuna uygun olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Al-Saleh, M.A., Gültekin, S., Al-Zakri, A.S. ve Çeliker, H., (1994), "Effect of Carbon Dioxide on the Performance of Ni/PTFE and Ag/PTFE Electrodes in an Alkaline Fuel Cell", *Journal of Applied Electrochemistry*, 24: 575-580.
- Baldi, A.L., (1987), "Activated Metal Supports", *Catalyst Supports and Supported Catalysts Theoretical and Applied Concepts*, Ed. Stiles, A.B., Butterworth Publishers, Boston.
- Baldi, G., Conti, R. ve Alaria, E., (1978), "Complete Suspension of Particles in Mechanically Agitated Vessels", *Chemical Engineering Science*, 33: 21-25.
- Bennett, C.O. ve Myers, J.E., (1974), *Momentum, Heat and Mass Transfer*, Chemical Engineering Series, 2nd Ed., McGraw-Hill Book Company, New York.
- Berkman, S., Morrell, J.C. ve Egloff, G., (1940), *Catalysis*, Reinhold Publishing Company, New York.
- Binder, H., Köhling, A. ve Sandstede, G., (1972), "Raney Catalysts", *Electrocatalysis Fuel Cells*, (ed.) Sandstede, G., Univ. Wash. Press, Seattle.
- Choudray, V.R. ve Chaudhari, S.K., (1983), "Leaching of Raney Ni-Al Alloy with Alkali: Kinetics of Hydrogen Evolution", *Journal of Chem. Technol. Biotechnol.*, 33A: 339-349.
- Choudray, V.R., Chaudhari, S.K. ve Gokarn, A.N., (1989), "A Kinetic Model for Leaching Process in Preparation of Raney Nickel Catalyst", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28: 33-37.
- Coulson, J.M., Richardson, J.F., Backhurst, J.R. ve Harker, J.H., (1993), *Coulson and Richardson's Chemical Engineering (V.2: Particle Technology and Separation Processes)*, 4th Ed., Pergamon Press, Great Britain.
- Fogler, H.S., (1992), *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 2nd Ed., Prentice-Hall, Inc., New Jersey.
- Gates, B. C., (1992), *Catalytic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., Singapore.
- 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.
- Konishi, Y., Katoh, M. ve Asai, A., (1991), "Leaching Kinetics of Copper from Natural Chalcocite in Alkaline Na₄EDTA Solutions", *Metallurgical Transactions*, 22B: 295-303.
- Laidler, K.J. ve Meiser, J.H., (1982), *Physical Chemistry*, The Benjamin/Cummings Publishing Company, California.
- Levenspiel, O., (1962), *Chemical Reaction Engineering*, John Wiley & Sons Inc, New York.
- Lindman, N. ve Simonsson, D., (1979), "On the Application of the Shrinking Core Model to Liquid-Solid Reactions", *Chemical Engineering Science*, 34: 31-35.
- Nauman, E.B., (1987), *Chemical Reactor Design*, John Wiley & Sons Inc., New York.

Perry, R.H. ve Green, D., (1985), Perry's Chemical Engineers' Handbook, 6th Ed., McGraw-Hill Book Company, New York.

Raney, M., (1940), "Catalysts From Alloys", Industrial and Engineering Chemistry, 32: 1199-1203.

Ross, R.A. ve Takacs, A., (1983), "Heterogeneous Reactions of Aluminum and Copper Surfaces with Stearic Acid", Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 22: 280-286.

Satterfield, C.N., (1991), Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice, 2nd Ed., McGraw-Hill, Inc., New York.

Smith, J.M., (1981), Chemical Engineering Kinetics, 3rd Ed., McGraw-Hill, Inc., Singapore.

Thomas, C.L., (1970), Catalytic Processes and Proven Catalysts, Academic Press, New York.

Vogel, A.I., (1961), A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, Longman, London.



ÖZGEÇMİŞ

| | | |
|-----------------|-------------------|--|
| Doğum tarihi | 04.07.1968 | |
| Doğum yeri | Kartal/İstanbul | |
| Lise | 1982-1985 | Kadıköy Suadiye Lisesi |
| Lisans | 1985-1989 | Yıldız Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü |
| Yüksek Lisans | 1989-1993 | Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Müh. Anabilim Dalı, Kimya Müh. Programı |
| Doktora | 1993-2000 | Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Müh. Anabilim Dalı, Kimya Müh. Programı |
| Çalıştığı kurum | 1991-Devam ediyor | YTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi Kimya Müh. Bölümü, Araştırma Görevlisi |

