

**T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇİNKO İÇEREN MALAHİT CEVHERİNDEN BAKIR/ÇİNKO
KATALİZÖRLERİNİN ÜRETİMİ**

DOKTORA TEZİ

Zümra BAKICI KARACAHAN

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ahmet BAYSAR

HAZİRAN-2022

**T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇİNKO İÇEREN MALAHİT CEVHERİNDEN BAKIR/ÇİNKO
KATALİZÖRLERİNİN ÜRETİMİ**

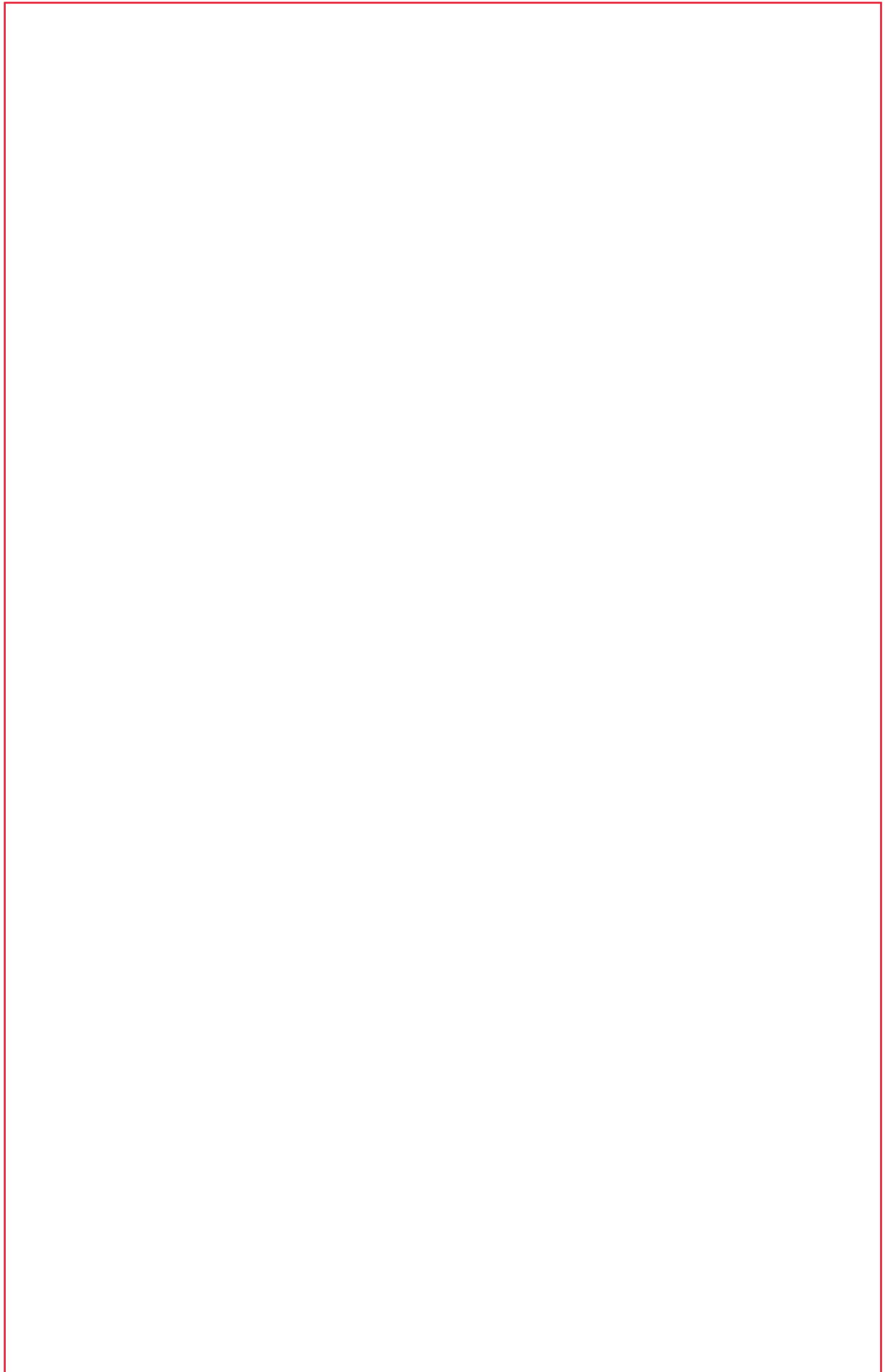
DOKTORA TEZİ

**Zümra BAKICI KARACAHAN
(23613170401)**

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ Anabilim Dalı

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ahmet BAYSAR
Eş Danışman: Prof. Dr. Nizamettin DEMİRKİRAN**

HAZİRAN-2022



TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ

Doktora eğitimim süresince anlayış, özveri ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, bilgi ve birikimlerinden faydalandığım saygıdeğer tez danışman hocam Prof. Dr. Ahmet BAYSAR'a,

Tez çalışmalarım süresince bana yön veren, her konuda destek ve ilgisini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörüsünden yararlandığım danışman hocam Prof. Dr. Nizamettin DEMİRKİRAN'a,

Tez çalışmalarım süresince yön göstericilikleriyle, yapıcı eleştirileri ve yorumlarıyla gerekli bilgi ve önerilerini sunan tez izleme komitesi üyelerinden hocalarım Prof. Dr. Asım KÜNKÜL ve Prof. Dr. Hikmet SİS'e

HPLC analizlerinde bana yardımcı olan Arş. Gör. Emrah KARAKAVUK'a

Gelişi ile tarif edilemez bir sevinç yaşatan, yüzünden gülücüğün eksik olmasını istemeyeceğim biricik oğlum Hüseyin Efe'ye,

Her zaman desteğini ve ilgisini gördüğüm, hayatım boyunca yanımda olduklarını bana hissettiren, sevgi, yardım ve anlayışlarını benden esirgemeyen Sevgili Annem, Babam ve Kardeşlerime,

Sonsuz Saygı, Sevgi ve Teşekkürlerimi sunarım.

ONUR SÖZÜ

Doktora Tezi olarak sunduğum “**Çinko İçeren Malahit Cevherinden Bakır/Çinko Katalizörlerinin Üretimi**” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Zümra BAKICI KARACAHAN



İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ	i
ONUR SÖZÜ	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
SEMBOLLER ve KISALTMALAR.....	x
ÖZET	xii
ABSTRACT	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1 Liç.....	3
2.1.1 Liç prosesi.....	3
2.1.2 Başlıca liç yöntemleri	8
2.1.3 Liç prosesinin termodinamiği	9
2.1.4 Liç reaksiyonlarının kinetiği	11
2.1.5 Liç reaksiyonlarında kullanılan heterojen reaksiyon modelleri	13
2.1.6 Liç reaksiyonlarını kontrol eden aşamalar	15
2.2 Cevap Yüzey Yöntemi (CYY) ve CYY için Kullanılan Tasarım Modelleri	22
2.2.1 Merkezi kompozit dizayn	23
2.2.2 Cevap yüzeyi yöntemi analizi	24
2.2.3 Optimizasyon	27
2.3 Katalizörler	28
2.3.1 Katalizörlerin sınıflandırılması	30
2.3.2 Katalizörlerin bileşenleri.....	31
2.3.3 Katalizör elde etme yöntemleri	33
2.4 Katalizör Karakterizasyon Yöntemleri.....	36
2.4.1 X-ışını kırınım (X-Ray Diffraction).....	37
2.4.2 Brunauner-Emmett-Teller yüzey alanı ve mikro gözenek boyutu.....	37
2.4.3 Taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılım spektrometresi	40
2.4.4 Termal analiz.....	41
2.4.5 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi	41
2. 5. Benzenden Fenol Üretimi	42
2.5.1 Çok adımlı Hock (Kümen) prosesi	42
2.5.2 Benzenin fenole tek kademeli sıvı faz oksidasyon prosesi	42
2. 6 Tepkime Kinetiği.....	50
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	52
3.1 Cevher Numunesinin Kimyasal Analizi	52
3.2 Malzemeler	53
3.2.1 Kullanılan kimyasal maddeler.....	53
3.2.2 Kullanılan cihazlar	54
3.3 Yöntem	54
3.4 Liç Deney Sistemi ve Deneysel Yöntem.....	54
3.5 Deneysel Tasarım ve İstatistiksel Analiz.....	58
3.6 Katalizör Sentezi Deney Sistemi ve Deneysel Yöntem.....	59
3.7 Katalizör Karakterizasyon Teknikleri	60
3.7.1 XRD analizi	60
3.7.2 BET yüzey alanı ve mikrogözenek boyutu analizi	61
3.7.3 SEM-EDS analizi.....	61
3.7.4 TGA-DTA analizi	61

3.7.5 FTIR analizi	61
3.8 Katalitik Aktivite Deneyleri ve Deneysel Yöntem.....	61
3.9 Katalizörün Kararlılığının İncelenmesi	65
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	69
4.1 Liç Deneyleri	69
4.2 Deneysel Tasarım ve İstatistiksel Analiz Sonuçları	70
4.3 Bakır ve Çinkonun Çözünme Hızına Parametre Etkilerinin Belirlenmesi	76
4.3.1 Bakır ve çinkonun çözünme hızına amonyak/amonyum nitrat derişiminin etkisi	76
4.3.2 Bakır ve çinkonun çözünme hızına ortalama katı tane boyutunun etkisi	77
4.3.3 Bakır ve çinkonun çözünme hızına katı/sıvı oranının etkisi	78
4.3.4 Bakır ve çinkonun çözünme hızına karıştırma hızının etkisi.....	79
4.3.5 Bakır ve çinkonun çözünme hızına sıcaklığın etkisi.....	80
4.4 Malahit cevherinin amonyak/amonyum nitrat çözeltilerindeki bakır ve çinko liç kinetiği.....	83
4.4.1 Reaksiyon hızının parametrelere bağıllığının belirlenmesi	98
4.5 Sentezlenen Katalizörlerin Karakterizasyonu	116
4.5.1 X-ışını kırınım.....	116
4.5.2 BET yüzey alanı ve mikrogözenek boyutu ölçümleri.....	118
4.5.3 Taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılım spektrometresi	122
4.5.4 Termal analiz.....	122
4.5.5 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi	123
4.6 Benzenin Fenole Tek Kademeli Sıvı Faz Oksidasyon Reaksiyonunda Reaksiyon Koşullarının Etkisi ve Katalitik Performansın İncelenmesi	127
4.6.1 Askorbik asit miktarının etkisi.....	128
4.6.2 Karıştırma hızının etkisi.....	128
4.6.3 Reaksiyon süresinin etkisi.....	129
4.6.4 Katalizör miktarının etkisi	130
4.6.5 Benzen derişiminin etkisi.....	130
4.6.6 Sıcaklığın etkisi.....	131
4.7 Benzenin Fenole Tek Kademeli Sıvı Faz Oksidasyon Reaksiyonunun Kinetiğinin İncelenmesi.....	133
4.7.1 Benzenin fenole tek kademeli sıvı faz oksidasyon reaksiyonuna benzen derişiminin etkisi	133
4.7.2 Benzenin fenole tek kademeli sıvı faz oksidasyon reaksiyonuna sıcaklığın etkisi	133
4.8 Benzenin Fenole Tek Kademeli Sıvı Faz Oksidasyon Reaksiyonunun Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması	139
4.9 Katalizörün Kararlılığı.....	139
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	143
KAYNAKLAR.....	145
ÖZGEÇMİŞ	154

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1: (a) iki faktörlü (b) üç fakörlü merkez kompozit dizaynı için kodlanmış deneysel matris.	25
Çizelge 2.2: İki bağımsız değişkene sahip model için Varyans (ANOVA) analiz tablosu.	26
Çizelge 2.3: İstenirlik değeri (desirability) faktörünün aralık değeri.	28
Çizelge 2.4: Homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırılması.	32
Çizelge 2.5: Aktif bileşenlerin sınıflandırılması.	33
Çizelge 2.6: Benzenin fenole tek adımlı sıvı faz reaksiyonu için bazı katalizörlere ait aktivite sonuçları.	46
Çizelge 3.1: Malahit cevherinin kimyasal analiz sonuçları.	52
Çizelge 3.2: Liç deneylerinde seçilen değişken parametre değerleri.	58
Çizelge 3.3: Merkezi kompozit tasarımda kullanılan bağımsız parametreler ve düzeyleri.	58
Çizelge 3.4: Katalitik aktivite deneylerinde seçilen değişkenler ve değerleri.	62
Çizelge 3.5: Kinetik deneyler için kullanılan değişkenler ve değerleri.	62
Çizelge 3.6: Maddelerin HPLC ile kantitatif tayininde kullanılan kromatografik koşullar.	64
Çizelge 3.7: 0.04-0.4 mg L ⁻¹ konsantrasyon aralığındaki fenol çözeltilerinin pik alanı ortalama değerleri.	66
Çizelge 3.8: 0.4-5 mg L ⁻¹ konsantrasyon aralığındaki fenol çözeltilerinin pik alanı ortalama değerleri.	66
Çizelge 3.9: 5-50 mg L ⁻¹ konsantrasyon aralığındaki fenol çözeltilerinin pik alanı ortalama değerleri.	66
Çizelge 3.10: 50-500 mg L ⁻¹ konsantrasyon aralığındaki fenol çözeltilerinin pik alanı ortalama değerleri.	66
Çizelge 3.11: 10-200 mg L ⁻¹ konsantrasyon aralığındaki benzen çözeltilerinin pik alanı ortalama değerleri.	67
Çizelge 3.12: 200-2000 mgL ⁻¹ konsantrasyon aralığındaki benzen çözeltilerinin pik alanı ortalama değerleri.	67
Çizelge 3.13: 2000-20000 mg L ⁻¹ konsantrasyon aralığındaki benzen çözeltilerinin pik alanı ortalama değerleri.	68
Çizelge 3.14: 20000-105000 mg L ⁻¹ konsantrasyon aralığındaki benzen çözeltilerinin pik alanı ortalama değerleri.	68
Çizelge 4.1 : MKT deney tablosu ve elde edilen sonuçlar.	71
Çizelge 4.2: Merkezi kompozit tasarımda % Cu için ANOVA analizi.	72
Çizelge 4.3: Merkezi kompozit tasarımda % Zn için ANOVA analizi.	72
Çizelge 4.4: Merkezi kompozit tasarımda zenginleştirilmiş modelde % Zn'nun ANOVA sonuçları.	73
Çizelge 4.5: Bakır liçi için görünür hız sabit değerleri ve regresyon katsayıları.	84
Çizelge 4.6: Çinko liçi için görünür hız sabit değerleri ve regresyon katsayıları.	85
Çizelge 4.7: Bakır için farklı amonyak/amonyum nitrat derişimlerine ait zamanla değişen t/t* değerleri.	86
Çizelge 4.8: Çinko için farklı amonyak/amonyum nitrat derişimlerine ait zamanla değişen t/t* değerleri.	87

Çizelge 4.9: Bakır için farklı ortalama tane boyutlarına ait zamanla değişen t/t^* değerleri.	88
Çizelge 4.10: Çinko için farklı ortalama tane boyutlarına ait zamanla değişen t/t^* değerleri.	89
Çizelge 4.11: Bakır için farklı katı/sıvı oranlarına ait zamanla değişen t/t^* değerleri.....	90
Çizelge 4.12: Çinko için farklı katı/sıvı oranlarına ait zamanla değişen t/t^* değerleri.....	91
Çizelge 4.13: Bakır için farklı karıştırma hızlarına ait zamanla değişen t/t^* değerleri.....	92
Çizelge 4.14: Çinko için farklı karıştırma hızlarına ait zamanla değişen t/t^* değerleri.....	93
Çizelge 4.15: Bakır için farklı sıcaklıklara ait zamanla değişen t/t^* değerleri.	94
Çizelge 4.16: Çinko için farklı sıcaklıklara ait zamanla değişen t/t^* değerleri.	95
Çizelge 4.17: Bakır için kararlı halde ürün tabakasından difüzyon kontrollü karışık kinetik modelin görünür hız sabiti değerleri ve regresyon katsayıları.	96
Çizelge 4.18: Çinko için kararlı halde ürün tabakasından difüzyon kontrollü karışık kinetik modelin görünür hız sabit değerleri ve regresyon katsayıları.	97
Çizelge 4.19: Bakır için farklı amonyak derişimlerinde belirlenen görünür hız sabitleri... 98	
Çizelge 4.20: Çinko için farklı amonyak derişimlerinde belirlenen görünür hız sabitleri.. 99	
Çizelge 4.21: Bakır için farklı tane boyutlarında belirlenen görünür hız sabitleri.....	100
Çizelge 4.22: Çinko için farklı tane boyutlarında belirlenen görünür hız sabitleri.....	101
Çizelge 4.23: Bakır için farklı katı/sıvı oranlarında belirlenen görünür hız sabitleri.	103
Çizelge 4.24: Çinko için farklı katı/sıvı oranlarında belirlenen görünür hız sabitleri.	104
Çizelge 4.25: Bakır için farklı karıştırma hızlarında belirlenen görünür hız sabitleri.	105
Çizelge 4.26: Çinko için farklı karıştırma hızlarında belirlenen görünür hız sabitleri.	106
Çizelge 4.27: Bakır için farklı sıcaklıklarda belirlenen görünür hız sabitleri.	107
Çizelge 4.28: Çinko için farklı sıcaklıklarda belirlenen görünür hız sabitinin değerleri. .	109
Çizelge 4.29: Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen Cu/Zn oksit katalizörlerinin bazı yüzey özellikleri.	122
Çizelge 4.30: Farklı benzen derişimlerinde zamana karşı reaktant derişimi (C_B) değerleri.	134
Çizelge 4.31: Farklı sıcaklıklarda zamana karşı reaktant derişimi (C_B) değerleri.	136
Çizelge 4.32: Farklı sıcaklıklardaki oksidasyon reaksiyonunun hız sabit değerleri.	139

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1: Hidrometalurjik süreç aşamaları.....	3
Şekil 2.2: 298 K'de Cu-NH ₃ -H ₂ O sistemi için Eh-pH diyagramı.....	11
Şekil 2.3: Amonyak çözeltilinde bakırın elektrokimyasal çözünme sürecinin şematik gösterimi.	12
Şekil 2.4:Aşamalı dönüşüm modeline göre reaksiyonun katı parçacık boyunca sürekli ilerlemesi.	14
Şekil 2.5: Küçülen çekirdek modeline göre katı parçacık boyunca reaksiyonun ilerlemesi.	15
Şekil 2.6: Liç işleminde katı parçacık yüzeyindeki reaktif derişimlerinin değişim grafiği. 16	
Şekil 2.7: Gaz filmi boyunca difüzyon kontrol direnci olduğunda reaksiyona giren bir parçacığın temsili.....	17
Şekil 2.8: Yüzey kimyasal reaksiyon kontrol direnci olduğunda reaksiyona giren bir parçacığın temsili.....	19
Şekil 2.9: Kül tabakası boyunca difüzyon kontrol direnci olduğunda reaksiyona giren bir parçacığın temsili.....	20
Şekil 2.10: (a) iki faktörlü ($\alpha=1.41$) (b) üç faktörlü ($\alpha=1.68$) optimizasyon için tam merkezi kompozit dizayn.....	24
Şekil 2.11: Katalizörlerin sınıflandırılması.	30
Şekil 2.12: Katalizör bileşenleri.	33
Şekil 2.13 : Homojen çözeltiden bir katının oluşum şeması.	34
Şekil 2.14 : Solda: Bragg kırınımının geometrisi. Sağda: Kalsine edilmiş ZSM-5 zeolitinin X-ışını kırınım modeli.	38
Şekil 2.15 : IUPAC sınıflandırmasına göre farklı izoterm tipleri.	39
Şekil 2.16 : IUPAC sınıflandırmasına göre farklı histerezis döngüleri türleri.....	40
Şekil 2.17: Benzen ve propilenden fenol ve aseton üretimi için Hock prosesi diyagramı. 43	
Şekil 2.18: Cu/Zn oksit katalizörlü benzenin fenole tek kademeli oksidasyon reaksiyonunun genel gösterimi.	44
Şekil 2.19: Benzenin oksidasyon reaksiyonu için öngörülen mekanizma 44	
Şekil 2.20: Oksalat kısmına sahip Cu çökeltilisinin oluşum şeması. 45	
Şekil 3.1: Malahit cevherinin XRD spektrumu..... 53	
Şekil 3.2: Liç işleminin yapıldığı reaksiyon düzeneği 55	
Şekil 3.3: Birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerin deneysel prosedürü. 60	
Şekil 3.4: Çalışmada kullanılan HPLC cihazının görüntüsü..... 63	
Şekil 3.5: Reaksiyon karışımını oluşturan bileşenlerin HPLC kromatogramı. 64	
Şekil 3.6: (a) 0.04-0.4 mg L ⁻¹ (b) 0.4-5 mg L ⁻¹ (c) 5-50 mg L ⁻¹ (d)50-500 mg L ⁻¹ konsantrasyon aralığındaki fenol çözeltilerine ait kalibrasyon eğrileri. 65	
Şekil 3.7: (a) 10-200 mgL ⁻¹ (b) 200-2000 mg L ⁻¹ (c) 2000-20000 mg L ⁻¹ (d)20000-105000 mg L ⁻¹ konsantrasyon aralığındaki benzen çözeltilerine ait kalibrasyon eğrileri. 67	
Şekil 4.1: Bakır liçi için tahmini ve deneysel değerler grafiği..... 74	
Şekil 4.2: Çinko liçi için tahmini ve deneysel değerler grafiği..... 74	
Şekil 4.3: Merkezi kompozit tasarıma göre oluşturulan, bakır çözünmesi için bağımsız iki değişkenin etkileşimi ve sonuç üzerine etkisini gösteren üç boyutlu (3D) ve kontur grafikleri. 75	

Şekil 4.4: Merkezi kompozit tasarıma göre oluşturulan çinko çözünmesi için bağımsız iki değişkenin etkileşimi ve sonuç üzerine etkisini gösteren üç boyutlu (3D) ve kontur grafikleri.	75
Şekil 4.5: Bakırın çözünme hızına amonyak/amonyum nitrat derişiminin etkisi.	77
Şekil 4.6: Çinkonun çözünme hızına amonyak/amonyum nitrat derişiminin etkisi.	77
Şekil 4.7: Bakırın çözünme hızına ortalama katı tane boyutunun etkisi.	78
Şekil 4.8: Çinkonun çözünme hızına ortalama katı tane boyutunun etkisi.	79
Şekil 4.9: Bakırın çözünme hızına katı/sıvı oranının etkisi.	80
Şekil 4.10: Çinkonun çözünme hızına katı/sıvı oranının etkisi.	80
Şekil 4.11: Bakırın çözünme hızına karıştırma hızının etkisi.	81
Şekil 4.12: Çinkonun çözünme hızına karıştırma hızının etkisi.	81
Şekil 4.13: Bakırın çözünme hızına sıcaklığın etkisi.	82
Şekil 4.14: Çinkonun çözünme hızına sıcaklığın etkisi.	82
Şekil 4.15: Bakır için farklı amonyak/amonyum nitrat derişimlerine ait zaman- t/t^* değişim grafiği.	86
Şekil 4.16: Çinko için farklı amonyak/amonyum nitrat derişimlerine ait zaman- t/t^* değişim grafiği.	87
Şekil 4.17: Bakır için farklı ortalama tane boyutlarına ait zaman- t/t^* değişim grafiği.	88
Şekil 4.18: Çinko için farklı ortalama tane boyutlarına ait zaman- t/t^* değişim grafiği.	89
Şekil 4.19: Bakır için farklı katı/sıvı oranlarına ait zaman- t/t^* değişim grafiği.	90
Şekil 4.20: Çinko için farklı katı/sıvı oranlarına ait zaman- t/t^* değişim grafiği.	91
Şekil 4.21: Bakır için farklı karıştırma hızlarına ait zaman- t/t^* değişim grafiği.	92
Şekil 4.22: Çinko için farklı karıştırma hızlarına ait zaman- t/t^* değişim grafiği.	93
Şekil 4.23: Bakır için farklı sıcaklıklara ait zaman- t/t^* değişim grafiği.	94
Şekil 4.24: Çinko için farklı sıcaklıklara ait zaman- t/t^* değişim grafiği.	95
Şekil 4.25: Bakır için farklı amonyak derişimlerindeki $\ln C$ ile $\ln k_1$ ' değerlerinin değişimi.	99
Şekil 4.26: Çinko için farklı amonyak derişimlerindeki $\ln C$ ile $\ln k_1$ ' değerlerinin değişimi.	100
Şekil 4.27: Bakır için farklı tane boyutlarındaki $\ln(TB)$ ile $\ln k_1$ değerlerinin değişimi. ...	101
Şekil 4.28: Çinko için farklı tane boyutlarındaki $\ln(TB)$ ile $\ln k_1$ ' değerlerinin değişimi. ...	102
Şekil 4.29: Bakır için farklı katı/sıvı oranındaki $\ln(K/S)$ ile $\ln k_2$ değerlerinin değişimi. ..	103
Şekil 4.30: Çinko için farklı katı/sıvı oranlarındaki $\ln(K/S)$ ile $\ln k_2$ ' değerlerinin değişimi.	104
Şekil 4.31: Bakır için farklı karıştırma hızlarındaki $\ln(KH)$ ile $\ln k_3$ değerlerinin değişimi.	105
Şekil 4.32: Çinko için farklı karıştırma hızlarındaki $\ln(KH)$ ile $\ln k_3$ ' değerlerinin değişimi.	107
Şekil 4.33: Bakır için farklı sıcaklıklardaki $1/T$ ile $\ln k_4$ değerlerinin değişimi.	108
Şekil 4.34: Çinko için farklı sıcaklıklardaki $1/T$ ile $\ln k_4$ değerlerinin değişimi.	109
Şekil 4.35: Bakır için farklı amonyak derişimlerinde $X_{deneysel}-X_{teorik}$ grafiği.	110
Şekil 4.36: Çinko için farklı amonyak derişimlerinde $X_{deneysel}-X_{teorik}$ grafiği.	110
Şekil 4.37: Bakır için farklı tane boyutlarında $X_{deneysel}-X_{teorik}$ grafiği.	111
Şekil 4.38: Çinko için farklı tane boyutlarında $X_{deneysel}-X_{teorik}$ grafiği.	111

Şekil 4.39: Bakır için farklı katı/sıvı oranlarında $X_{deneyysel}-X_{teorik}$ grafiği.	112
Şekil 4.40: Çinko için farklı katı/sıvı oranlarında $X_{deneyysel}-X_{teorik}$ grafiği.....	112
Şekil 4.41: Bakır için farklı karıştırma hızlarında $X_{deneyysel}-X_{teorik}$ grafiği.....	113
Şekil 4.42: Çinko için farklı karıştırma hızlarında $X_{deneyysel}-X_{teorik}$ grafiği.	113
Şekil 4.43: Bakır için farklı sıcaklıklarda $X_{deneyysel}-X_{teorik}$ grafiği.	114
Şekil 4.44: Çinko için farklı sıcaklıklarda $X_{deneyysel}-X_{teorik}$ grafiği.	114
Şekil 4.45: Liç işleminden sona kalan katının XRD spektrumu.	116
Şekil 4.46: a) Çöktürme işlemi sonunda elde edilen öncül katı ürün b) katı ürünün kalsinasyondan sonraki X-ışını difraktogramları.	117
Şekil 4.47: Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen Cu/Zn oksit katalizörünün kısmi basınca karşı N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.	119
Şekil 4.48: Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen Cu/Zn oksit katalizörünün diferansiyel gözenek boyut dağılımları.	121
Şekil 4.49: 350 °C’de kalsine edilen Cu/Zn oksit katalizörüne ait (a) SEM görüntüsü ve (b) EDS spektrumu (2000X büyütme).	124
Şekil 4.50: 400 °C’de kalsine edilen Cu/Zn oksit katalizörüne ait (a) SEM görüntüsü ve (b) EDS spektrumu (2000X büyütme).	125
Şekil 4.51: 450 °C’de kalsine edilen Cu/Zn oksit katalizörüne ait (a) SEM görüntüsü ve (b) EDS spektrumu (2000X büyütme).	126
Şekil 4.52: Öncül katının termogramı.	127
Şekil 4.53: (a) Çöktürülen öncül katı (b) 350 °C’de kalsine edilen Cu/Zn oksit katalizörünün FTIR spektrumu.....	127
Şekil 4.54: Askorbik asit miktarının fenol dönüşümüne etkisi.	128
Şekil 4.55: Karıştırma hızının fenol dönüşümüne etkisi.	129
Şekil 4.56: Reaksiyon süresinin fenol dönüşümüne etkisi.....	130
Şekil 4.57: Katalizör miktarının fenol dönüşümüne etkisi.....	131
Şekil 4.58: Benzen derişiminin fenol dönüşümüne etkisi.	132
Şekil 4.59: Sıcaklığın fenol dönüşümüne etkisi.	132
Şekil 4.60: Benzen derişiminin zamanla fenol dönüşümüne etkisi.	134
Şekil 4.61: Benzenin oksidasyon reaksiyonu için zaman- $\ln(C_{B0}/C_B)$ grafiği.	135
Şekil 4.62: Sıcaklığın zamanla fenol dönüşümüne etkisi.	136
Şekil 4.63: 20 °C sıcaklık için zaman- $\ln(C_{B0}/C_B)$ grafiği.	137
Şekil 4.64: 30 °C sıcaklık için zaman- $\ln(C_{B0}/C_B)$ grafiği.	137
Şekil 4.65: 40 °C sıcaklık için zaman- $\ln(C_{B0}/C_B)$ grafiği.	138
Şekil 4.66: 50°C sıcaklık için zaman- $\ln(C_{B0}/C_B)$ grafiği.	138
Şekil 4.67: Benzenin tek kademeli oksidasyon reaksiyonunda 1/T’ye karşı $\ln k$ grafiği. .	140
Şekil 4.68: Katalizörün kullanım sayısına karşı % fenol dönüşümü.	141
Şekil 4.69: Katalizörün kullanım sayısına karşı % benzen dönüşümü.	141
Şekil 4.70: Reaksiyonda 2. kez kullanılan katalizörün X-ışını difraktogramı.	142

SEMBOLLER ve KISALTMALAR

CYY	: Cevap Yüzey Yöntemi
MKT	: Merkezi Kompozit Tasarım
R²	: Regresyon katsayısı
R²_{adj}	: Düzeltilmiş regresyon katsayısı
ρ_B	: Katı reaktanın molar yoğunluğu
CA_o	: Ana akışkan fazdaki akışkan reaktan derişimi
r_c	: Akışkan faz ile katı faz arasındaki reaksiyon bölgesinin pozisyonu
D	: Katı parçacığın başlangıç dış yarıçapı
τ	: Tam dönüşüm süresi
k	: Görünür hız sabiti
TON	: Turnover sayısı
CA	: Katı parçacık içerisinde herhangi bir pozisyonadaki akışkan derişimi
T	: Zaman
KH	: Karıştırma hızı
R	: Katı taneciğın çapı
E_A	: Aktivasyon enerjisi
R	: İdeal gaz sabiti
C	: Derişim
K/S	: Katı/sıvı oranı
TB	: Ortalama tane boyutu
TGA	: Termogravimetrik analiz
DTA	: Diferansiyel termal analiz
XRF	: X-ışınları floresans spektrometresi
SEM-EDX	: Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji Dağılım Spektroskopisi

BET	: Bruanauner-Emmet-Teller
XRD	: X-ışınları difraktometresi
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi
k₀	: Arrhenius sabiti



ÖZET

Doktora Tezi

ÇİNKO İÇEREN MALAHİT CEVHERİNDEN BAKIR/ÇİNKO KATALİZÖRLERİNİN ÜRETİMİ

Zümra BAKICI KARACAHAN

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

155 + xv sayfa

2022

Danışman: Prof. Dr. Ahmet BAYSAR

Bu çalışmada, malahit cevherinden benzenin fenole tek kademeli sıvı faz oksidasyon reaksiyonunda kullanılmak üzere CuO/ZnO katalizörleri sentezlendi. Bir bakır cevheri olan ve aynı zamanda çinko içeren malahit cevheri liç işlemine tabi tutularak cevherin yapısındaki bakır ve çinko iyonları halinde amonyak/amonyum nitrattan oluşan liç çözeltisine alındı ve liç kinetiği incelendi. Bağımsız parametre olarak amonyak/amonyum nitrat derişimi (C), ortalama tane boyutu (TB), katı/sıvı oranı (K/S), karıştırma hızı (KH) ve reaksiyon sıcaklığı (T) seçildi. Katı boyutu ve katı/sıvı oranının azalması, reaksiyon sıcaklığı ve çözelti derişiminin artması ile liç hızının arttığı gözlemlendi. Liç reaksiyonunun karışık kinetik modelle temsil edilebileceği belirlendi. Bakır ve çinko iyonlarının her ikisinin çözünme reaksiyonu için aktivasyon enerjisi 16.22 kJ/mol olarak bulundu. Liç prosesinin model denklemleri bakır ve çinko iyonları için sırasıyla aşağıdaki gibi belirlendi.

$$[1 - (1 - X_{Cu})^{\frac{1}{3}}]^2 = 5.3 \cdot 10^{-7} \cdot (C)^{1.5949} \cdot (TB)^{-1.0101} \cdot (K/S)^{-0.679} \cdot (KH)^{0.5647} \cdot \exp\left(\frac{-1951}{T}\right) \cdot t$$

$$[1 - (1 - X_{Zn})^{\frac{1}{3}}]^2 = 1.35 \cdot 10^{-10} \cdot (C)^{0.3692} \cdot (TB)^{-0.7533} \cdot (K/S)^{-0.2461} \cdot (KH)^{2.0649} \cdot \exp\left(\frac{-1950.7}{T}\right) \cdot t$$

Elde edilen liç çözeltisi kullanılarak birlikte çöktürme yöntemiyle bakır ve çinko iyonlarının karbonat bileşikleri halinde çöktürülmesi sağlandı. Elde edilen karbonatlı bileşiğin kalsinasyonu ile oksit halinde Cu/Zn katalizörü hazırlandı. Sentezlenen ikili CuO/ZnO katalizörünün yapısal karakterizasyonu için XRD, BET, SEM-EDS, TGA-DTA, FT-IR analiz teknikleri uygulandı.

Hazırlanan katalizörlerin, sıvı fazda benzenin fenole tek kademeli oksidasyon reaksiyonunda katalitik etkisi araştırıldı. Bağımsız parametre olarak askorbik asit derişimi, katalizör miktarı, reaksiyon süresi, karıştırma hızı, benzen derişimi ve reaksiyon sıcaklığı seçildi. Hazırlanan CuO/ZnO ikili katalizörün literatürde belirtilen katalizörlere oranla iyi bir aktiviteye sahip olduğu belirlendi ve maksimum fenol verimi %3.23 olarak hesaplandı.

Benzenden fenol üretiminin birinci dereceden kinetik modele uyduğu belirlendi. Reaksiyonun aktivasyon enerjisi 7.09 kJ/mol olarak bulundu.



Anahtar Kelimeler: Malahit, liç, liç kinetiği, Cu/Zn oksit ikili katalizörü, sıvı faz oksidasyon kinetiği

ABSTRACT

PhD Thesis

PRODUCTION OF COPPER/ZINC CATALYSTS FROM MALAHITE ORE CONTAINING ZINC

Zümra BAKICI KARACAHAN

Inonu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

155 + xv sayfa

2022

Supervisor: Prof. Dr. Ahmet BAYSAR

In this study, CuO/ZnO catalysts were synthesized for use in the single-stage liquid phase oxidation reaction of benzene to phenol. Malachite a copper ore, which also contains zinc, was leached to take copper and zinc into the solution as ions and their leaching kinetics was investigated. Ammonia/ammonium nitrate concentration (C), particle size (TB), solid/liquid ratio (K/S), mixing speed (KH) and reaction temperature (T) were chosen as independent parameters. It was determined that the decrease in solid size and solid/liquid ratio, increase in reaction temperature and solution concentration increased the leaching rate. The rate expression of the leaching reaction was represented by a mixed kinetic model. The activation energy for the dissolution reaction of both copper and zinc ions was found to be 16.22 kJ/mol. The model equation for leaching process is expressed as follows for copper and zinc ions, respectively.

$$[1 - (1 - X_{Cu})^{\frac{1}{3}}]^2 = 5.3 \cdot 10^{-7} (C)^{1.5949} \cdot (TB)^{-1.0101} \cdot (K/S)^{-0.679} \cdot (KH)^{0.5647} \cdot \exp\left(\frac{-1951}{T}\right) \cdot t$$

$$[1 - (1 - X_{Zn})^{\frac{1}{3}}]^2 = 1.35 \cdot 10^{-10} (C)^{0.3692} \cdot (TB)^{-0.7533} \cdot (K/S)^{-0.2461} \cdot (KH)^{2.0649} \cdot \exp\left(\frac{-1950.7}{T}\right) \cdot t$$

Precipitation of copper and zinc ions in the form of carbonate compounds was achieved by co-precipitation using the leach solution. Cu/Zn catalyst in oxide form was prepared by the calcination of the precipitate of the carbonate compound. XRD, BET, SEM-EDS, TGA-DTA, FT-IR analysis techniques were applied for the structural characterization of the binary CuO/ZnO catalyst.

Activity tests of the catalysts for single-step oxidation reaction of benzene to phenol was carried out in liquid phase. Ascorbic acid concentration, amount of catalyst, reaction time, stirring speed, benzene concentration and reaction temperature were chosen as independent parameters. It was determined that the catalyst prepared for his study had a better activity compared to the catalysts mentioned in the literature, Maximum phenol yield was calculated as 3.23 % under optimum conditions. The production of phenol from benzene

was found to fit the first-order kinetic model. The activation energy of the reaction was found to be 7.09 kJ/mol.



Keywords: Malachite, leaching, leaching kinetics, Cu/Zn binary oxide catalysts, liquid phase oxidation kinetics.

1. GİRİŞ

Ülkemizde ekonomik gelişmelerle birlikte bakır ve çinko gibi değerli metallere artan taleple hammadde kaynağı olarak kullanılan yüksek tenörlü sülfürlü cevherler azalmakta ve buna bağlı olarak düşük tenörlü oksitli bakır-çinko cevherlerinin değerlendirilerek bakır ve çinko gibi değerli metallerin hidrometalurjik yöntemlerle ekonomiye kazandırılması büyük önem taşımaktadır. Hidrometalurjik yöntemlerle metallerin kazanılmasının ilk aşaması liç işlemidir. Liç, cevherde bulunan değerli metallerin uygun çözücüler yardımıyla çözelti ortamına seçici olarak alınması işlemidir.

Günümüzde bu katı cevherlerden yola çıkarak kimyasal sentez metotlarının yardımıyla farklı yüzey yapısına sahip ve farklı bileşimlerde, istenmeyen yan reaksiyonları da minimum düzeye indirecek katalizörler elde etmek mümkündür. Bu şekilde hazırlanan katalizörler direk metal tuzlarının kullanılmasıyla üretilen katalizörlerden daha az maliyetlidir.

Bu çalışmanın amacı malahit cevherinden hidrometalurjik yöntemle bakır ve çinkonun birlikte liçiyle elde edilen çözeltiden bakır ve çinkonun birlikte çöktürülmesi suretiyle doğrudan Cu/Zn oksit katalizörünün üretilmesi ve üretilen katalizörün belirlenen heterojen katalitik reaksiyonla aktivitesinin belirlenmesidir.

Bu tez çalışması deneyleri üç aşamaya ayrılmıştır. İlk aşamada liç işlemi ile amonyak/amonyum nitrat çözeltisi kullanılarak oksitli/karbonatlı bir bakır/çinko cevheri olan malahitten bakır ve çinkonun çözeltiye alınması sağlandı. Liç işleminde çözelti derişimi, ortalama katı parçacık boyutu, karıştırma hızı, katı/sıvı oranı ve reaksiyon sıcaklığı gibi çözünme hızını değiştiren parametrelerin etkileri incelendi. Elde edilen verilerle liç işleminin kinetik modeli belirlendi.

Çalışmanın ikinci aşamasında ikili metal oksit katalizörlerin üretiminde en fazla uygulanan yöntemin metal tuzlarının suda çözündürülmesinden sonra uygun bir çöktürücü ajan vasıtasıyla çözelti ortamında çöktürülmesidir. Böylece bakır ve çinko iyonlarını birlikte içeren temiz liç çözeltisi kullanılarak günümüzde en çok bilinen ticari katalizörlerden bakır/çinko oksit ikili katalizörleri birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlendi. Sentezlenen katalizörler X-ışını kırınımı (XRD), Brunauner-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı ve mikrogözenek boyut ölçümleri, Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji Dağılım

Spektrometresi (SEM-EDS), Termal analiz (TGA-DTA), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FTIR) kullanılarak karakterize edildi.

Çalışmanın üçüncü ve son aşamasında hazırlanan katalizörlerin aktivitesi benzenin tek kademeli sıvı faz oksidasyonu ile fenole dönüşüm reaksiyonunda test edildi. Benzenin fenole dönüşüm reaksiyonunda reaksiyon koşullarının etkisi incelendi, deneysel verilerden faydalanarak reaksiyon kinetiği belirlendi ve reaksiyonun aktivasyon enerjisi hesaplandı. Ayrıca, katalizörün oksidasyon reaksiyonu için kararlılığı da incelendi.

Tez çalışmasının sonuçları değerlendirildiğinde oksitli bakır/çinko içeren cevherlerin liçi ile oluşan çözeltiye çöktürme işleminin uygulanmasıyla bakır/çinko katalizörlerin üretiminin mümkün olabileceği ve bu katalizörlerin örneğin benzenin fenole tek kademeli sıvı faz oksidasyon reaksiyonunda kullanılabileceği sonucuna varıldı. Bu çalışmada birçok proseste kullanılan katalizörlerin, cevherlerin liç çözeltilerinden direk çöktürme metoduyla elde edilebileceği görüldü. Katalizör üretimi için ilgili metallerin saf tuzlarının kullanılmasının yerine liç çözeltisinin kullanılması üretim maliyetinin önemli derecede azaltacağı öngörülmektedir.

2. KURAMSAL TEMELLER

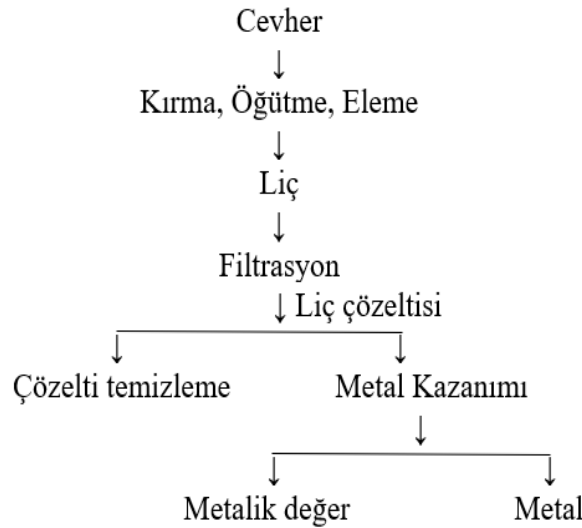
2.1 Liç

Hidrometalurji, sıvı çözücüler kullanılarak cevher veya atıklardan değerli metalleri çözücü ortamına alarak bu metalleri üretmek veya geri kazanmak üzere en çok kullanılan yöntemdir (Kılıçarslan, 2015; Kınalı, 2020).

Hidrometalurjik süreçler dört ana işlem birimine ayrılabilir. Bunlar:

- Asıl malzemeden cevherin ayrılarak hazırlanması,
- Sulu çözücüler yardımıyla mineral taşıyan fraksiyonların çözünmesi veya liçi,
- Ayrılmış fraksiyonların saflaştırılması,
- İstenen ürünün elde edilebilmesidir.

Yukarıda verilen hidrometalurjik süreçlerin aşamaları Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1: Hidrometalurjik süreç aşamaları.

2.1.1 Liç prosesi

Hidrometalurjik işlemlerde cevher hazırlama aşamasından sonra istenen metali içeren bir çözelti oluşturmak için cevherin seçimli olarak çözündürülmesi işlemine liç denir. Liç katı-sıvı kütle transferi işlemidir, ortam koşullarında, yüksek sıcaklıklarda veya basınç altında yapılabilir. Liç işleminde amaç çözeltilerden seçici bir şekilde çıkarılabilen metal iyonları veya metal kompleksleri üretmektir. Liç işlemi, gereken seçicilik derecesine ve malzemenin doğasına göre asidik veya bazik çözeltilerle, oksitleyici, nötr veya indirgeyici koşullar altında gerçekleştirilebilir (Gupta ve Mukherjee, 1990; Kılıçarslan, 2015).

Üretilmek ya da geri kazanılmak istenen metalin çözündürülmesinde kullanılan asit, baz veya tuz gibi kimyasallar aşağıdaki niteliklere sahip olmalıdır.

- Cevher minerallerini hızlı bir şekilde çözmeli ve gang minerallerine karşı etkisiz olmalıdır.
- Gang minerallerinin çözündüğü durumda aşırı miktarda çözücü tüketilir ve böylece liç çözeltisi istenmeyen safsızlıklarla kirlenir.
- Kimyasallar büyük miktarda kolayca elde edilebilir ve ucuz olmalıdır.
- Mümkünse liç işleminden sonra başka işlemlerde yeniden üretilebilecek şekilde olmalıdır.

Liç prosesini etkileyen faktörler; çözelti pH'sı, liç sıcaklığı, çözücü bileşimi ve derişimi, cevherin parçacık boyutu, çözücü ile cevherin temas süresidir (Kılıçarslan, 2015; Öno1, 2010).

Malahit ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$) oksitli/karbonatlı bir bakır cevheri olup bakırın yanında ekonomik değeri taşıyan farklı metal ve mineralleri değişik oranlarda bulundurur. Malahitin çeşitli çözeltilerdeki çözünürlüğü farklı araştırmacılar tarafından incelenmiştir. Liteatürde malahit cevherinin liç işleminde genel olarak sülfirik asit, hidroklorik asit ve amonyak gibi reaktiflerin sulu çözeltileri kullanılmıştır (Tanaydın, 2018).

Habbache ve diğ. (2009) tarafından yapılan bir çalışmada % 10 CuO içeren CuO/ α - Al_2O_3 katalizörü hidroklorik asit, nitrik asit, sülfirik asit ve sitrik asit çözeltileri ile liç işlemine tabi tutulmuş, oda sıcaklığında bakırın % 99'nun çözündüğü belirlenmiştir. Liç işleminde H^+ iyonunun çözünme olayında önemli bir yere sahip olduğu belirlenirken, NO_3^{2-} , SO_4^{2-} ve Cl^- iyonlarının ise bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.

Aghazadeh ve diğ. (2015) tarafından yapılan bir çalışmada İran'da çıkarılan ve malahit ile azurit minerallerini bulunduran cevher numunesi % 5, 10 ve 20' lik sülfirik asit çözeltileriyle liç edilmiştir. Optimum liç şartlarının, sülfirik asit stokiyometrik oranının 4, katı oranının % 45, tane boyutunun 600 μm ve sıcaklığın 25 °C olduğu şartlar altında belirlenmiştir. Bu şartlar altında bakır kazanımı % 83.84 ve demir kazanımı ve % 99.64 olarak bulunmuştur. Sülfirik asit derişiminin artmasıyla bakırın çözünürlüğünün arttığı, sıcaklığın artması ise bakır çözünürlüğüne çok fazla bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Ayrıca demirin çözünürlüğünü etkileyen en önemli parametrelerin sıcaklık ve sülfirik asit derişiminin olduğu belirlenmiştir. Demir çözünürlüğünü düşük seviyelerde tutmak için düşük sıcaklık ve derişimlerde çalışılması gerektiği belirtilmiştir.

Bingöl ve diğ. (2004) tarafından yapılan bir çalışmada malahit cevherinin sülfürik asit ile liç edilmesinde sülfürik asit derişimi, karıştırma hızı, katı/sıvı oranı, liç süresi, sıcaklık ve parçacık boyutu gibi parametrelerin liç verimi üzerine etkileri araştırılmıştır. % 90 bakır eldesi için teorik olarak 0.80 M sülfürik asit harcanması gerekirken, % 10' luk fazladan bir asit tüketimi gerçekleşmiştir. Bunun nedeninin diğ. karbonatlı yapıya sahip gang minerallerinin de asidi harcadığı araştırmacılar tarafından belirtilmiştir. Cevher yapısında bulunan karbonat yapılı kayaçların fazla asit tüketimine sebep olduğu bildirilmiştir. Liç kalıntısının XRD analizi sonucunda malahitin tamamen çözünmüş olduğu görülürken götit, magnetit, piroksen ve kuvarsın çözünmediği belirlenmiştir. Ayrıca sülfürik asitli liç ortamında demir minerallerinin oldukça az çözündüğü belirtilmiştir.

Liç işlemi asidik bir çözücü ile yapıldığında, liç ortamına bakırın yanında cevherde bulunan demir gibi başka metallerde geçebilir. Bu nedenle liç çözeltilerinde asit kullanıldığında çözeltiden ilk olarak demir iyonlarının uzaklaştırılması gerekir. Bunun sebebi demir iyonlarının elektroliz esnasında yüksek elektrik sarfiyatına sebep olması ve bakırın saflığının bozulmasıdır. Bunun için uygulanan en genel yöntem demir iyonlarının çöktürülerek ortamdan uzaklaştırılmasıdır.

Hafif asidik veya bazik çözeltilerin liç işlemlerinde çözücü olarak kullanılması, demir iyonlarının çözelti ortamında bulunmaması için daha uygun olabilir. Bu nedenle amonyak ve amonyum tuzlarının çözeltileri liç ortamında çözücü olarak kullanılmaktadır. Amonyak, amonyak/amonyum klorür, amonyak/amonyum karbonat, amonyakla doygun sulu çözeltiler gibi hafif asidik veya bazik liç reaktifleri liç işleminde kullanıldığı zaman, cevherdeki bakır ve diğ. ekonomik değeri olan metallerin daha seçici olarak çözünmesi sağlanabilir. Cevherde bulunan demir ve kalsiyum gibi mineraller ortam pH' nın genellikle yüksek olmasından dolayı amonyak içeren çözeltilerde çözünmezler. Bunun yanı sıra bu metallerin amonyak ile kompleks oluşturma kabiliyetlerinin zayıf olması da liç işlemi için bir avantajdır. Hafif asidik veya bazik ortamlarda bakır, çinko, nikel ve diğ. başka metallerin cevherden seçimli bir şekilde liçi sağlanabilir. Böylece demir ve kalsiyum gibi diğ. istenmeyen safsızlıkların da liç ortamında bulunmaması sağlanmış olur (Meng ve Han, 1996; Radmehr ve diğ, 2013).

Bingöl ve diğ. (2005) tarafından yapılan bir çalışmada, malahit cevherinin amonyak/amonyum karbonatla yapılan liç işleminde; liç süresi, NH_4OH (amonyum hidroksit) derişimi, NH_4CO_3 (amonyum karbonat) derişimi, $[\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+]$ oranı, karıştırma hızı, pH, katı/sıvı oranı, tane boyutu ve ortam sıcaklığının etkileri araştırılmıştır. 5 M/0.3 M

[NH₄OH] / [NH₄CO₃] konsantrasyon oranında, 120 dk liç süresinde, 1:10 g/mL katı/sıvı oranında, 300 rpm karıştırma hızında, 25 °C sıcaklıkta ve 450 µm'den daha ince tane boyutunda optimum verimine ulaşılmış ve bu şartlar altında bakırın liç verimi %98 olarak belirlenmiştir. Malahitin amonyak/amonyum karbonat çözeltilerindeki çözünme kinetiği ürün tabakası boyunca difüzyon ile kontrol edildiği tespit edilmiş, her ikisinin de reaksiyon hızını etkilediği görülmüştür.

Tunceli ilinden temin edilen malahit ve smitsonit minerallerini bulunduran cevher, amonyum sülfat çözeltisi ile liç edilerek tane boyutu, karıştırma hızı ve sıcaklığın liç reaksiyonu üzerine etkileri incelenmiştir. Bakırın çözünürlüğünün karıştırma hızının ve reaksiyon sıcaklığının artmasıyla, parçacık boyutunun ise azalmasıyla arttığı bulunmuştur. Ayrıca amonyak ve tuzlarının düşük fiyat, düşük toksinli olmaları, düşük korozyon etkileri ve amonyanın buharlaştırılarak tekrar kazanımı gibi avantajlarından dolayı hidrometalurjide liç ajanı olarak çok fazla kullanıldığı belirtilmiştir (Ekmekyapar ve diğ, 2015).

Liu ve diğ. (2012) tarafından yapılan bir çalışmada malahitin çözünme kinetiği amonyum/amonyum sülfat çözeltisinde incelenmiştir. Amonyak ve amonyum sülfat konsantrasyonu, pH, liç süresi, reaksiyon sıcaklığı ve partikül boyutunun etkileri belirlenmiştir. Amonyak/amonyum sülfat konsantrasyonunun 3 M/1.5 M, sıvı /katı oranının 25:1 mL/g, liç süresinin 120 dk, karıştırma hızının 500 r/dk, partikül boyutunun 0.045 mm ve reaksiyon sıcaklığının 25 °C olduğu şartlarda optimum liç verimine ulaşılmış ve bu şartlar altında bakırın liç verimi % 96.8 olduğu belirlenmiştir. 26.75 kJ/mol aktivasyon enerjisine sahip malahitin çözünme reaksiyonunun, ürün tabakası boyunca arayüz transferi ve difüzyon tarafından kontrol edildiği tespit edilmiştir. Reaksiyon mertebesi amonyak ve amonyum sülfat için sırasıyla 2.983 ve 0.941 olarak bulunmuştur.

Dolomit, malahit, mika, quartz ve kalsit içeren bir bakır cevherinin amonyak-amonyum klorür çözeltisiyle liçinin yapıldığı bir çalışmada cevher örneğinin kimyasal yapısında düşük miktarda ve kompleks yapıda bakır olduğu tespit edilmiştir. Liç prosesinin hızı, küçülen çekirdek modeline göre reaksiyona girmemiş çekirdeğin etrafındaki kül tabakasından difüzyonla kontrol edildiği belirlenmiş ve aktivasyon enerjisinin 23.279 kJ/mol olduğu bulunmuştur. Serbest bakır oksitlerin liçinin kolay olduğu ancak bakır silikatların liçinin zor olduğu gözlenmiştir (Wei ve diğ, 2009).

Kayseri'den temin edilen smitsonit (ZnCO₃) içeren bir cevherden amonyak ile çinkonun liçi araştırılmıştır. Bu amaçla 30 dk, 1 saat, 3 saat, 6 saat ve 12 saat için 5M ve 7M

amonyak çözeltisi kullanılarak deneyler yapılmıştır. Liç süresi uzadıkça çinkonun liç hızının hem 5 M hem de 7 M'lık amonyak konsantrasyonu için arttığı bulunmuştur. Liç deneyleri sonucunda en yüksek çinko liç verimi 12 saat muamele ile 7 M amonyak çözeltisi kullanılarak % 76.66 olarak elde edilmiştir (Talan ve diğ, 2017).

Ju ve diğ. (2005) tarafından yapılan bir araştırmada smithsonit cevherinin amonyum klorürde çözünme kinetiğinin sonuçları sunulmuştur. Karıştırma hızının, cevher tane boyutunun, reaksiyon sıcaklığının ve amonyum klorür konsantrasyonunun çinkonun çözünme hızı üzerindeki etkisi belirlenmiştir. 5M amonyum klorür ile 240 dakika reaksiyon süresi boyunca 90 °C'lik bir reaksiyon sıcaklığında 84-110 µm cevher tane boyutu kullanılarak yaklaşık % 91.2 çinko liçi elde edilmiştir. Katı/sıvı oranı 1:10 g/mL'de sabit tutulmuştur. Liç reaksiyonunun kinetiğinin, partikül yüzeyindeki kimyasal reaksiyon ve inert partikül gözeneklerinden difüzyonun birlikte hız kontrol adımları olduğunu gösteren karışık kinetik model ile kontrol edildiği anlaşılmıştır. Bu işlemin görünür aktivasyon enerjisi 21.3 kJ/mol olarak belirlenmiştir.

Wu ve diğ. (2013) tarafından yapılan bir çalışmada alternatif liç ajanı olarak sülfamik asit çözeltisi kullanılarak smitsonitin çözünme kinetiği araştırılmıştır. Bazı deneysel parametrelerin smithsonitin çözünmesi üzerindeki etkileri belirlenerek, kinetik modeli oluşturulmuştur. Çözünme hızının artan çözelti sıcaklığı, asit konsantrasyonu ve karıştırma hızı ile ve ayrıca azalan partikül boyutuyla arttığı bulunmuştur. Çözünme hızı, küçülen çekirdek modeli için yüzey kimyasal reaksiyonu ile kontrol edilebileceği ve çözünme işleminin aktivasyon enerjisi 42.86 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak, sülfamik asit çözeltisinin smithsonitte çinko ekstraksiyonu için bir liç maddesi olarak kullanılabileceği gösterilmiştir.

Tanaydın ve diğ. (2021) tarafından yapılan bir araştırmada simitsonit içeren cevherin merkezi kompozit dizayn yönteminin çalışma parametreleri ile çinkonun liç hızı arasında ikinci dereceden aşağıdaki matematiksel denklem önerilmiştir.

$$Y(\%Zn) = +77.34 + 2.875*A + 13.958*B + 2.625*C - 8.208*D + 0.188 * AB - 0.438 * AC - 0.188*AD + 0.562*BC - 5.938*BD - 0.313*CD - 0.74*A^2 - 6.615 * B^2 - 1.739 * C^2 + 0.261 * D^2$$

Burada A, B, C ve D sırasıyla sıcaklık, karıştırma hızı, nitrik asit konsantrasyonunu ve katı/sıvı oranını ifade etmektedir. Bu önerilen model için regresyon katsayısı 0.9627 bulunmuştur. Çinkonun en yüksek çözünmesi (%97) için optimize edilmiş değerler; nitrik asit konsantrasyonu 0.5 M, sıcaklık 50 °C, karıştırma hızı 500 rpm, katı-sıvı oranı 2/500

g/mL ve liç süresi 120 dakika olarak belirlenmiştir. Liç hızı, 293 ve 333 K (20°C ve 60°C) arasındaki sıcaklıklarda ürün katmanından difüzyonla kontrol edildiği bulunmuştur. Bu sistemin aktivasyon enerjisi 28.63 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

2.1.2 Başlıca liç yöntemleri

a) Yerinde liç: Yeraltında bulunan bakır ve uranyum gibi tenörü düşük olan cevherlerin bulundukları yüzeye sondaj delikleri açılarak, bu deliklerden asit, hava ve su ile liç işlemi uygulanmaktadır. Bu işlem “Çözelti madenciliği” olarak da adlandırılır. Bu liç uygulamalarında cevher yatağına uygulanan çözücünün başka bölgelere sızmasını önlemek amacıyla cevher yatağının geçirgen olmayan bir tabakayla çevrili olması gerekir. Ayrıca, bu liç işleminde dikkat edilmesi gereken diğer önemli hususta cevher yapısının geçirgenliğidir. Geçirgen özelliğe sahip olmayan cevher, içinde bulunan değerli metallerle etkileşimi gerçekleşmez ve böylece etkili bir çözünme meydana gelmez (Tanaydın, 2018).

b) Yığın liçi: Açık sahalarda sağlam ve geçirimsiz düz zeminde bir yığın üzerine çözücü reaktifin püskürtülmesiyle kazanılmak istenen metal değerlerin sulu çözeltiye alınması işlemidir. İşlemin kolay bir şekilde yürütülmesi için yığın halindeki cevher boyutunun 50 mm altında olması yeterlidir. İlk yatırım maliyetinin ve işletme maliyetinin düşük olması geleneksel diğer liç yöntemlerine göre bu liç yöntemini daha avantajlı kılar.

c) Karıştırmalı liç: Kırılıp öğütülen yüksek tenörlü cevher ve liç reaktifinin karıştırmalı tanklara eklenmesiyle yapılan liç yöntemidir. Katı tanelerin çökmesini önlemek ve liç reaktifinin cevherde bulunan değerli metallerle temasının artırılması amacıyla karıştırma yapılır. Cevherin liç işlemine tabii tutulmadan önce kırılıp öğütülmesi ve işletme giderlerinin yüksek olması diğer liç yöntemlerine göre bir dezavantajdır. Hızlı yapılmasından dolayı diğer liç yöntemlerine göre metalik değer kazanımı daha kısa sürede gerçekleştirilebilir.

d) Süzme liçi veya tank liçi: Cevherin kırıldıktan sonra geniş havuzlara veya tanklara doldurulmasıyla ve liç reaktifinde tankın tepesinden cevher üzerine dökülmesi ile yapılan liç yöntemidir. Liç tanklarının maliyetleri ve cevherin önceden kırılması toplam maliyeti artırır. Tank liçinin en büyük avantajı proses parametrelerinin kontrol edilebilir olmasıdır.

e) Basınç liçi: Genellikle sülfürlü cevherlere ve uranyumlu cevherlere uygulanan, yüksek sıcaklık ve basınç altında gerçekleştirilen liçtir. Oksijenli ve oksijensiz ortamda uygulanan iki çeşidi bulunmaktadır. Oksijenli ortamda yapılan basınç liçi otoklavda yapılır ve otoklav içindeki toplam basınç, çözelti basıncı ile oksijenin basıncının toplamıdır. Oksijensiz ortamda yapılan basınç liçinde kapalı bir reaktörde cevher ile liç reaktifinin karışımının

kaynama noktasının üstünde bir sıcaklığa ısıtılarak yapılır ve yüksek reaksiyon hızları elde edilir (Tanaydın, 2018; Kılıçarslan, 2015).

f) Bakterilerle liç: Belirli mikroorganizmaların, metalleri çözelti haline getirmeye yardımcı olduğu uzun zamandan beri bilinmektedir. Bu liç türü oksidatif liçin bir türü olarak düşünülebilir. Bakteriler Fe^{3+} iyonları gibi oksidantın üretimine yardımcı olur ve böylece dolaylı olarak oksidasyonda yer alırlar. Bazı durumlarda bakterilerin minerale doğrudan bağlandığı ve mineralin oksidasyonunu sağladığı bilinmektedir.

Bakterilerin aktif olduğu sıcaklık aralığı 15-35°C arasındadır. 10°C'den daha düşük sıcaklıklarda, aktiviteleri inhibe olur ancak ölmezler, 50°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ölürler. Genel olarak, bakteriyel etki, pH 2 ile 3.5 arasında olan ortamlarda en belirgindir. Bu pH aralığının hem üstünde hem de altında bakteriyel oksidasyon hızı azalır ve pH=6'nın üzerindeki değerlerinde bakteriyel aktivite neredeyse tamamen engellenir. Bakteriler alkali ortamda (pH=9) yok edilir (Venchatalam,1998).

2.1.3 Liç prosesinin termodinamiği

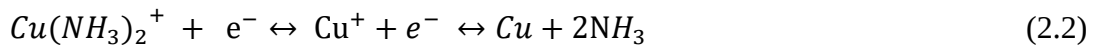
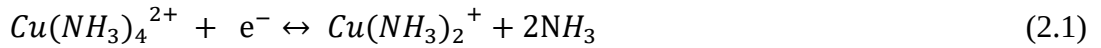
Liç sistemlerinin termodinamik davranışı, liç sistemi içinde belirli bir türün termodinamik olarak kararlı olduğu alanların oluşumunu gösteren potansiyel-pH diyagramıyla verilir (Arzutuğ ve diğ, 2004). Bir metalin liçi elektrokimyasal bir olaydır (Tanaydın, 2018). Uygun liç koşulları kullanılarak istenilen metal iyonunu karmaşık bir katıdan çözelti ortamına almak mümkündür. Metal çözünmeye maruz kaldığında, oksidasyon-indirgeme potansiyelinin ve çözelti ortamının pH değerinin etkisini anlamak önemlidir. Bunun nedeni, çözeltinin oksidasyon potansiyeli ve pH değerinin, metalin çözeltide ne kadar iyi çözüleceğini doğrudan etkilemesidir (Han, 2002). Bu nedenle çözünmeyi arttıran koşullar Pourbaix (Eh (potansiyel)-pH) diyagramları denilen termodinamik verilerden elde edilir (Gupta, 2002).

Eh-pH diyagramları sadece denge koşullarında geçerlidir. Eh-pH diyagramları sadece baskın türler için bölgeler sağlamaktadır, belirgin olmayan türler hakkında önemli bilgiler vermez. Eh-pH faz diyagramları metal oksitlerin yüksek ve düşük pH seviyelerinde çözünür türlere dönüştürülebildiğini göstermektedir. Ayrıca, metallerin potansiyelinin artırılması ve bazı koşullar altında sadece pH'nın değiştirilmesiyle metal oksitlere dönüştürülebildiğini gösterir. Bu diyagramlar, çözeltiden istenilen metali uzaklaştırmak veya çözünme eğilimlerine dayanarak bir oksidi diğerinden ayırmak için gereken pH seviyelerini belirlemek için de kullanılabilir. Bu nedenle bu diyagramlar minerallerin metallere

dönüştürülmesi veya hidrometalurjik işlemlerle çözeltilerin saflaştırılması için gerekli liç şartlarının belirlenmesinde çok önemlidir (Free, 2013). Eh-pH diyagramları sıcaklık, kimyasal hal ve liç çözeltilerindeki metal derişimlerinin bilinmesi durumunda bilgisayar programları ile kolayca çizilebilir.

Cu-NH₃-H₂O Sistemi

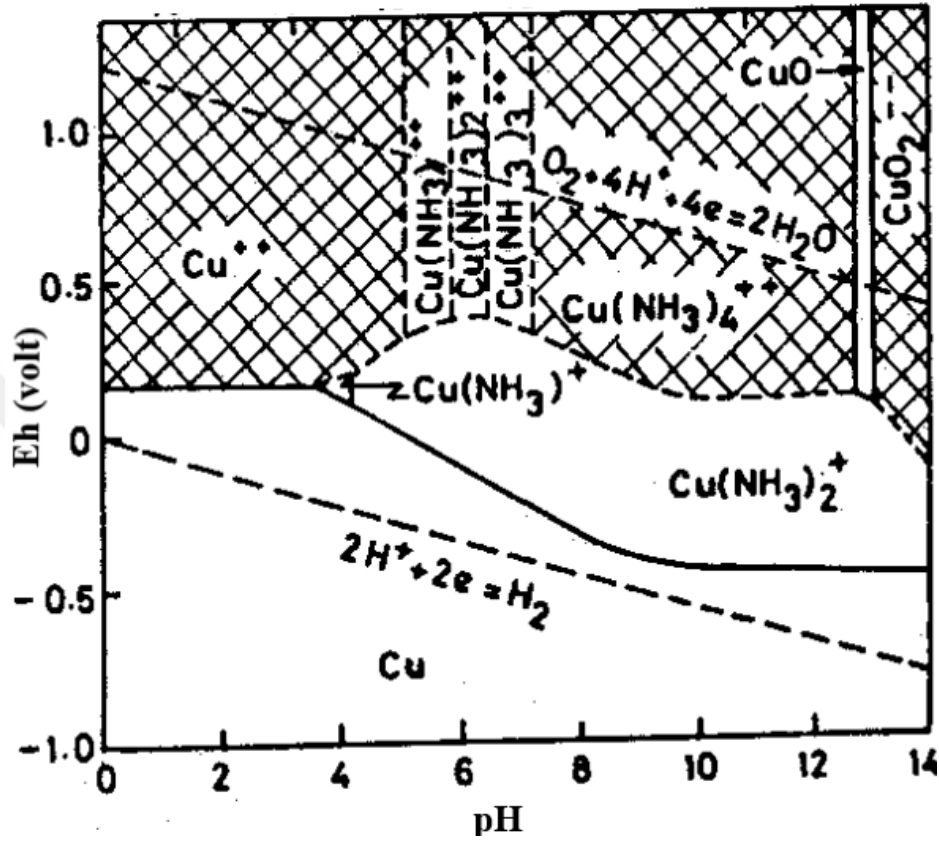
Bakır amonyak ile temasında bir dizi kompleks oluşturur. Bu kompleks dizisinde, NH₄⁺, H⁺, Cu²⁺, Cu⁺, NH₃, Cu(OH)³⁻, Cu₂(OH)₂²⁺, Cu(OH)₄²⁻, Cu(NH₃)Cu(NH₃)²⁺, Cu(NH₃)₃²⁺, Cu(NH₃)₄²⁺, Cu(NH₃)₂²⁺ gibi pek çok çözünür türler mevcuttur. Bundan dolayı çözeltili içinde bu bileşenleri birbirine bağlayan pek çok denge denklemi vardır. Bu kompleks amonyak çözeltilerindeki farklı reaksiyon mekanizmalarının anlaşılması için Eh-pH diyagramları kullanılmaktadır (Radmehr ve diğ, 2013). Cu-NH₃-H₂O sistemi için Eh-pH diyagramı Şekil 2.2’de verilmiştir (Venchatalam,1998). Bu diagrama göre pH değerine bağlı olmayan çizgiler yatay düz bir çizgi olarak, hem pH hem de Eh değerine bağlı olarak değişen çizgiler eğimli olarak ve sadece pH değerine bağlı olan çizgiler ise düşey olarak çizilmiştir. Bu diyagrama göre Cu hem asidik hem alkali çözeltilerde çözünebilir. NH₃ ile Cu(I) ve Cu(II) kompleksleri nötr ve alkali çözeltilerde iyonik olarak kararlıdır. Amonyakın fazla olması durumunda Cu(I) ve Cu(II), Cu(NH₃)₄²⁺ ve Cu(NH₃)₂⁺ olarak kararlı olurlar. Aşağıda gösterilen Denklem 2.1 ve Denklem 2.2 sırasıyla Cu(II)/Cu(I) ve Cu(I)/Cu’a oksidasyon-redüksiyon reaksiyonlarıdır.



Şekil 2.2’deki grafiğe göre Denklem 2.1 ve 2.2’deki Cu(NH₃)₄²⁺/ Cu(NH₃)₂⁺’nin potansiyel değeri Cu(NH₃)₂⁺/Cu’a göre daha pozitifdir. Bu alkali amonyak çözeltilerinde Cu(NH₃)₄²⁺’nin metalik bakıra oksitlenebileceğini gösterir. Aynı zamanda Şekil 2.2’ye göre Denklem 2.2’deki Cu(I)/Cu potansiyeli hidrojenin yayılımından daha pozitif olduğu için Cu(I)’inde tercihen metalik bakıra indirgenebileceğini gösterir (Radmehr ve diğ, 2013). Amonyak çözeltilisinde bakırın elektrokimyasal çözünme sürecinin şematik olarak gösterimi Şekil 2.3’te verilmiştir (Venchatalam, 1998).

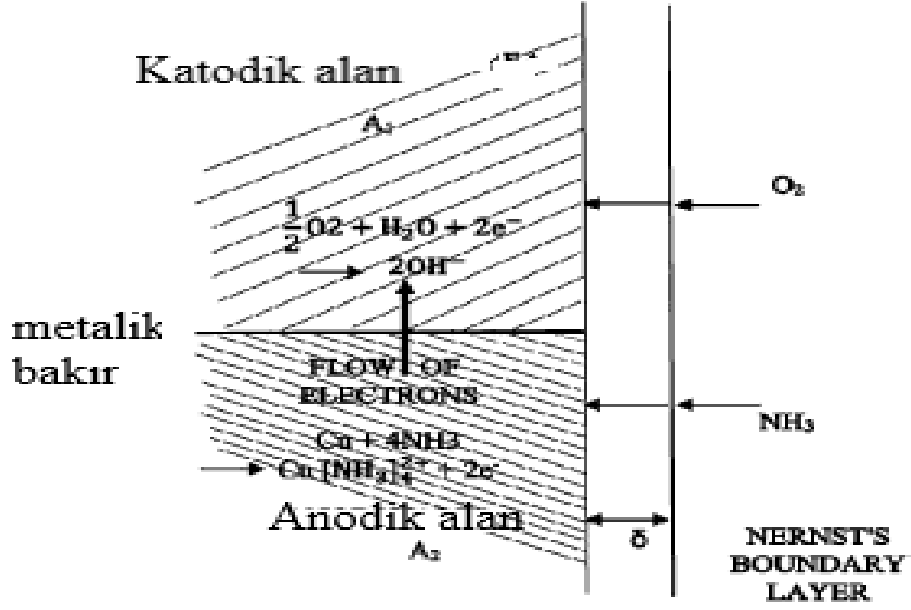
2.1.4 Liç reaksiyonlarının kinetiği

Termodinamik, denge durumunda verilen sistem hakkında bilgi sağlar ve sıcaklık, basınç, reaktiflerin konsantrasyonu gibi çeşitli dış koşulların değişmesiyle dengenin davranışını tahmin etmeyi mümkün kılar.



Şekil 2.2: 298 K’de Cu-NH₃-H₂O sistemi için Eh-pH diyagramı (Venchatalam,1998).

Gerçek metalurjik sistemler, özellikle hidrometalurjik sistemler, denge koşullarından büyük ölçüde sapar ve bu nedenle, zamanla gerçek davranışı, prosesin hızını kontrol eden faktörleri ve reaksiyonun gerçek olarak sona ermesi için sağlanması gereken parametreleri bilmek gerekir. Bu sorular, bir reaksiyonun zaman içindeki seyrinin nicel ilişkilerini inceleyen kimyasal kinetik tarafından yanıtlanır. Kinetik çalışmalar genel olarak, reaksiyon koşullarıyla ilişkili olarak dönüşüm derecesinin veya hızının deneysel olarak belirlenmesi ve belirlenen ilişkinin matematiksel olarak tanımlanması ve reaksiyonun kinetik parametrelerinin değerlendirilmesi ve gerçekleşen süreçlerin doğasına göre yorumlanması aşamalarını içerir (Havlik, 2008).



Şekil 2.3: Amonyak çözeltisinde bakırın elektrokimyasal çözünme sürecinin şematik gösterimi (Radmehr ve diğ, 2013).

Gerçek metalurjik sistemler, özellikle hidrometalurjik sistemler, denge koşullarından büyük ölçüde sapar ve bu nedenle, zamanla gerçek davranışı, prosesin hızını kontrol eden faktörleri ve reaksiyonun gerçek olarak sona ermesi için sağlanması gereken parametreleri bilmek gerekir. Bu sorular, bir reaksiyonun zaman içindeki seyrinin nicel ilişkilerini inceleyen kimyasal kinetik tarafından yanıtlanır. Kinetik çalışmalar genel olarak, reaksiyon koşullarıyla ilişkili olarak dönüşüm derecesinin veya hızının deneysel olarak belirlenmesi ve belirlenen ilişkinin matematiksel olarak tanımlanması ve reaksiyonun kinetik parametrelerinin değerlendirilmesi ve gerçekleşen süreçlerin doğasına göre yorumlanması aşamalarını içerir (Havlik, 2008).

Hidrometalurjik işlemler, esas olarak heterojen reaksiyonlarla karakterize edilirler. Hidrometalurjik proseslerin ilk aşaması olan liç işlemi tipik bir heterojen reaksiyon örneğidir. Heterojen reaksiyonların özel bir özelliği, reaksiyon bölgesinin arayüzeydeki konumudur. Reaksiyon bölgesinin genel yüzeyi ve kalınlığı farklılık gösterebilir ve hem araştırılan işlemin doğası hem de işlemin koşulları tarafından kontrol edilir. Reaksiyonun gerçek hızı aşırı yavaştan çok yükseğe değişebilir ve bir dizi faktörden etkilenir. Bir kimyasal reaksiyonun hızı, reaktanların konsantrasyonuna bağlıdır. Bu reaktanlardan biri katı ise, etkin konsantrasyonu gerçek yüzey alanına bağlıdır ve yüzeyin ve iç yüzeylerin pürüzlülüğü de dikkate alınmalıdır. Reaksiyon hızı, reaktanların tüketimi ile hızla azalır ve bu nedenle hızı sadece zaman ölçeğinde dikkate almak gerekir. Bununla birlikte, ölçümler

sırasında reaktanların konsantrasyonlarının yaklaşık olarak sabit kalması için reaksiyonun kinetiğini ölçmek mümkün olacak şekilde deneyler hazırlamak mümkünse, ölçümler verilen reaksiyon hızı hakkında bilgi sağlar. Durum böyle değilse, ölçümler reaksiyonun aşamalı yavaşlamasını gösterir ve hızlar, seçilen zamanlarda kinetik eğrilere teğetler vasıtasıyla belirlenmelidir. Sonuçların matematiksel olarak işlenmesi için, reaksiyonda yer alan her reaktifi hesaba katarak reaksiyonun mertebesini ölçmek gerekir (Havlik, 2008).

Reaksiyonların çoğunluğu, genellikle ayrı değerlendirme gerektiren birkaç basit adım içermesine rağmen, bu reaksiyonların geniş bir aralığı için geçerli olan genel reaksiyon hakkında bazı genel görüşler vardır. Bu genel yönlerin anlaşılması, incelenen sistemdeki bireysel reaksiyonların kinetiğini ve mekanizmalarını çözmede çok önemlidir ve bu durumda hidrometalurjide liç prosesleri ile temsil edilen karmaşık sistemlerin analizine yardımcı olur (Havlik, 2008).

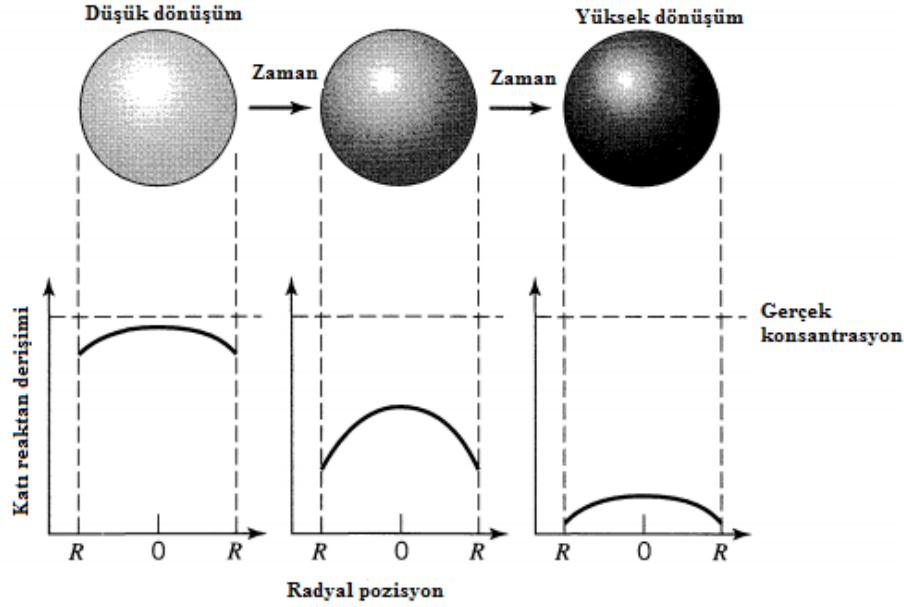
Liç işlemlerinde zamanla çözünme hızı aktivasyon enerjisi ile ilgilidir. Liç proseslerinde aktivasyon enerjisinin büyük çıkması çözünmenin oldukça zor olduğunu gösterirken, aktivasyon enerjisinin küçük çıkması çözünmenin daha kolay gerçekleştiği anlamına gelmektedir (Aydoğan, 2000; Kılıçarslan, 2015).

2.1.5 Liç reaksiyonlarında kullanılan heterojen reaksiyon modelleri

Katalitik olmayan heterojen reaksiyonları için en çok kullanılan iki ideal model “Aşamalı Dönüşüm Modeli (Progressive-conversion Model (PCM))” ve “Reaksiyona Girmemiş Çekirdek Modeli (Shrinking-Core Model (SCM))”dir (Levenspiel, 1999).

Aşamalı Dönüşüm Modeli: Bu modele göre akışkan partikül boyunca partikül içinde farklı yerlerde farklı hızlarda reaksiyona girer. Bu şekilde katı reaktan parçacık boyunca sürekli ve aşamalı olarak dönüşür. Zamanla reaksiyon ürünlerinin çözelti içine geçmesiyle tane boyutu sürekli bir şekilde azalır. Tane boyutunun sürekli azalmasından dolayı bu modele “küçülen parçacık modeli” de denilmektedir. Şekil 2.4’te aşamalı dönüşüm modeline göre katı parçacık içinde reaksiyonun nasıl ilerlediği gösterilmiştir.

Küçülen (Reaksiyona Girmemiş) Çekirdek Modeli: Bu modelde reaksiyon önce parçacığın dış kabuğunda gerçekleşir ve sonra katı örneğin iç kısmına doğru ilerleyerek geride tamamen dönüştürülmüş katı bir malzeme bırakır. Buna “kül” denir. Küçülen çekirdek modeline göre reaksiyona girmemiş bir malzeme çekirdeği vardır. Reaksiyona girmemiş çekirdek modeline göre liç reaksiyonları genel olarak aşağıda gösterilen 5 aşamada gerçekleşirler (Tanaydın, 2018).



Şekil 2.4:Aşamalı dönüşüm modeline göre reaksiyonun katı parçacık boyunca sürekli ilerlemesi (Levensipel, 1999).

- 1) Liç reaktifinin katı taneciği çevreleyen akışkan tabakasından katı tanecik yüzeyine difüzyonu,
- 2) Liç reaktifinin reaksiyona girmeyen çekirdeğin etrafını saran poröz tabakadan geçmesi ve yüzeye adsorpsiyonu (iç difüzyon),
- 3) Katı parçacık ve liç reaktifi arasında yüzeyde meydana gelen kimyasal reaksiyon
- 4) Liç ürününün poröz tabakadan geçerek katı parçacığın dış yüzeyine desorpsiyonu (dış difüzyon),
- 5) Liç ürününün akışkan filmini geçerek tekrardan liç çözelti ortamına difüzyonu.

Liç çözeltilerinde kütle transferi (difüzyon hızı), Denklem 2.3'te gösterilen Fick Yasası ile bulunur.

$$J = -D * A * \frac{dc}{dx} \quad (2.3)$$

J= Birim zamanda birim yüzey başına difüzlenen kütle miktarı, mol m⁻² s⁻¹

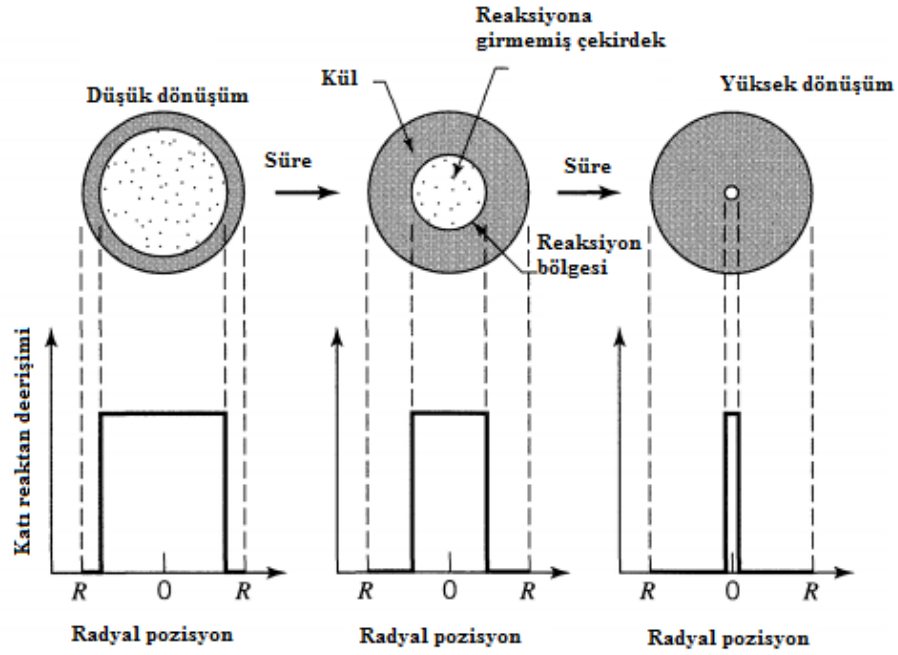
A= Reaksiyona giren taneciğin yüzey alanı, m²

D= Difüzyon katsayısı (birim yüzey / birim zaman), m² s⁻¹

dc/dx = Konsantrasyonun uzaklıkla değişimi (derişim gradienti), mol m⁻³ / m

Şekil 2.5'te küçülen çekirdek modeline göre katı parçacık içerisinde reaksiyonun nasıl ilerlediği gösterilmiştir (Levensipel, 1999). Çözünme hızı liç yüzey alanına, difüzyon katsayısına ve dc/dx'e bağlıdır. Aynı zamanda konsantrasyon değişiminin de difüzyon

tabakasının kalınlığına (Δx) bağlı olduğu kabul edilmektedir. Liç işleminde katı yüzeyindeki reaktiflerin konsantrasyon değişimi Şekil 2.6’da verilmiştir.



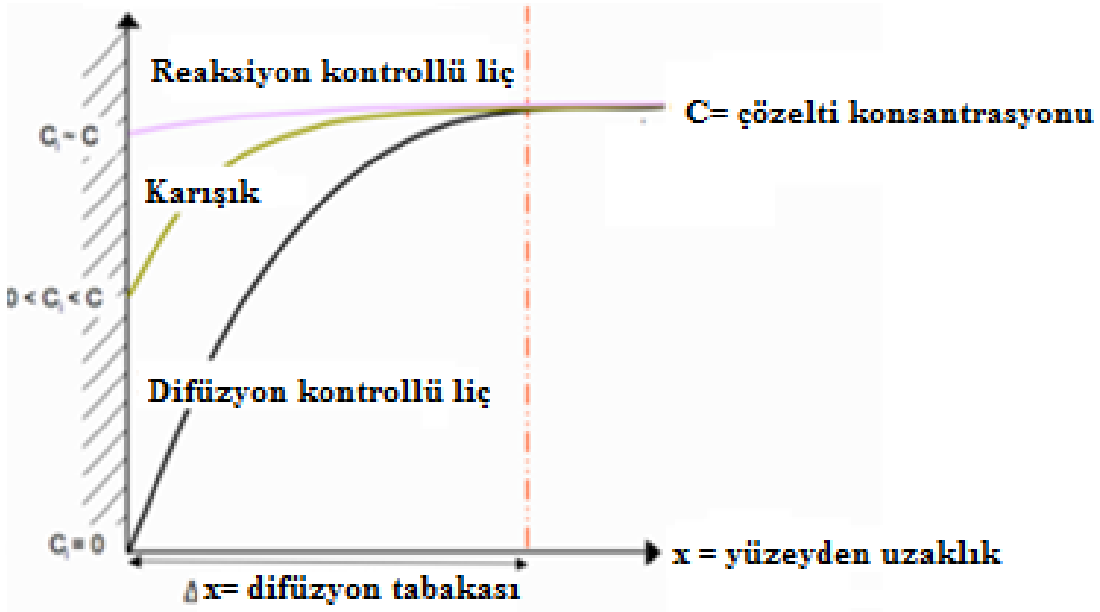
Şekil 2.5: Küçülen çekirdek modeline göre katı parçacık boyunca reaksiyonun ilerlemesi (Levensipel, 1999).

Birçok araştırmacı tarafından gerçek parçacıklar için reaksiyona girmemiş çekirdek modelinin küçülen parçacık modelinden daha uygun olduğu belirlenmiştir. Bu model, gerçeği çok çeşitli durumlarda makul bir şekilde temsil ettiği bilindiğinden liç reaksiyonlarının çözünme kinetiği incelenirken bu modele uyularak kinetik denklemler elde edilir (Levensipel, 1999; Uçar, 2005).

2.1.6 Liç reaksiyonlarını kontrol eden aşamalar

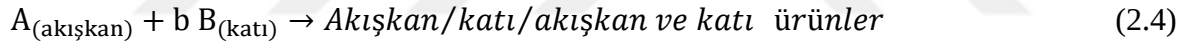
Akışkan Tabakası Boyunca Difüzyon Kontrollü Liç: Yüzeydeki kimyasal reaksiyon hızı, reaktanların difüzyon katmanı boyunca yayılma hızıyla yaklaşık olarak aynı olması durumunda, liç, orta düzeyde kontrollü hale gelmektedir. Karışık kontrollü liçte, aktivasyon enerjisi 21-40 kJ/mol civarındadır. Gaz filmi boyunca difüzyon kontrollü liç reaksiyonları Şekil 2.7’de gösterilmiştir.

C_i = Liç meteryalinin yüzeyindeki konsantrasyon



Şekil 2.6: Liç işleminde katı parçacık yüzeyindeki reaktif derişimlerinin değışim grafiği (Kılıçarslan, 2015).

Reaksiyona girmemiş çekirdek modeline göre liç reaksiyonlarında akışkan faz ile katı faz arasında Denklem 2.4'teki gibi genel bir reaksiyon tanımı yazılırsa;



ρ_B katıdaki B'nin molar yoğunluğunu ve V bir parçacığın hacmini temsil etmektedir.

Denklem 2.4'teki reaksiyon tanımından taneciklerin hız ifadeleri aşağıdaki gibi yazılırsa;

$$-\frac{1}{S_{ex}} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{1}{4\pi R^2} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{b}{4\pi R^2} \frac{dN_A}{dt} = bk_g (C_{Ag} - C_{As}) = bk_g C_{Ag} = \text{sabit} \quad (2.5)$$

S_{ex} = parçacığın değışmeyen dış yüzeyini ifade etmektedir. ρ_B katıdaki B'nin molar yoğunluğu ve V bir parçacığın hacmi olarak seçilirse, parçacıkta bulunan B miktarı;

$$N_B = \rho_B \cdot V = \left(\frac{B'nin molü}{katının hacmi, m^3} \right) (katının hacmi, m^3) \quad (2.6)$$

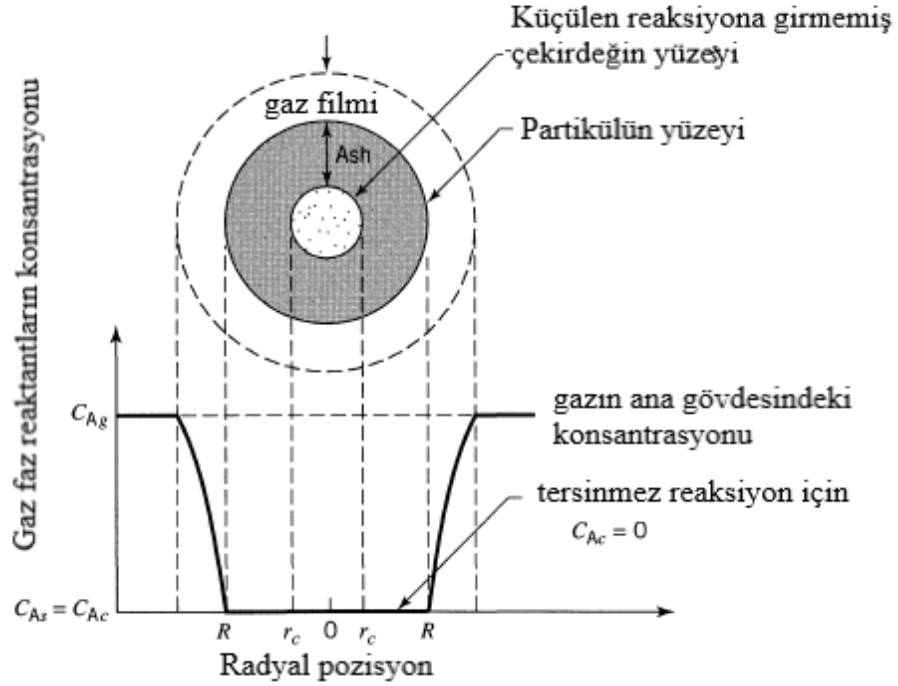
Katı reaktantın dN_B molünün kaybolmasına eşlik eden reaksiyona girmemiş çekirdeğin hacmindeki veya yarıçapındaki azalma, daha sonra şu şekilde verilir:

$$-dN_B = -b \cdot dN_A = -\rho_B dV = -\rho_B d\left(\frac{4}{3}\pi r_c^3\right) = -4\pi\rho_B r_c^2 dr_c \quad (2.7)$$

Denklem 2.7, Denklem 2.5'te yerine yazılırsa;

$$-\frac{1}{S_{ex}} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{\rho_B r_c^2}{R^2} \frac{dr_c}{dt} = bk_g C_{Ag} \quad (2.8)$$

olur. k_g ; akışkan ve parçacık arasındaki kütle transfer katsayısıdır.



Şekil 2.7: Gaz filmi boyunca difüzyon kontrol direnci olduğunda reaksiyona giren bir parçacığın temsili (Levensipel, 1999).

Yeniden düzenleyerek ve bütünleştirerek, reaksiyona girmeyen çekirdeğin zamanla nasıl küçüldüğünü buluruz.

$$-\frac{\rho_B}{R^2} \int_R^{r_c} r_c^2 dr_c = bk_g C_{Ag} \int_0^t dt$$

$$t = \frac{\rho_B R}{3bk_g C_{Ag}} \int_0^t dt \quad (2.9)$$

Bir parçacığın tam dönüşüm süresi τ olsun. Ardından Denklem 2.9'da $r_c = 0$ alınırsa;

$$\tau = \frac{\rho_B R}{3bk_g C_{Ag}} \quad (2.10)$$

Tepkimeye girmeyen çekirdeğin yarıçapı, tam dönüşüm için dönüşüm zaman cinsinden denklemler birleştirilerek elde edilir.

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

Bu denklem dönüşüm cinsinden yazılırsa;

$$(1 - X_B) = \left(\frac{\text{reaksiyona girmeyen çekirdeğin hacmi}}{\text{partikülün toplam hacmi}} \right) = \frac{\frac{4}{3}\pi r_c^3}{\frac{4}{3}\pi R^3} = (\frac{r_c}{R})^3 \quad (2.11)$$

Bu nedenle;

$$\frac{t}{\tau} = [1 - (\frac{r_c}{R})^3] = X_B \quad (2.12)$$

şeklinde elde edilir.

Kimyasal Reaksiyon Kontrollü Liç: Yüzeydeki kimyasal reaksiyon hızının, difüzyon tabakası boyunca reaktiflerin difüzyonunun hızından daha yavaş olması durumunda, liç reaksiyonu kimyasal reaksiyon kontrollü hale gelir. Bu reaksiyonlarda reaksiyonun ilerlemesi, herhangi bir kül tabakasının varlığından etkilenmediğinden, hız reaksiyona girmemiş çekirdeğin mevcut yüzeyi ile orantılıdır. Şekil 2.8’de yüzey kimyasal reaksiyon kontrollü liç reaksiyonlarında bir partikül içindeki konsantrasyon gradyanı gösterilmiştir. Yüzeydeki reaktiflerin konsantrasyonunun ana çözelti konsantrasyonuna eşit olduğu kabul edilir. Yani $C_{Ag}=C_{As}$ ’dir. Kimyasal reaksiyon kontrollü liç reaksiyonlarında, aktivasyon enerjisi yaklaşık olarak 40-100 kJ/mol arasındadır (Kılıçarslan, 2015).

Denklem 2.4’e göre bir parçacıkta bulunan B miktarı Denklem 2.13’teki gibi olur.

$$N_B = \rho_B \cdot V = \left(\frac{B'nin\ molü}{(katının\ hacmi, m^3)} \right) (katının\ hacmi, m^3) \quad (2.13)$$

Katı reaktantın dN_B molünün kaybolmasına eşlik eden reaksiyona girmemiş çekirdeğin hacmindeki veya yarıçapındaki azalma, daha sonra Denklem 2.14’teki gibi yazılırsa:

$$-dN_B = -b \cdot dN_A = -\rho_B \cdot dV = -\rho_B \cdot d\left(\frac{4}{3}\pi r_c^3\right) = -4\pi\rho_B r_c^2 dr_c \quad (2.14)$$

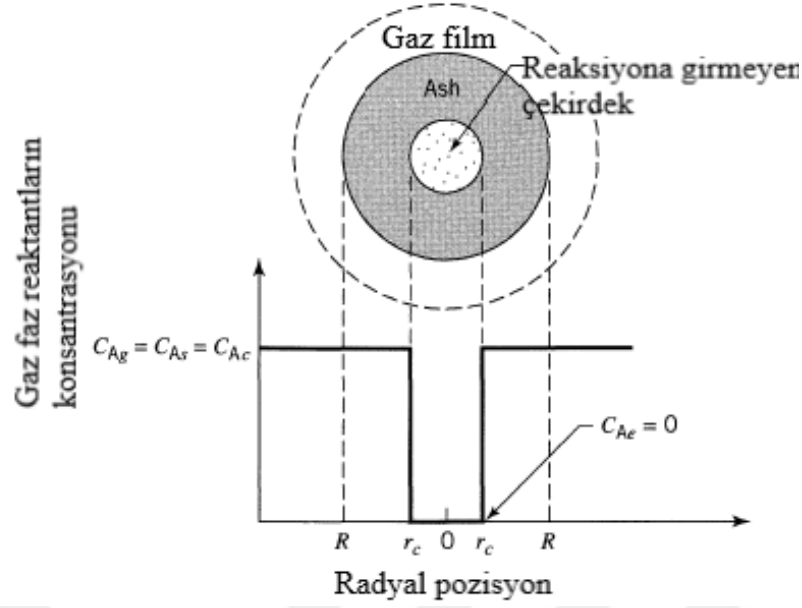
Böylece reaksiyona girmemiş çekirdeğin birim yüzeyine dayalı olarak, r_c ;

$$-\frac{1}{4\pi r_c^2} \frac{dN_B}{dt} = \frac{b}{4\pi r_c^2} \frac{dN_A}{dt} = bk''C_{Ag} \quad (2.15)$$

olur. Burada k'' ; yüzey reaksiyonu için birinci dereceden hız sabitidir. Küçülme yarıçapı teriminde N_B yazılırsa

$$-\frac{1}{4\pi r_c^2} 4\pi\rho_B r_c^2 \frac{dr_c}{dt} = -\rho_B \frac{dr_c}{dt} = bk''C_{Ag} \frac{dr_c}{dt} \quad (2.16)$$

integrasyon alınırsa,



Şekil 2.8: Yüzey kimyasal reaksiyon kontrol direnci olduğunda reaksiyona giren bir parçacığın temsili (Levensipel, 1999).

$$-\rho_B \int_R^{r_c} dr_c = bk''C_{Ag} \int_0^t dt \quad \text{veya}$$

$$t = \frac{\rho_B}{bk''C_{Ag}} (R - r_c) \quad (2.17)$$

olur. Tam dönüşüm için gereken τ süresi, $r_c = 0$ olduğunda, veya

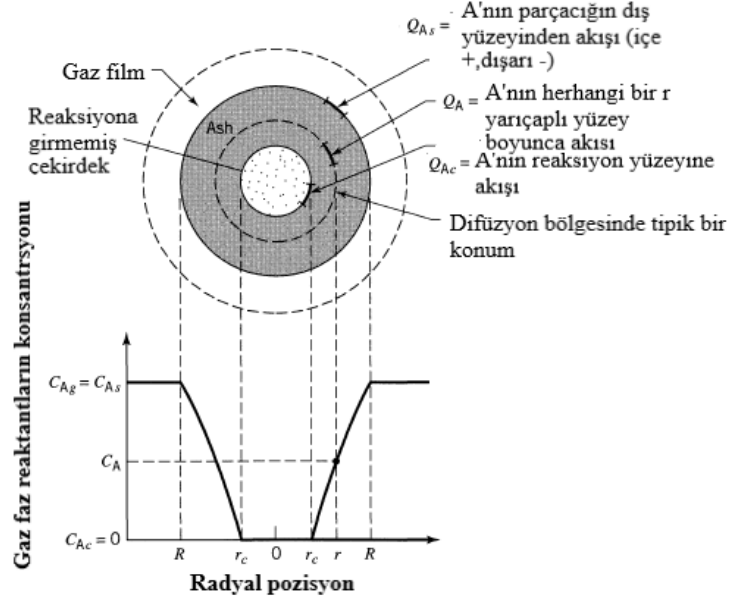
$$\tau = \frac{\rho_B R}{bk''C_{Ag}} \quad (2.18)$$

yarıçaptaki azalma veya τ terimindeki parçacığın kesirli dönüşümündeki artış, Denklem 2.17 ve 2.18'in birleşiminden bulunur. Böylece son denklem;

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{R} = 1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}} \quad (2.19)$$

elde edilir (Levensipel 1999; Teke, 2014; Tanaydın, 2018).

Kül Tabakası Boyunca Difüzyon Kontrollü Liç: Yüzeydeki kimyasal reaksiyonun hızı difüzyondan çok daha hızlı olduğunda, liç reaksiyonu difüzyon kontrollü olur. Reaktanlar poröz tabaka boyunca difüzlendikleri için yüzeydeki reaktif konsantrasyonu yani $C_{Ac} = 0$ olacaktır. Kül tabakası boyunca difüzyon kontrollü liçinde reaksiyona giren bir parçacığın temsili Şekil 2.9'da verilmiştir.



Şekil 2.9: Kül tabakası boyunca difüzyon kontrol direnci olduğunda reaksiyona giren bir parçacığın temsili (Levensipel, 1999).

Şekilde görüldüğü gibi r_c tanecik yarıçapı, R ise tanenin yarıçapı ile beraber oluşan ürünün yarıçapını göstermektedir. R yarıçapına sahip tanecik zaman ilerledikçe r_c yarıçaplı taneciği oluşturmakta ve zamanla reaktant ürünlerin içerisinde ilerleyerek r_c yarıçaplı taneciğe kadar gelmektedir. Difüzyon kontrollü liç çözeltilerinde aktivasyon enerjisinin genelde 21 kJ/mol veya daha düşüktür (Kılıçarslan, 2015).

Kül tabakası boyunca difüzyon kontrollü liç için küçülen çekirdek modeline göre A 'nın herhangi bir andaki reaksiyon hızı reaksiyon yüzeyine difüzyon hızı ile verilir.

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 Q_A = 4\pi R^2 Q_{As} = 4\pi r_c^2 Q_{Ac} = \text{sabit} \quad (2.20)$$

Kolaylık olması açısından kül tabakası içindeki A 'nın akışı, Fick'in eşmolar karşı difüzyon yasası ile ifade edilsin. Ardından, hem Q_A hem de dC_A/dr 'nin pozitif olduğuna dikkat ederek yazılırsa

$$Q_A = D_e \frac{dC_A}{dr} \quad (2.21)$$

Burada D_e = Gaz halindeki reaktantın etkin difüzyon katsayısıdır. Denklem 2.20 ve Denklem 2.21 birleştirildiği zaman herhangi bir r için;

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 D_e \frac{dC_A}{dr} = \text{sabit} \quad (2.22)$$

elde edilir. Kül tabakası boyunca R 'den r_c 'ye entegre edilirse;

$$-\frac{dN_A}{dt} \int_R^{r_c} \frac{dr}{r^2} = 4\pi D_e \int_{C_{Ag}=C_{As}}^{C_{Ac}=0} dC_A \quad (2.23a)$$

veya

$$-\frac{dN_A}{dt} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) = 4\pi D_e C_{Ag} \quad (2.23b)$$

olur. Bu ifade, herhangi bir zamanda reaksiyona giren bir parçacığın durumunu temsil eder. Reaksiyona girmemiş çekirdeğin boyutunun zamanla değişmesiyle, reaksiyona girmemiş çekirdek boyutu için, dN_A/dt sabittir; bununla birlikte, çekirdek küçüldükçe kül tabakası kalınlaşır ve A'nın difüzyon hızını düşürür.

Sonuç olarak, Denklem 2.23b zamana ve diğer değişkenlere göre gerekli ilişkiyi vermelidir. Ancak, bu denklemin, entegrasyon yapılmadan önce bir değişkenin elimine edilmesi veya diğer değişken terimleri açısından yazılması gereken t , N_A ve r_c olmak üzere üç değişken içerir. N_A , r_c cinsinden yazılıp ve Denklem 2.23b entegre edilirse;

$$-\rho_B \int_{r_c=R}^{r_c} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) r_c^2 dr_c = b D_e C_{Ag} \int_0^t dt$$

veya

$$t = \frac{\rho_B R^2}{6b D_e C_{Ag}} \left[1 - 3 \left(\frac{r_c}{R} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \right] \quad (2.24)$$

Bir parçacığın tam dönüşümü için $r_c = 0$ ve gereken süre;

$$\tau = \frac{\rho_B R^2}{6b D_e C_{Ag}} \quad (2.25)$$

Tam dönüşüm için gereken süre cinsinden reaksiyonun ilerlemesi Denklem 2.24 ve Denklem 2.25'in bölünmesi ile bulunur.

$$\frac{t}{\tau} = \left[1 - 3 \left(\frac{r_c}{R} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \right] \quad (2.26a)$$

Dönüşüm cinsinden verilirse;

$$\frac{t}{\tau} = \left[1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) \right] \quad (2.26b)$$

olur (Levenspiel 1999).

2.2 Cevap Yüzey Yöntemi (CYY) ve CYY için Kullanılan Tasarım Modelleri

Cevap Yüzey Yöntemi, “Denemelerin Optimum Koşullara Ulaşması” adı ile 1951’de Box ve Wilson tarafından tanımlanmıştır (Copcuoğlu, 2011). Cevap yüzey yöntemi (Response Surface Methods, RSM) Montgomery (2008) tarafından ise “İlgilenilen bir cevabın çeşitli değişkenlerden etkilendiği problemlerin modellenmesi ve analizi için yararlı olan gerekli bir takım istatistiksel ve matematiksel tekniklerin toplamıdır ve amaç bu cevabın optimize edilmesidir” diye tanımlanmıştır. Aynı zamanda yeni sistemler için tasarım yapılması, mevcut sistemlerin performansının geliştirilmesi, var olan ürünlerin ise maliyetini yükseltmeden verimlerinin yükseltilerek iyileştirilmesi için de kullanılabilir.

Cevap yüzey yönteminin avantajlarını aşağıdaki gibi sıralayabiliriz;

- Daha az deneyle maksimum bilgi eldesi,
- Seçilen bağımsız parametrelerin ayrı ayrı veya birbirleriyle olan etkileşimlerinin birlikte incelenmesini sağlayabilme,
- Sistemin bir matematiksel modelle tanımlanmasının sağlanması ve dolayısıyla bağımlı değişken (cevap değişkeni) ile bağımsız değişken arasındaki ilişkinin bu model ile tanımlanması şeklindedir (Copcuoğlu, 2011; Montgomery, 2008).

Cevap yüzey yönteminde elde edilen matematiksel model, doğrusal olmayan sistemlerin modellenmesinde doğru sonuçlar vermemesi cevap yüzey yönteminin en büyük dezavantajıdır (Montgomery, 2008; Copcuoğlu, 2011; Şimşek, 2014).

Cevap yüzey yöntemi ile ilgili çalışmalarda, Y prosesin veya ürünün cevap değişkenini; f bağımsız değişkenlerin ($x_1, x_2, \dots, x_n$) cevap fonksiyonunu ve ε ise deney hatalarını tanımlamaktadır. ε cevap yüzey yöntemi içerisinde normal dağılım gösterdiği kabul edilerek ortalamasının 0 olduğu kabul edilmektedir. $x_1, x_2, \dots, x_n$ gibi bağımsız değişkenler cevap yüzey yöntem çalışmalarında daha çok kodlanmış değişkenler olarak adlandırılmaktadır.

$$Y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) + \varepsilon \quad (2.27)$$

Cevap yüzey yöntemlerinde bağımsız değişkenler ile bağımlı değişkenler arasındaki fonksiyonun matematiksel formülasyonu birçok defa bilinmediğinden tahmin edilmesi gereklidir. Bu nedenle sistemin cevabı, bağımsız değişkenlerin doğrusal bir fonksiyonu olarak uyumlu ise sistem cevabı birinci dereceden polinomiyal bir model olarak kabul edilir ve aşağıdaki gibi gösterilir:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_n x_n \quad (2.28)$$

Eğer sistemin cevap yüzeyinde bir eğrileşme oluşuyorsa sistemin cevabı ikinci dereceden polinomiyal bir model olarak kabul edilir ve aşağıdaki gibi gösterilir;

$$Y = \beta_0 + \sum_{j=1}^n \beta_j x_j + \sum_{j=1}^n \beta_{jj} x_j^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (2.29)$$

β_0 , β_j , β_{ij} ve β_{jj} regresyon katsayı değerlerini, x_i , x_j bağımsız değişkenleri ifade etmektedir. Cevap yüzeyi modelinin oluşturulması toplanan tüm verilerle regresyon katsayıları olan β katsayılarının tahmin edilmesiyle gerçekleştirilir.

İkinci dereceden polinomiyal modeller esnekliği ve regresyon katsayı değerlerinin en küçük kareler yöntemiyle tahmin edilebilmesinden ve optimum nokta matematiksel olarak kolay bir şekilde belirlenebilmesinden dolayı cevap yüzey yöntemi problemlerinde çok sık kullanılmaktadır.

Cevap yüzey yönteminde eleme deneme deneyleri, bölge araştırması deneyleri ve optimizasyon deneyleri olmak üzere 3 kısımdan oluşan deneyler yapılarak önce az sayıda ve verimli denemelere olanak sağlanır sonra etkin olan parametreleri kapsayan bir aralık belirlenir, en son bu aralığa ait gerçek cevap fonksiyonunun eğrilik gösterdiği alanlarda optimum nokta tahmin edilir (Koç ve Ertekin, 2009; Turan ve Altundoğan, 2011).

Cevap yüzey yöntemi için 5 çeşit dizayn modeli kullanılmaktadır. Bunlar; Full faktöriyel dizayn (FFD), Doehlert Matrix (DM), Plackett-Burman Dizaynı (PB), Merkezi Kompozit Dizayn (MKD) ve üç boyutlu tasarım modeli Box-Behnken Dizaynı (BBD)'dır (Erşan, 2011; Witek-Krowiak ve diğ, 2014). Bunlardan en sık kullanılanı Box-Behnken ve Merkezi Kompozit Dizayn'dır.

2.2.1 Merkezi kompozit dizayn

Cevap yüzey yöntemi dizayn modellerinden olan merkez kompozit dizayn, 3^n full faktöriyel dizayn deneylerini kullanmadan 3^n full faktöriyel kadar bilgi veren, cevap değişkeninin ikinci dereceden bir model oluşturması için kullanılan tasarımdır. Merkezi kompozit dizaynının tasarım deneyleri yapılmasıyla, sonuçlar için doğrusal regresyon analizi kullanılmaktadır.

Box ve Wilson tarafından önerilen merkezi kompozit dizaynı (MKD),

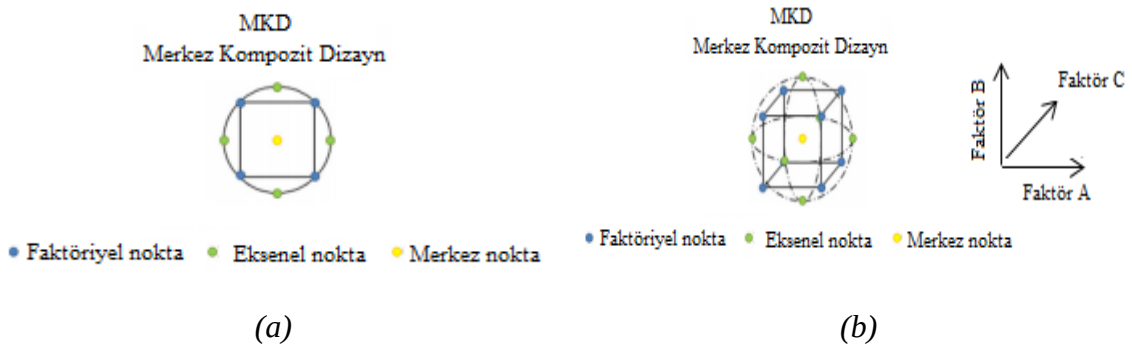
- tam faktöriyel veya kesirli faktöriyel dizayn
- genellikle deney noktalarının merkezden α uzaklıkta bir mesafede olan yıldız veya eksenel dizayn

- bir merkez noktadan oluşmaktadır.

Merkezi kompozit dizaynında;

- Bütün faktörler $-\alpha, -1, 0, +1, +\alpha$ olmak üzere 5 seviyelidir.
- α (deneysel noktaların merkeze olan uzaklığı) değeri değişken sayısına bağlıdır ve $\alpha=2^{(k)/4}$ formülünden hesaplanabilir. Full faktöriyel tasarıma göre k, faktör sayısını göstermektedir.
- N deney sayısını, k faktör sayısını ve c_p merkez noktasındaki tekrar sayısını göstermek üzere deney sayısı $N=k^2 + 2k + c_p$ formülünden hesaplanmaktadır.

Şekil 2.10 (a ve b) sırasıyla iki ve üç faktörlü optimizasyon için tam/full merkezi kompozit dizaynının temsillerini göstermektedir (Bezerra ve diğ, 2008). Tablo 1 (a ve b) sırasıyla iki ve üç faktörlü optimizasyonda tam faktörlü merkezi kompozit dizayn uygulamaları için deneysel matrisin kodlanmış değerlerini göstermektedir. MKD, süreci etkileyen parametrelerin doğrusal ve karesel etkileşim etkilerinin yüksek kalitede tahminlerini sağlamaktadır. Yıldız veya eksenel noktalarının bulunduğu yere bağlı olarak MKD üç çeşittir: CCC (sınırlı merkez kompozit), CCI (yazılı merkezi kompozit) ve CCF (yüz merkezli kompozit). Doğru CCD seçilmesinde, kullanılabilirlik bölgesini ilgilenilen bölge ile karşılaştırmak en önemlisidir (Bezerra ve diğ, 2008; Witek-Krowiak ve diğ, 2014; Başar, 2018).



Şekil 2.10: (a) iki faktörlü ($\alpha=1.41$) (b) üç faktörlü ($\alpha=1.68$) optimizasyon için tam merkezi kompozit dizaynı (Bezerra ve diğ, 2008).

2.2.2 Cevap yüzeyi yöntemi analizi

• Regresyon analizi:

Regresyon analizi, bağımlı parametreler (cevap parametresi) ile bağımsız parametreler arasındaki ilişkiyi matematiksel modelle açıklayan analizdir. Parametre tahminleri yardımı

Çizelge 2.1: (a) iki faktörlü (b) üç fakörlü merkez kompozit dizaynı için kodlanmış deneysel matris.

	X ₁	X ₂	X ₁	X ₂	X ₃
Faktöriyel nokta	-1	-1	-1	-1	-1
	1	-1	1	-1	-1
	-1	1	-1	1	-1
	1	1	1	1	-1
			-1	-1	1
			1	-1	1
			-1	1	1
			1	1	1
Eksenel nokta	-α	0	-α	0	0
	α	0	α	0	0
	0	-α	0	-α	0
	0	α	0	α	0
			0	0	-α
Merkez nokta			0	0	α
	0	0	0	0	0

ile elde edilen regresyon denklemlerinde yapılan tahminlerin istatistiki olarak önemliliğine karar verilmesi F (Fisher istatistik) testi ile gerçekleştirilir. F değeri Denklem 2.30 ile hesaplanmaktadır.

$$F = \frac{\frac{R^2}{k+1}}{\frac{1-R^2}{k+1}} \quad (2.30)$$

R²: Belirlilik (regresyon) katsayısını,

k: Bağımsız değişken (faktör) sayısını,

F: Kareler ortalaması/ Kareler ortalaması hatası

F değeri varyans oranı olarak da bilinir ve F değerinin hesaplanması ile ANOVA analizi gerçekleştirilerek iki veya daha fazla ortalama arasındaki farkın anlamlılığı ölçülür. Modelin anlamlı olması istenir (Yıldırım, 2010; Derman, 2019).

Çizelge 2.2: İki bağımsız değişkene sahip model için Varyans (ANOVA) analiz tablosu.

Varyasyon (Değişkenlik) kaynağı	Karelerin Toplamı	Serbestlik Derecesi	Karelerin Ortalaması	F ₀
A faktörü	SS _A	a-1	$MS_A = \frac{SS_A}{a-1}$	$F_0 = \frac{MS_A}{MS_E}$
B faktörü	SS _B	b-1	$MS_B = \frac{SS_B}{b-1}$	$F_0 = \frac{MS_B}{MS_E}$
Etkileşim	SS _{AB}	(a-1)(b-1)	$MS_{AB} = \frac{SS_{AB}}{(a-1)(b-1)}$	$F_0 = \frac{MS_{AB}}{MS_E}$
Hata	SS _E	ab(n-1)	$MS_E = \frac{SS_E}{ab(n-1)}$	
Toplam	SS _T	abn-1		

a, b= Faktör seviye sayısı, n=Faktör içi tekrar sayısı

• **Model katsayılarının anlamlılığını ölçme testi (p-değeri):**

p değeri ya da olasılık değeri olarak bilinen bu değer model katsayılarının anlamlılığını ölçer. Her değişken için bu tür katsayılar yanıtta iyileşmeyi, yani değişken ayarı düşüktükten yükseğe değiştiğinde ne olacağını gösterir. p'nin 0.05'ten büyük olması ($p > 0.05$) yani önemi %95'ten az olan etkiler anlamına gelir ve bu değerler model denkleminde "eliminasyon" işlemi ile atılarak hata terimine eklenir. Daha sonra indirgenmiş model için yeni bir varyans analizi yapılır. Böylece daha gerçekçi model elde edilir (Farhadi ve diğ, 2008; Hosseini ve diğ, 2018).

• **Model uyum testi:**

Öncelikle belirlenen modelin deneysel veriyi tanıyıp tanımadığının kontrolü yapılmalıdır. Bunun için belirlilik katsayısı önemli bir ölçüdür. R^2 belirlilik katsayısı değeri, ANOVA analizinde toplam değişimin model tarafından ne kadarlık kısmının açıklandığını ifade eder yani açıklanabilen değişimin toplam değişime (saptanan değişkenlik) oranıdır. Diğer bir anlamda bağımlı değişkendeki değişimin bağımsız değişken ile ne kadarının açıklanabildiğini gösteren değerdir. Belirlilik katsayısı R^2 ; $0 \leq R^2 \leq 1$ aralığındadır. Modelin uyumluluğu için R^2 değerinin 1'e yakınlığı istenir. Modele bağımsız değişken eklendikçe R^2 değeri genellikle artar. Bu nedenle R^2 değeri, doğru sonuç vermede yetersiz kalır. Bu durumda belirlilik katsayısının yanında genellikle regresyon değişkenlerinin sayısını hesaba katan düzeltilmiş (Adj) R^2 kullanılmaktadır. Düzeltilmiş (Adj) R^2 değerinin yüksek çıkması modelin uyumluluğun iyi olduğunu destekler. Bunun yanında R^2 değerinin yetersiz kalması nedeninden dolayı, modelin tahmin gücünü gösteren Pred- R^2 (tahmin katsayısı) değeri

bulunmaktadır. Dolayısıyla R^2 , (Adj) R^2 , Pred- R^2 birlikte, modelin genel uyumu ve kaldırılan bir veri noktasına dayalı tahmin gücü hakkında hızlı bir izlenim elde etmek çok uygundur. İyi bir modelde bu parametreler birbirinden çok farklı olmamalıdır (Hosseini ve diğ., 2008). Modelin uygunluğunun araştırılmasında kullanılan bir diğer değer artık (residual) değerleridir. Artık değerleri, gözlenen veriler ile tahmin edilen verilerin arasındaki farkı ifade eder. Bu verilerin normal olasılık dağılımları yoluyla ve kalıntıların tahmin edilen değerlere karşı grafikleri yardımıyla bulunur. CV varyasyon (değişkenlik) katsayısı; yanıt değişkeninin ortalamasının yüzdesi olarak verilerdeki açıklanamayan veya artık değişkenliğini ölçen katsayıdır. PRESS ise “karelerin toplamının tahmin hatası” anlamına gelir ve deney modelinin yeni bir deneydeki yanıtları ne kadar iyi tahmin edebileceğinin bir ölçüsüdür. Küçük “PRESS” değerleri istenir. Bunlarla birlikte model uyumsuzluğu (lack of fit) testi de yapılmalıdır. Modelin uygunluk testinde bakılması gerekli olan en önemli parametreler belirlilik katsayısı ve F testidir (Kasapoğlu, 2007; Montgomery, 2008).

• Model Uyumsuzluğu (Lack of Fit) testi

Tasarlanan deneme sonuçlarından elde edilen veriler regresyon modeline fit ettirilir. Fit edilen bir model yüksek regresyon katsayısına sahip olsa da uyum eksikliği gösterebilir. Bunun iki sebebi vardır:

- 1) Faktörler ihmal edilmiştir ancak yanıtı etkilemektedir.
- 2) Hâlihazırda modelde bulunan faktörlerin daha yüksek mertebeden terimleri ihmal edilmiş ancak yanıtı etkilemiştir.

Modelin atık değerleri, saf hatanın yanında uyum eksikliğinden kaynaklanan hatayı da ölçer. Yani eğer modelin matematiksel uyumundan kaynaklanan bir uyumsuzluk varsa atık değerler bu uyumsuzluğu da içerir. Modelin matematiksel olarak uyumsuzluğunu gösteren hata, lack of fit (model uyumsuzluğu) olarak adlandırılır. İstatistiksel olarak bu değerlerin önemsiz olması gerekirken regresyon modeli için önemli olması gerekir (Castillo, 2007; Koç ve Ertekin, 2009).

2.2.3 Optimizasyon

Optimizasyon en basit tanımıyla “en azıyla en iyisini” yapmaktır. Lockhart ve Johnson optimizasyonu “en etkili veya en uygun değeri veya şartları bulma süreci” ile tanımlamışlardır. Optimizasyonun amacı, üretkenlik, güç, güvenilirlik, verimlilik, uzun ömür ve kullanım gibi faktörleri en üst düzeye çıkararak bir dizi öncelikli kriter veya kısıtlamalar dahilinde “en iyi” tasarımı etkili bir şekilde elde etmektir (Kelley, 2010).

İstenirlik değeri fonksiyonu (Desirability): Çoklu yanıtların optimizasyonuna yönelik bir yaklaşım, Derringer tarafından popüler hale getirilen eşzamanlı optimizasyon tekniğini kullanmaktır. Bu fonksiyon “desirability” fonksiyonudur. Desirability fonksiyonu, sınırların dışında sıfırdan hedefte bire kadar değişen bir amaç fonksiyonudur. Sayısal optimizasyon, desirability fonksiyonunu maksimize eden bir nokta bulur. Bir hedefin özellikleri, ağırlık veya önem ayarlanarak değiştirilebilir. Birkaç yanıt ve faktör için, tüm hedefler tek bir arzu edilebilirlik işlevinde birleştirilir. Her zaman çok yüksek bir arzu edilirlilik değeri elde etmeye çalışılmaması gerekir. Değer, alt ve üst sınırların gerçek optimuma göre ne kadar yakın ayarlandığına bağlıdır. Optimizasyonunun amacı, 1.0 istenirlik değerine ulaşmak değil, tüm hedefleri karşılayacak iyi bir koşul kümesi bulmaktır. Optimum noktalar bulunduktan sonra doğrulama deneyleri ile doğrulaması sağlanır (Montgomery, 2008; Koç ve Ertekin, 2009; Günerhan, 2011). Çizelge 2.3’te desirability faktörünün aralık değerleri verilmiştir.

Çizelge 2.3: İstenirlik değeri (desirability) faktörünün aralık değeri.

Desirability Faktörü	İstenen
1	Mükemmel
1-0.8	Çok iyi
0.8-0.63	İyi
0.63-0.37	Yeterli
0.37-0.20	Kötü
0.2-0	Çok kötü

2.3 Katalizörler

Katalizörler kimyasal dönüşümlerin anahtarıdır. Katalizör; reaksiyon hızını değiştiren ve reaksiyon sonunda gözlenebilir derecede tükenmeden reaksiyon ortamında kalan madde olarak tanımlanmaktadır. Birçok endüstriyel sentez ve biyolojik reaksiyon katalizörlerle yürümektedir. Teorik olarak ideal bir katalizör tüketilmez, ancak pratikte durum böyle değildir. Rekabet eden reaksiyonlar nedeniyle, katalizörler kimyasal olarak değişikliğe uğrarlar ve aktiviteleri düşerek deaktive olurlar.

Katalizörler bazen yüksek verimle ilerleyen ancak düşük hızlı oldukları için ekonomik olmayan reaksiyonları hızlandırmak amacıyla ortama eklenirler. Bazen de istenilen ürün kalitesine ulaşmak amacıyla reaksiyon hızını yavaşlatması gereken durumlarda ortama eklenir ve reaksiyon seçiciliğini etkileyebilirler. Bu, farklı katalizör sistemleri kullanılarak belirli bir başlangıç malzemesinden yola çıkarak tamamen farklı ürünlerin elde edilebileceği

anlamına gelmektedir. Endüstride seçiciliğin değiştirilerek reaksiyonun kontrol edilmesi katalitik aktiviteden daha önemlidir.

Katalizörler katı, sıvı veya gaz olabilirler. Endüstriyel katalizörlerin çoğu sıvı veya katıdır. Kimya endüstrisinde katalizin önemi, tüm kimyasalların %75'in üzerinde katalizörler yardımı ile üretilmesiyle gösterilmektedir. Plastikler, sentetik elyaf, ilaçlar, boyalar, bitki koruma maddeleri, reçineler ve pigmentlerin üretimi için gerekli olan çok sayıda organik ara ürün sadece katalitik işlemlerle üretilbilirler. Saflaştırma işlemleri, rafine etme ve kimyasal dönüşümler gibi ham petrol işleme ve petrokimya ile ilgili işlemlerin çoğu katalizör gerektirir. Otomobil egzoz kontrolü ve elektrik santrallerinden ve endüstriyel tesislerden çıkan gazların saflaştırılması gibi çevre koruma önlemleri, katalizör olmadan düşünülemez. Katalizörlerin performansları; aktivite, seçicilik ve kararlılıklarıyla belirlenebilir (Hagen, 2006; Hoşgün, 2018).

Aktivite: Birim kütle ya da katalizör hacmi başına reaktiflerin ürünlere dönüşüm oranı olarak tanımlanır. Katalizör varlığında reaksiyonun ne kadar hızla ilerlediğinin ölçüsünü ifade eder.

Katalizör aktivitesinin bir ölçüsü, enzimatik kataliz alanından kaynaklanan devir sayısı (turnover number, TON)'dır. İyi tanımlanmış katalizör moleküllerinin genellikle çözelti içinde mevcut olduğu homojen kataliz durumunda, TON doğrudan belirlenebilir. Heterojen katalizörler için bu genellikle zordur, çünkü aktivite katalizör yüzeyinin boyutuna bağlıdır ve bu tek tip bir yapıya sahip değildir. Örneğin; destekli bir metal katalizörün aktivitesi, yüzey üzerinde dağılmış aktif metal atomlarından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle TON ölçümleri büyük özen gerektirir.

Seçicilik: Reaksiyonların seçiciliği, başlangıç maddesinin arzu edilen ürüne dönüştürülebilen fraksiyonudur. İstenen ürün miktarının reaksiyon maddesi olan A'nın reaksiyona giren miktarına oranı ile tanımlanabilir. Arzu edilen ürün miktarının toplam ürüne oranı olarak da ifade edilir.

Kararlılık: Katalizörlerin ömrünü belirleyen terimdir. Katalizör kararlılığı, ayrışma, koklaşma ve zehirlenme gibi çeşitli faktörlerden etkilenebilir ve böylece katalizör deaktivasyona uğrayabilir. Katalizör deaktivasyonu, zamana bağlı olarak aktivitenin veya seçiciliğin ölçülmesiyle belirlenebilir. Zamanla aktivitesi kaybeden katalizörler, değiştirilmeleri gerekmeden önce yeniden üretilbilirler. Katalizörün toplam ömrü, herhangi bir prosesin ekonomisi için çok önemlidir. Günümüzde hammaddelerin ve enerjinin verimli

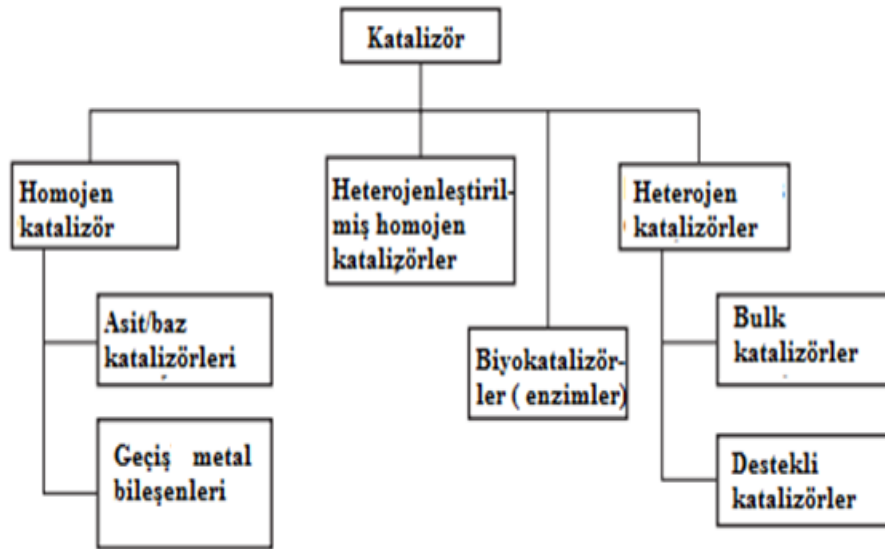
olarak kullanımı oldukça önem arz etmektedir. Yenilerinin geliştirilmesinden önce mevcut olan süreçlerin optimize edilmesi tercih edilmektedir. Bir katalizör için öncelik sırası aşağıdaki gibidir:

Seçicilik > Kararlılık > Aktivite (Hagen, 2006).

2.3.1 Katalizörlerin sınıflandırılması

Katalizörler; yapılarına, bileşimlerine ve kümelenme durumu gibi çeşitli kriterlere göre sınıflandırılabilirler. Katalizörlerin sınıflandırılması Şekil 2.11’de gösterilmiştir.

Homojen katalizör: Sıvı veya gaz fazında gerçekleşen katalitik işlemlere homojen kataliz bu işlemlerde kullanılan katalizörlere homojen katalizör denilmektedir. Homojen katalizörler, iyi tanımlanmış kimyasal bileşikler veya koordinasyon kompleksleridir ve reaktanlarla birlikte reaksiyon ortamında moleküler olarak dağılırlar. Mineral asitler ve geçiş metal bileşikler homojen katalizörlere örnek olarak verilebilirler. Örnek olarak; okso sentezinde rodyum karbonil kompleksleri yer almaktadır. Homojen katalizörlerin pazar payı sadece %10 ile %15 kadardır.



Şekil 2.11: Katalizörlerin sınıflandırılması (Hagen, 2006).

Heterojen katalizör: Birkaç faz arasında gerçekleşen kataliz heterojen kataliz ve bu işlemlerde kullanılan katalizörlere heterojen katalizörler denilmektedir. Katalizör genel olarak katıdır ve tepkenler gaz veya sıvılardır. Amonyakın azotlu gazlara oksidasyonu için Pt/Rh ağları (Ostwald işlemi), yağın sertleşmesi için kizelgur üzerinde nikel gibi desteklenmiş katalizörler ve petrol fraksiyonlarını kırmak için amorf veya kristal

alüminosilikatlar heterojen katalizör örnekleridir. En önemli katalizörler heterojen katalizörlerdir.

Biyokatalizörler: Biyokatalizörler (enzimler) koloidal boyuttaki protein molekülleri olarak tanımlanırlar. Günümüzde önemi giderek artmaktadır. Bazıları hücrelerde çözünmüş halde hareket ederken, bazıları da kimyasal olarak hücre zarlarına veya yüzeylerine bağlanırlar. Enzimler, moleküler homojen katalizörler ve makroskopik heterojen katalizörler arasında bir yerde sınıflandırılabilirler.

Enzimler biyolojik reaksiyonlar için itici güçtür. Çok iyi aktivite ve seçicilik sergilerler. Örneğin; Katalaz enzimi, hidrojen peroksidi inorganik katalizörlerden 109 kat daha hızlı ayrıştırdığı bilinmektedir.

Yüksek seçiciliğinin yanında, enzimlerin en büyük avantajı, ılımlı koşullar altında, genellikle oda sıcaklığında, sulu çözeltide pH=7'ye yakın değerlerde işlev görmeleridir. Dezavantajları, aşırı reaksiyon koşulları tarafından bozulan hassas, kararsız moleküller olmalarıdır. Ayrıca; enzim molekülleri pahalıdır ve saf halde elde edilmeleri oldukça zordur.

Homojen katalizörlerin heterojen katalizörlerin endüstride kullanımlarında birbirlerine göre bazı olumlu ve olumsuz tarafları bulunmaktadır. Homojen katalizörler ile heterojen katalizörler arasında karşılaştırma Çizelge 2.4'te verilmiştir.

2.3.2 Katalizörlerin bileşenleri

Katalizörler; Şekil 2.12'de gösterilen aktif bileşen, güçlendiriciler ve destek verici maddelerden oluşmaktadır.

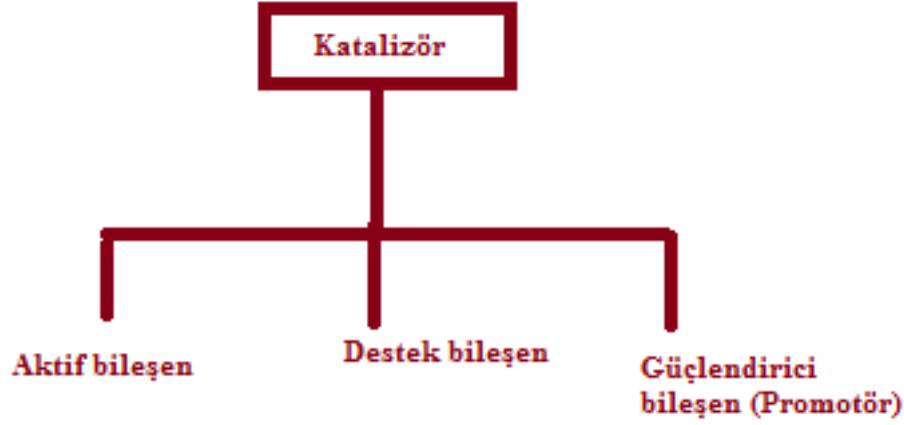
Aktif Bileşen: Ana kimyasal reaksiyondan sorumludur. Aktif bileşenin seçimi, katalizör dizaynındaki ilk adımdır. Aktif bileşenler; elektriksel iletkenlik tipine göre kategorize edilmektedir. Aktif bileşenler, metalik formda ya da oksitli veya sülfürlü formlarda olabilirler. Çizelge 2.5'te aktif bileşenlerin sınıflandırılması verilmiştir.

Destek (Taşıyıcı) Bileşen: Taşıyıcı olarak da adlandırılan bileşenler aktif bileşen için yüksek yüzey alanı sağlamalıdır. 1 m²/g'dan büyük yüzey alanına sahip destek maddeleri yüksek yüzey alanlı sınıftadırlar. Destek maddeleri sinterlemeyi azaltacak şekilde aktif bileşenin üzerine dağıldığı stabil yüzeyler oluşturmayı sağlarlar. Destek maddesi termal olarak büyümeden korunmak için en azından aktif bileşenden daha yüksek erime noktasına sahip olmalıdır. Yüksek erime noktasına sahip seramik malzemelerden yapılan oksitler destekleyici bileşen için potansiyel adaylardır.

Çizelge 2.4: Homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırılması (Hagen2006).

Homojen katalizör	Heterojen katalizör
Katalizör, başlangıç malzemeleri ve reaktanlarla aynı fazdadır.	Katalizör ve reaktanlar arasında her zaman faz sınırları vardır. Yani katalizör ve reaktanlar farklı fazdadır.
Yüksek dağılım derecesine sahiptir.	Düşük dağılım derecesine sahiptir.
Her atom katalitik olarak aktif olabilir.	Sadece yüzey atomları aktiftir.
Yüksek dağılım derecesinden dolayı daha yüksek aktivite sergilerler.	Düşük aktivite gösterirler.
Homojen katalizörlerin en büyük dezavantajı katalizörün üründen ayrılma zorluğudur.	Heterojen katalizörler filtrasyon veya santrifüj ile uzaklaştırılabilirler.
Homojen katalizörde reaksiyona girenler katalizöre daha kolay difüze olur.	Katalizörle reaktanlar farklı fazlarda oldukları için reaktanların katalizöre difüze olması zordur.
Seçicilikleri yüksektir.	Düşük seçiciliğe sahiptirler.
Uygulama alanları sınırlıdır.	Uygulama alanları geniştir.
Reaksiyon ılıman şartlarda gerçekleşebilir. (50-200 °C)	Reaksiyon şartları şiddetlidir. (>250 °C)
Termal stabiliteleri düşüktür.	Termal stabiliteleri yüksektir.
Katalizör kayıplarının maliyeti yüksektir.	Katalizör kayıplarının maliyeti düşüktür.

İdeal destek malzemeleri istenmeyen yan reaksiyonlara yol açabilecek şekilde aktif olmamalıdır (Richardson, 1989; Mercan, 2012). Destek maddeleri gözenekli ve gözeneksiz yapıda olabilirler. Doğal kil, aktif karbon, magnezyum, silika, alümina gözenekli bir yapıya sahiptir. Düşük yüzey alanına sahip destek bileşenlerinden kizelgur, perlit gözenekli yapıdayken silisyum karbür, cam tozu ise gözenekli yapıda değildir (Smith ve Notheisz, 2000; Mercan, 2012).



Şekil 2.12: Katalizör bileşenleri.

Çizelge 2.5: Aktif bileşenlerin sınıflandırılması (Richardson, 1989).

Sınıf	İletkenlik/reaksiyon tipi	Reaksiyon	Örnek
Metaller	İletkenler Redoks	Hidrojenasyon Oksidasyon	Fe, Ni, Ag, Cu
Oksitler ve sülfidler	Yarı iletken Redox	Seçici hidrojenasyon Oksidasyon	NiO, ZnO, CuO, Cr ₂ O ₃
Oksitler	Yalıtkan Karbonyum iyonları	Polimerizasyon İsomerizasyon Dehidrasyon	Zeolitler

Güçlendirici bileşen (Promotörler): Katalizöre genellikle küçük miktarlarda eklendiği zaman istenilen aktivite, seçicilik ve stabilite etkileri ile sonuçlanan üçüncü bir ajandır. Promotörler, destek maddesine veya aktif bileşene yardımcı olmak üzere tasarlanmışlardır. Çoğu zaman kok oluşumu gibi istenmeyen aktiviteyi önlemek için desteklere katılırlar. SiO₂, P, HCl, ZrO gibi promotörler termal kararlılığı arttırıcı rol oynarken Re promotörü sinterleşmeyi düşürür ve Pt gibi promotörler de aktiviteyi, termal kararlılığı, hidrojenasyonu arttırıcı rolleri vardır (Richardson, 1989; Mercan, 2012).

2.3.3 Katalizör elde etme yöntemleri

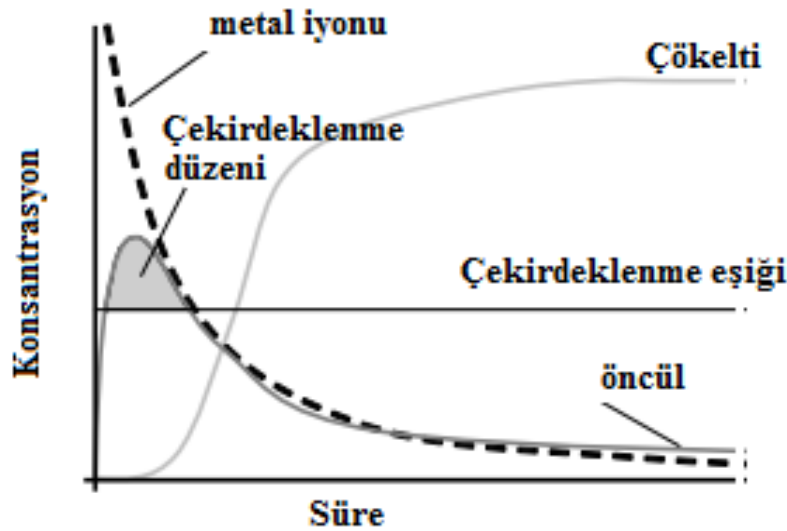
Katalizörlerin elde edilmesi için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Kullanılan başlıca yöntemler; çöktürme, iyon değiştirme, emdirme, hidrotermal sentez, sol-jel, hibrit gibi yöntemlerdir (Usluoğlu, 2006; Yiğit, 2015).

Çöktürme Yöntemi: Çöktürme, genel olarak sıvı bir çözeltiden katı bir maddenin elde edilmesidir. Kimyasal reaksiyonu başlatan bir maddenin eklenmesiyle, elde edilmek istenen

katı bir maddeye göre aşırı doymunluğa ulaşılmasından sonra homojen bir çözeltiden bir katının oluşturulduğu süreçtir. Çöktürme, başlangıç çöktürme ürünü olarak çoğu zaman amorf maddelerin oluşumuna yol açan aşırı yüksek derecede doymunluk gerektirir. Katalizörlerin çöktürme yoluyla hazırlanmasının ana avantajları; çok saf malzemeler elde etme imkanı ve son ürün kalitesine göre işlemin esnekliğidir.

Birden fazla bileşene sahip katalizörler (Cu/ZnO, Cu/ZnO/Al₂O₃ gibi) birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanabilirler. Birlikte çöktürmenin amacı, katalizör öncüsündeki bileşenlerin homojen bir dağılımını ve tanımlanmış bir stokiometrisini sağlamaktır.

Çökeltme işlemi sırasında anahtar adım, katının homojen bir çözeltide oluşmasıdır. Çöktürme yönteminin en basit hali Şekil 2.13'te gösterilmiştir.



Şekil 2.13 : Homojen çözeltiden bir katının oluşum şeması (Ertl ve diğ, 1999).

Başlangıçta metal iyonları öncülerin oluşmasıyla tüketilir. Öncülün konsantrasyonu kritik eşiği aştığında, ilk çekirdekler oluşur ve çökeltme başlar. Çekirdek, çökeltme sırasında oluşan ve kendiliğinden çoğalabilen atomların veya iyonların en küçük katı fazlı agregası olarak tanımlanır. Öncülün konsantrasyonu çekirdeklenme eşiğinin üzerinde kaldığı sürece partikülün oluşumu devam eder. Öncülün daha fazla çekirdeklenmesi belli bir süre sonunda öncülün tükenmesine neden olur ve konsantrasyon kritik değerin altına düşer ve çekirdeklenme durur. Bu noktada, mevcut parçacıklar tarafından parçacık büyümesi hakim mekanizmadır. Bununla birlikte, bu sadece bir katı oluşumunun basit bir modelidir. Gerçekte, çekirdeklenme süreci birçok faktörden etkilenen çok daha karmaşık bir süreçtir (Ertl ve diğ, 1999).

Çöktürme süreci: Çöktürme tuzun oluşturulacağı metal iyonlarının bir çökeltme kabında bulunurken çökeltme maddesinin çözeltiye damla damla ilavesi ile gerçekleşir. Katı partiküllerin oluşumu için esas olan aşırı doygunluk derecesidir. Kesikli proseslerde, çöktürme maddesi metal çözeltisi ile temas ettirildiğinde temas edilen yer aşırı bir doygunluk yaratır. Elde edilen konsantrasyon gradyanı, hemen karıştırılarak telafi edilir. Bu homojenizasyon nedeniyle aşırı doygunluk, bir sonraki çökeltme maddesi eklenene kadar kaybolur. Her damla ile istenen türlerin konsantrasyonu artar ve son olarak, çözünürlük ürünü aşılar, bu da katılaşmış çökeltme ürününün oluşumuna yol açar.

Genel olarak, kesikli çöktürme işlemleri, çökeltme sırasında çökeltilecek ürünün kalitesinin izlenmesindeki zorluklar ve tüm süreç boyunca sabit bir ürün kalitesinin korunmasındaki sorunlar ile ilişkilidir. Bu problemler, çoğu durumda sürekli karıştırılmış bir tank reaktöründe gerçekleştirilen sürekli bir çalışma prosesi ile önlenir.

Özetle çöktürme çok karmaşık bir süreçtir. Sıcaklık, pH, çökeltme maddesi, çözücü, karıştırma hızı ve katkı maddeleri gibi son malzemelerin özelliklerini oldukça çok etkileyen çok sayıda parametre içerir. Bu nedenle, yüksek ve tekrarlanabilir bir ürün kalitesi elde etmek için ayrıntılı bir işlem gerektirir.

Çöktürme sonrası işlemler: İstenen bileşime karşılık gelen metal nitratların bir çözeltisi, çökeltme maddesi olarak sodyum karbonat ile çökeltilir. Çökeltme genellikle sabit pH'da ve 50 °C'den yüksek sıcaklıklarda yapılır. Elde edilen çökelti daha sonra ana sıvısında birkaç saat karıştırılır. Bu işlem yaşlandırma olarak adlandırılır. Filtreleme, yıkama ve kurutmadan sonra, öncül metal hidroksi karbonatların bir karışımı olarak elde edilir. Kalsinasyon sırasında, bu hidroksi karbonatlar karşılık gelen oksitlere dönüştürülür. Son olarak, eğer indirgenme işlemi gerekirse yapılır.

a) Yaşlandırma: Çökeltinin çökeltme koşulları altında sürekli olarak karıştırılmasıyla ana sıvısında kaldığı süreye yaşlandırma denir. Yaşlandırma sırasında, son katalizörün özelliklerini güçlü bir şekilde etkileyen yeniden kristalleştirme, katının yüzey difüzyon mekanizması veya sıvı boyunca kütle taşınması yoluyla kristallerin boyutunda ve şeklinde bir değişikliği içeren birkaç işlem gerçekleşebilir. Ostwald olgunlaşması olarak da bilinen izotermal yeniden kristalleştirme, parçacık boyut dağılımında daha yüksek değerlere doğru bir kaymaya yol açar, çünkü daha büyük kristaller çözünen ve nihayet yok olan daha küçük kristaller nedeniyle büyür. İzotermik olmayan yeniden kristalleştirme sıcaklık ve konsantrasyon dalgalanmalarında ortaya çıkabilir.

b)Yıkama: Yıkama, çözelti içerisinde istenmeyen safsızlık veya yararlı olmayan iyonların uzaklaştırılması için yapılır. Gözenekli malzemelerde yüzey aktif madde, yıkama ile bir miktar uzaklaştırılabilir.

c)Kurutma: Kurutmanın temel işlevi, genellikle çözücüsü su olan katalizörlerin gözeneklerinden suyun uzaklaştırılmasıdır. Ancak suyun uzaklaştırılması kontrol edilmelidir. Çünkü mezogözenek yapının çökmesine, gözenekliliğin azalmasına ve gözenek hacminin kaybına neden olabilir. Bu nedenle, kurutma işlemi son katalizörün kalitesini büyük ölçüde etkilemektedir. Düşük sıcaklıklarda ve vakumda kurutma yapılarak bu durum önlenabilir.

d)Kalsinasyon: Katalizörlerin ısıtılması işlemidir. Akışkan olarak kuru hava, azot, helyum kullanılabilir. Kalsinasyon sırasında meydana gelen işlemler aşağıdaki gibi sıralanabilir,

- Kimyasal olarak bağlı su uzaklaştırılır.
- Küçük kristaller ve parçacıklar, büyük kristallere ve parçacıklara dönüşür.
- Yapısal modifikasyon, faz değişimi ve aktif faz oluşumu meydana gelir.
- Karbonatlar, nitratlar, hidroksitler ve organik tuzlar gibi termal olarak kararsız olan bileşikler oksitlere dönüşür (Çelik, 2012)

2.4 Katalizör Karakterizasyon Yöntemleri

Katalizörlerin yüzey bileşimi ve yüzey yapısı katalitik özelliklerini etkiler. Katalizör yüzeyindeki metallerin ve güçlendiricilerinin bilinmesinin yanında aktif merkezlerin yüzeyin neresinde olduğunun bilinmesi ile katalizörlerin tepkimedeki etkileri anlaşılabilir. Bu anlamda katalizörler hakkında moleküler düzeyde bilgi edinebilmek amacıyla katalizör karakterizasyonu yapılmalıdır. Bu amaçla farklı karakterizasyon teknikleri yardımıyla katalizörleri karakterize eden özellikler belirlenmiştir. Katalizörlerin faz içeriği ve ortalama kristal boyutlarının belirlenmesi amacıyla X-ışını kırınım (XRD) analizi, yüzey alanı, gözenek hacmi, gözenek boyut dağılımının belirlenmesi amacıyla Brunauer-Emmett-Teller yüzey analizi (BET), yüzeysel morfoloji ve parçacık boyutu dağılımı için Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM), katalizör yapısındaki termal ve gravimetrik değişimlerin belirlenmesi amacıyla (TGA-DTA) analizleri, katalizördeki fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla infrared spektrum analizi (FTIR) yapılmıştır (Hoşgün, 2018).

2.4.1 X-ışını kırınım (X-Ray Diffraction)

X ışını kırınımı, katalizör karakterizasyonunda en eski ve en sık uygulanan tekniklerden biridir. Kafes parametreleri aracılığıyla metal bazlı katalizörlerin içindeki kristalografik fazları tanımlamak ve kristal boyutunu elde etmek için kullanılır. Şekil 2.14 bir numunedeki X-ışını kırınımının şematik bir temsilini göstermektedir. Atomlar X-ışını saçtıklarında bunların yönü Bragg yasası ile verilir. Bragg yasası Denklem 2.31’de verilmiştir.

$$n \lambda = 2d \sin\theta \quad n = 1,2,3,\dots \quad (2.31)$$

Bu eşitlikte;

λ =X-ışınlarının dalga boyu

d=iki kafes düzlemi arasındaki mesafe

θ =gelen X-ışınları ile yüzey arasındaki açı

N=yansıma sırası denilen bir tamsayıdır.

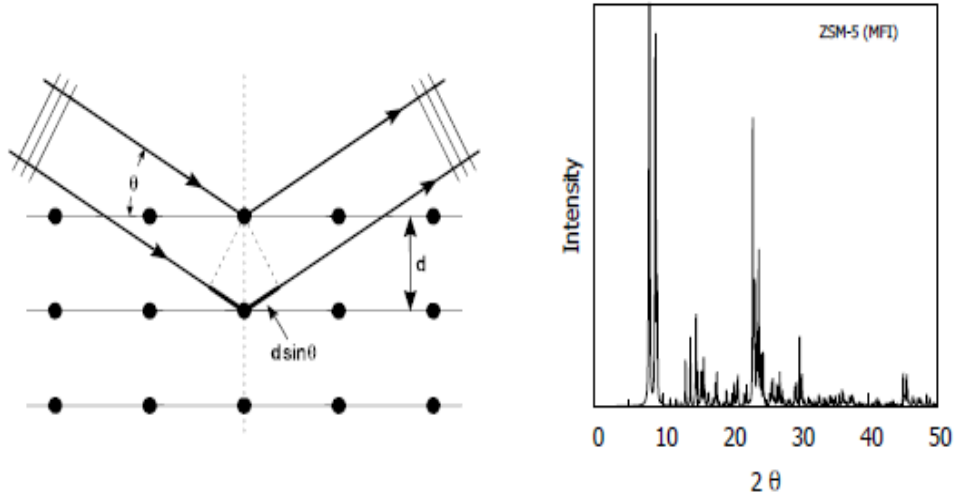
X-ışını kırınımı belirli bir sınırlamaya sahiptir. Kırınım pikleri, numune yeterli uzun menzil düzenine sahip olduğunda gözlemlenir. Çok küçük veya amorf partiküller tespit edilemez. X-ışını sınırlamasının avantajı olarak, şeklin kırınım zirvelerinin oranı, yansıtan düzlemlerin boyutları hakkında bilgi verir. İyi kristallerin kırılma çizgileri çok darken 100 nm’nin altındaki kristalit boyutları için çizgi genişlemesi meydana gelir.

Hesaplanan kafes aralıkları, belirli bir bileşiğe ait özelliklerdir ve parçacığın tanımlanmasında kullanılır. Bu karakterizasyon tekniği gözenekli malzemelerin gözenek yapısı hakkında bilgi vermektedir.

X ışını kırınımı yöntemi, katalizör deaktivasyonuna neden olan kristallerin parçacık boyutunu belirlemek için taze ve kullanılmış katalizör için de kullanılabilir (Arınan, 2010; Çelik, 2012; Bayat, 2013; Mielby, 2014; Chorkendorff and Niemansverdriet, 2017).

2.4.2 Brunauner-Emmett-Teller yüzey alanı ve mikro gözenek boyutu

Azot fiziksel adsorpsiyon yöntemi de denilmektedir. Gözenekli bir malzemenin yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı, azot fiziksel adsorpsiyon yöntemi ile belirlenir. Azot fiziksel adsorpsiyon analizinde, sıcaklık normal sıvılaşıma noktasına (azot için 77 K) indirilir ve relatif basınca göre adsorbe edilen azot miktarı ölçülür.



Şekil 2.14 : Solda: Bragg kırınımının geometrisi. Sağda: Kalsine edilmiş ZSM-5 zeolitinin X-ışını kırınım modeli (Mielby, 2014).

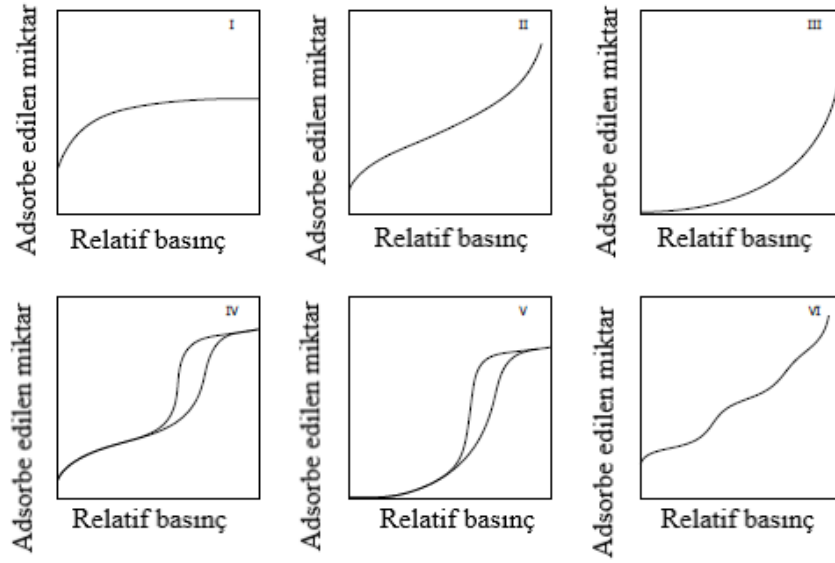
Bir gaz bir katı ile temas ettiğinde, gaz moleküllerinin bir kısmı katının yüzeyine tutunacaktır. Bu olay fiziksel adsorpsiyon veya fizisorpsiyon olarak bilinir. Fiziksel adsorpsiyon verileri genellikle sabit sıcaklıkta kısmi basınç aralığı boyunca adsorbe edilen gazın miktarını gösteren bir adsorpsiyon izoterminde sunulur. İzotermin şekli hem adsorbat hem de adsorbana bağlıdır, ancak her durumda adsorbe edilen gazların miktarı basınçla artar. Adsorpsiyon bir noktada tek tabakaya, sonunda çok tabakalı ve nihayet yoğunlaştırılmış bir faza eşdeğer olur. IUPAC sınıflandırmasına göre 6 çeşit farklı izoterm vardır. Bu izotermeler Şekil 2'5'te gösterilmiş ve aşağıda kısaca açıklanmıştır.

1. Tip I izoterm, bazen Langmuir izotermi olarak adlandırılır, çünkü asimptotik değer, Langmuir eşitliğinde tanımlandığı gibi bir tek tabaka ile ilgilidir.

$$\frac{v}{v_m} = \theta = \frac{\alpha P}{1 + \alpha P} \quad (2.32)$$

burada v adsorbe edilen gazın hacmidir, v_m tek tabakaya eşdeğer hacimdir. P gazın basıncıdır, θ yüzey kaplama kesridir ve α sıcaklığa bağlı bir sabittir. Tip I izotermi, zeolit veya aktif karbon gibi mikro gözenekli malzemeler için tipiktir

2. Tip II izoterm, gözeneksiz veya makro gözenekli malzemeler için tipiktir. İzotermin diz kısmı, adsorpsiyonun tek tabakaya eşdeğer olduğu ve çok tabakalı adsorpsiyonun gerçekleşmeye başladığı noktaya karşılık gelir.
3. Tip III izoterm, yaygın değildir, ancak adsorbat-adsorban etkileşimlerinin nispeten zayıf olduğu malzemeler için ortaya çıkabilir.

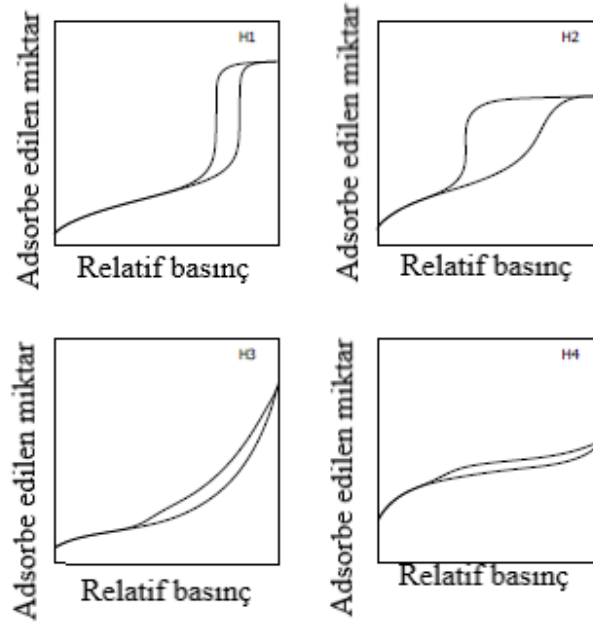


Şekil 2.15 : IUPAC sınıflandırmasına göre farklı izoterm tipleri (Mielby, 2014).

4. Tip IV izoterm, düşük P/P_0 değerlerinde tip II (veya tip I) izotermine benzer, ancak yüksek P/P_0 aralığında bir histerezis döngüsü sergiler. Histerezis döngüsü, mezogözenekli malzemelerde kılcal yoğunlaşma ile ilişkilidir. Tip IV izotermelere genellikle heterojen katalizde rastlanır.
5. Tip V izoterm yaygın değildir, ancak zayıf adsorban-adsorbat etkileşimleri olan bazı gözenekli malzemeler için oluşabilir.
6. Tip VI izotermi, gözeneksiz bir malzeme üzerinde adım adım çok katmanlı bir adsorpsiyon gösterir. Tip VI izotermi tipik olarak grafit üzerinde Ar'nun fiziksel adsorpsiyonundan elde edilir.

Yukarıda bahsedildiği gibi, tip IV izotermelerde gözlemlenen histerezis döngüsüne tipik olarak mezogözenekli malzemelerdeki kılcal yoğunlaşma neden olur. Histerezis döngüleri normalde dört farklı şekle ayrılır. Şekil 2.16'da histerezis döngülerinin türleri gösterilmiştir.

H1 halkaları tipik olarak dar bir gözenek boyutu dağılımına sahip gözenekli malzemelerle ilişkilendirilirken, H2 halkaları daha geniş bir mezogözenek dağılımına sahip amorf inorganik jeller için tipiktir. H3 halkaları tipik olarak yarık şeklinde gözeneklere sahip plaka benzeri parçacıkların agregalarında gözlenir ve H4 gözenekleri tipik olarak dar yarık benzeri gözeneklere sahip malzemelerde ve (tip I izotermi durumunda) hem mikro- hem de mezogözenekler içeren karmaşık malzemelerde gözlenir.



Şekil 2.16 : IUPAC sınıflandırmasına göre farklı histerezis döngüleri türleri (Mielby, 2014).

Histerisiz döngülerinin kapanma noktası genellikle adsorbanın gözenekliliğinden ziyade adsorbat tarafından belirlenir. Bu nedenle, tek başına desorpsiyon dalına dayalı hesaplamalar, gözenek boyutu dağılımında yapay bir dar zirveye yol açabilir.

Yüzey alanı, gözenek boyutu ve gözenek boyutu dağılımı gibi bilgiler oluşturulan izotermelerden elde edilir. Malzemenin yüzey alanı, izotermeler kullanılarak BET denklemi ile hesaplanır (Şener, 2006; Bayat, 2013). BET Denklemi 2.33 ile ifade edilir.

$$\frac{1}{(v(P/P_0)-1)} = \frac{c-1}{v_m c} \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{v_m c} \quad (2.33)$$

burada P ve P_0 sırasıyla denge ve doymuş basınçtır, v standart sıcaklık ve basınçta adsorbe edilen gazın hacmidir, v_m adsorbe edilen tek tabakaya eşdeğer hacimdir ve c BET sabitidir. Gözenek boyut dağılımları; Barrett-Joyner-Halenda (BJH) metodu ile belirlenir. BJH yöntemi genellikle orta ila büyük mezogözenekler için geçerlidir (Mielby, 2014).

2.4.3 Taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılım spektrometresi

Taramalı elektron mikroskobu, nesneleri çok ince bir ölçekte incelemek için yüksek enerjili elektron demeti kullanır. Bu şekilde yüzey üzerinde dar bir elektron ışını taramayı veya birincil ışının konumunun bir fonksiyonu olarak ikincil veya geri saçılmış elektronların verimini tespit etmeyi amaçlar. İkincil elektronlar çoğunlukla düşük enerjilere (yaklaşık 5-50 eV) sahiptir ve numunenin yüzey bölgesinden kaynaklanır. Geri saçılan elektronlar daha derinden gelir ve numunenin bileşimi hakkında bilgi taşır çünkü ağır elementler daha verimli

saçıcılarıdır ve görüntüde daha parlak görünürler. Özel SEM cihazları yaklaşık 5nm çözünürlüğe sahiptir. Katalizör morfolojisinin izlenmesinde etkilidirler (Şener, 2016; Chorkendorff and Niemansverdriet, 2017).

Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi, bor'dan daha büyük bir atom numarasına sahip olan tüm elementler için Taramalı Elektron Mikroskobu'nda görüntülenen temel materyal bileşimlerini tanımlar. SEM cihazına monte edilen enerji dağılım spektroskopu ile elektron ışınının numune üzerindeki etkisiyle üretilen X ışınlarının tespitine ve tanımlanmasına izin verilerek, kalitatif ve kantitatif analiz yapılır.

EDS analizini kullanmanın en önemli avantajı, partiküllerin, filmlerin ve bilinmeyen malzemelerin hızlı bir şekilde tanımlanmasını sağlayarak; çok hızlı temel görüntüler ve çizgi taramaları için mükemmel bir teknik olmasıdır (Güçbilmez, 2005).

2.4.4 Termal analiz

Termal analiz metodu, kontrol edilen bir atmosferde kontrollü bir sıcaklıktaki değişime maruz bırakılan maddede meydana gelen termal ve gravimetrik değişimin ölçülmesine dayanan bir tekniktir. Termal programlı deneyler sırasında katalizör numunesi farklı gazlı ortamlara maruz bırakılır ve numune sıcaklığı zamanla doğrusal olarak artırılır. Sistemin termal olaya tepkisi ölçülerek izlenir. Termogravimetrik analiz ile numune ağırlığı değişimi, diferansiyel termal analiz ile sabit ısıtmada sıcaklıktaki değişim ölçülür. Sıcaklık programlı tekniklerden olan TGA-DTA ile katı maddenin doğası belirlenir. Maddelerdeki ağırlık kaybının hangi sıcaklıkta olduğu ve yapılarında meydana gelen tepkimelerin hangi sıcaklık aralığında meydana geldiği, tepkimenin cinsi ve şiddetinin belirlenmesi, maddelerin termal davranışlarını gösterir (Kerkez, 2008; Hoşgün, 2018; Wachs, 2010; Çetinyokuş, 2014).

2.4.5 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi

Fourier kızıl ötesi spektroskopisinde analizler, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesi ile mikrodalga bölgesi arasında ve $4000-400\text{ cm}^{-1}$ dalga boyları arasında yer alan infrared bölgesinde yapılır. Kızılötesi dalga boyu bölgesindeki bir ışık ışını numuneye çarpar ve dalga boyu/frekansı taranır. İnfrared bölgesindeki enerji, molekül bağlarını bozamaz sadece moleküller arası bağların titreşim genliklerini arttırarak bileşikte bulunan bağları ve gerilmeleri tespit eder.

Katalizde kızılötesi spektroskopinin en yaygın uygulaması, adsorbe edilen türleri tanımlamak ve bu türlerin katalizör yüzeyinde kimyasal olarak emilme şeklini incelemektir.

Bazen adsorbe edilmiş moleküllerin kızılötesi spektrumları, bir katalizör üzerindeki adsorpsiyon bölgeleri hakkında değerli bilgiler verir (Kambur, 2010; Wachs, 2010; Chorkendorff and Niemansverdriet, 2017).

2. 5. Benzenden Fenol Üretimi

2.5.1 Çok adımlı Hock (Kümen) prosesi

Bu proses 3 aşamada gerçekleşmektedir. Bu proses ile Şekil 2.17’de gösterildiği gibi fenol ve aseton 1:1 mol oranında elde edilmektedir.

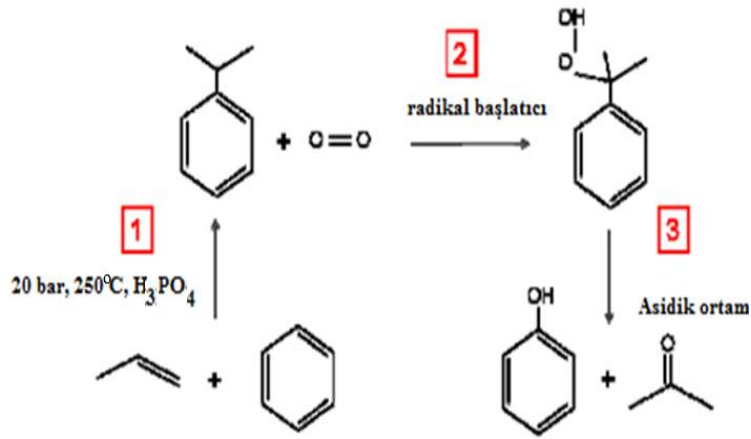
- Birinci aşama benzen ve propilen arasındaki reaksiyondan kümen oluşturulur. Bu adım, çoğu zaman fosforik asit varlığında, yüksek basınçta ve 250°C sıcaklıkta gerçekleştirilir.
- İkinci aşama kümenin radikal bir başlatıcı varlığında kümen hidroperokside oksidasyonu.
- Üçüncü ve son aşama olarak da kümen hidroperoksidin asidik bir ortamda fenol ve asetona ayrışması. Daha sonra distilasyon ile fenol geri kazanılabilir.

Fenol verimi yaklaşık %5 olan bu prosesin bazı dezavantajları vardır. Kompleks bir yapı oluşmasına ilaveten fenole olan talebin artması ile yan ürün asetonunda fazladan üretilmesi, çok uçucu ve yanıcı özellik gösteren kümen peroksitin oluşumu ve enerji tüketiminin oldukça fazla olması problemler yaratmaktadır. Bu dezavantajlar verimli ve daha uygun maliyetli bir süreç geliştirmek amacıyla araştırmacıları yeni fenol üretim yolları araştırmaya sürüklemiştir (Bortolotto, 2011). Böylece benzenin tek adımlı oksidasyonu ile yukarıda belirlenen dezavantajlar elimine edilecektir.

Benzenin fenole sıvı faz oksidasyonunda fenol elde etmek için anahtar bir adım, oksidasyon için bir C-H bağı kırabilen aktif oksijen türlerinin üretilmiş olması gerekmektedir. Ancak benzen molekülünün oldukça fazla kararlı olmasından ve C(sp²)-H bağının yüksek ayrılma enerjisi nedeniyle oldukça zor bir reaksiyondur (Almesfer ve diğ., 2016).

2.5.2 Benzenin fenole tek kademeli sıvı faz oksidasyon prosesi

Benzenin fenole tek adımlı sıvı faz reaksiyonu için ilk çalışmalar 1960’lı yıllarda Dixon ve Norman (Masumoto ve diğ., 2002) ferric-sülfat-H₂O₂ sistemi (Fenton reaktifleri) ile başlamış olup günümüzde de araştırmalar devam etmektedir



Şekil 2.17: Benzen ve propilenden fenol ve aseton üretimi için Hock prosesi diyagramı (Bortolotto, 2011).

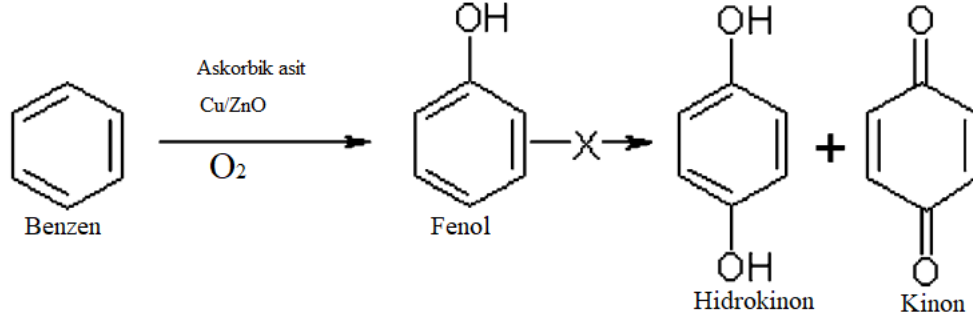
Araştırmalar yüksek benzen dönüşümünde yüksek fenol seçiciliği elde edilebilecek, yan ürünlerin minimum düzeyde olduğu ve reaksiyonda çözülmeyen katalizörler üzerine yoğunlaşmıştır. Reaksiyonun endüstride kullanımını engelleyen, geliştirilen katalizörlerin reaksiyonda çözünmesi ve benzenin kararlılığından dolayı yüksek verim elde edilememesidir. Aynı zamanda fenol seçiciliği ve benzen dönüşümünde umut vadeden N₂O (diazot monoksit) ve H₂O₂ (hidrojen peroksit) oksidantlarının yüksek fiyat ve düşük uygulanabilirliği pratik uygulamalarda sınır getirmektedir. Benzenin fenole sıvı faz oksidasyon reaksiyonunda meydana gelen reaksiyon Şekil 2.18’de gösterildiği gibi verilebilir.

Benzenin fenole tek adımlı sıvı faz reaksiyonu için önerilen bir reaksiyon mekanizması Şekil 2.19’da gösterilmiştir. Kitamura ve diğerlerinin (2004) önerdiği mekanizmaya göre oksijen ve L-askorbik asit varlığında H₂O₂ oluşumu ile fenol sentezlenmektedir. Öncelikle Cu²⁺ iyonları askorbik asit yardımıyla Cu¹⁺ iyonlarına indirgenir. Cu²⁺’nin Cu¹⁺’e indirgenmesi ile ortaya çıkan H⁺ iyonları ile oksijen reaksiyona girerek hidrojen peroksiti oluşturur. Oluşan hidrojen peroksitin ayrışması ile ·OH radikalleri oluşur. Benzen halkası ve ·OH radikalının reaksiyonu ile hidrosikloheksadienil radikali oluşturulur. En son olarak da çözeltiye geçen Cu²⁺ iyonları ile hidrosikloheksadienil radikali birleşmesinden fenol oluşur.

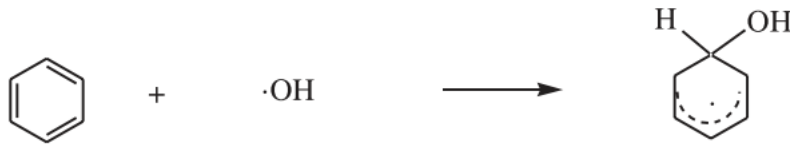
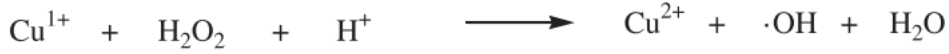
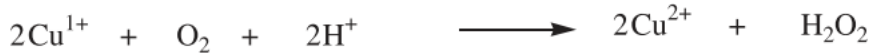
Çizelge 2.6’da son yıllarda oksijenin ve hidrojen peroksitin (H₂O₂) yükseltgen olarak kullanıldığı benzenin tek kademeli oksidasyon reaksiyonu için araştırılan çeşitli katalizörler ve performansları gösterilmiştir.

Çizelge 2.6 incelendiğinde benzenin fenole sıvı faz oksidasyon reaksiyonu için asetik asit, asetonitril, su, aseton gibi solventlerin, yükseltgen olarak oksijen ve hidrojen peroksitin

(H₂O₂) ve katalizör olarak Cu, V, Fe(III) esaslı destekli veya desteksiz katalizörlerin kullanıldığı görülmektedir.



Şekil 2.18: Cu/Zn oksit katalizörlü benzenin fenole tek kademeli oksidasyon reaksiyonunun genel gösterimi (Boz ve Altınçekiç, 2011).



Şekil 2.19: Benzenin oksidasyon reaksiyonu için öngörülen mekanizma (Kitamura ve diğ. 2004).

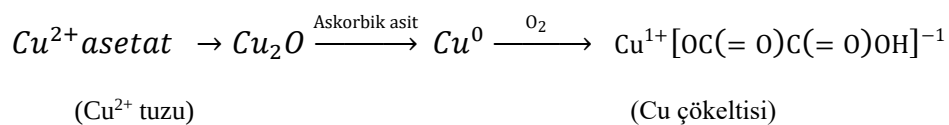
Bu katalizörler içinde en iyi performans gösterenler V destekli katalizörler ve Pd, Pt gibi değerli metalleri içeren katalizörlerdir. Ancak verimleri %10'un altında kalmıştır. Bununla birlikte reaksiyon sırasında katalizörlerin belirli miktarda liç oldukları ve bu liç oranının, kullanılan solvent türüne, solventin hacimce bileşimine kullanılan katalizörün

bileşimine ve katalizörün hazırlanma yöntemine, sıcaklığa, yükseltgen olarak kullanılan maddeye bağlı olarak değişiklik gösterdiği görülmektedir.

Araştırılan çeşitli katalizörlerden elde edilen önemli sonuçlar vardır. Örneğin; Okamura ve diğ. (1998) yüksek yüzey alanı ve termal stabiliteli olan mesopore silikatlar (MCM-41 ve Al içeren MCM-41) Cu ile desteklenmesi sağlanarak performansına bakmış ve Cu-MCM-41 katalizörünün SiO₂, TiO₂, MgO, NaZSM-5, NaY veya KL zeolitleri destekleri üzerinde hazırlanan Cu katalizörlerinden daha aktif olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca benzenin sıvı faz oksidasyonunda Cu-MCM-41 katalizörleriyle benzen oksidasyonunda H₂O₂'nin birikimini doğrulamışlardır.

Miyahara ve diğ. (2001) doğrudan fenol üretmek üzere benzenin sıvı faz katalitik oksidasyonunu sulu asetik asit çözücüsünde destekli Cu katalizörleri kullanarak ılıman reaksiyon koşulları altında denemiştir. Birlikte çöktürülerek hazırlanan CuO-Al₂O₃ katalizörü SiO₂, MCM-41 gibi destekler ile Cu emdirilerek hazırlanan katalizörlerle karşılaştırıldığında birlikte çöktürülerek hazırlanan CuO-Al₂O₃ katalizörü katalitik sıvı faz reaksiyonları için kaçınılmaz olan Cu liçini inhibe ettiğini belirlemişlerdir. Boz ve Altınçekiç (2011) benzenin fenole sıvı faz hidroksilasyon reaksiyonunu poliol yöntemi ile hazırlanan Cu/ZnO katalizörünü kullanarak sulu asetik asit çözeltisinde (20/80 v/v) 303 K'de 24 saatlik reaksiyon süresinde oksidant olarak moleküler oksijen ve indirgen olarak askorbik asit varlığında araştırmışlardır. Poliol yöntemiyle hazırlanan Cu(30)/ZnO(70) katalizörünün %100'e yakın seçicilik ve % 3.03 fenol verimi olmasına rağmen, bu sistemin büyük dezavantajının reaksiyon ortamında Cu/ZnO katalizörünün çözünmesi olduğunu belirtmişlerdir.

Takata ve diğ. (2005) bakır katalizörünün deaktivasyonunun nedenini açıklığa kavuşturmak için oksijen ve askorbik asit varlığında oluşan Cu çökeltisinin bileşimini araştırmışlardır. Cu çökeltisinin zamana bağlı oluşumu, Şekil 2.20'de gösterildiği gibi Cu oksalat-mono anyonu Cu¹⁺[OC(=O)C(=O)OH]⁻¹ yani [Cu(C₂HO₄)]molekül yapısına benzediğini ve oksalat analogunun önce bakır oksit (Cu₂O) ve daha sonra bakır metal (Cu⁰) yoluyla üretildiğini ortaya çıkarmışlardır. Bu çökeltinin oksijen ve askorbik asit yok iken oluşmadığını belirtmişlerdir.



Şekil 2.20: Oksalat kısmına sahip Cu çökeltisinin oluşum şeması (Takata ve diğ. (2005)).

Çizelge 2.6: Benzenin fenole tek adımlı sıvı faz reaksiyonu için bazı katalizörlere ait aktivite sonuçları.

No	Katalizör	Sıcaklık (°C)	Yükseltgen	Çözücü	Fenol verimi (%)	Cu Liçi %	Benzen Dönüşümü (%)	Fenol Seçici liği (%)	Referans
1	%2wt Cu/SiO ₂	30	O ₂	%20 Asetik asit	0.9	57.1			
2	%2 wt Cu/SiO ₂	30	O ₂	%80 Asetik asit	1.4	1.8			
3	%2 wt Cu/TiO ₂	30	O ₂	%20 Asetik asit	0.4	42.3			
4	%2 wt Cu/TiO ₂	30	O ₂	%80 Asetik asit	0.6	1.0			
5	%2 wt Cu/Al ₂ O ₃	30	O ₂	%20 Asetik asit	1.4	73.8			Kanzaki vd. 2004
6	%2 wt Cu/Al ₂ O ₃	30	O ₂	%80 Asetik asit	2.5	1.7			
7	%2wt Cu/ SiO ₂ -Al ₂ O ₃	30	O ₂	%20 Asetik asit	1	68.5			
8	%2 wt Cu/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	30	O ₂	%80 Asetik asit	2.1	2.3			
9	Cu/NaX	30	O ₂	%80 Asetik asit	2.0	6.5			
10	Cu/HX	30	O ₂	%80 Asetik asit	2.3	1.5			Kitamura vd. 2004
11	Cu/NaY	30	O ₂	%80 Asetik asit	2.2	0.5			
12	Cu/HY	30	O ₂	%80 Asetik asit	2.5	2.0			
13	%2wt Cu(30)/Zn(70)	30	O ₂	%80 Asetik asit	3.03				Boz ve Altınçekiç 2011
14	V/ SiO ₂	30	O ₂	%5.7 asetik asit	2.5	80			
15	V/ SiO ₂	30	O ₂	%80 asetik asit	6.6	59.3			Masumoto vd. 2002
16	V/ Al ₂ O ₃	30	O ₂	%80 asetik asit	8.2	37.6			
17	%1 wt Cu/SiO ₂ Emdirme	30	O ₂	%5.7 asetik asit	0.7	82			
18	%1 wt Cu/Al ₂ O ₃ Emdirme	30	O ₂	%5.7 asetik asit	0.9	90			
19	%1 wt Cu/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ Emdirme, Si/Al=43	30	O ₂	%5.7 asetik asit	1	-			
20	%1.1 wt Cu/MCM-41 Emdirme	30	O ₂	%5.7 asetik asit	0.9	94			
21	%1.0 wt HMCM-41 Emdirme, Si/Al=55	30	O ₂	%5.7 asetik asit	1	65			Miyahara vd. 2001
22	%1.0 wt HMCM-41 İyon değişimi, Si/Al=55	30	O ₂	%5.7 asetik asit	1.1	92			
23	%3 wt CuO-SiO ₂ Birlikte Çöktürme	30	O ₂	%5.7 asetik asit	0.1	8.5			
24	%3 wt CuO-Al ₂ O ₃ Birlikte Çöktürme	30	O ₂	%5.7 asetik asit	0.9	9.0			

Çizelge 2.6 (devam): Benzenin fenole tek adımlı sıvı faz reaksiyonu için bazı katalizörlere ait aktivite sonuçları.

25	%2 wt V/SiO ₂	30	O ₂	1 M asetik asit	2.5	80		
26	%2 wt V/TiO ₂ (anataz)	30	O ₂	1 M asetik asit	1.1			
27	%2 wt V/TiO ₂ (rutile)	30	O ₂	1 M asetik asit	0.4			
28	%2 wt V/Al ₂ O ₃	30	O ₂	1 M asetik asit	1.5			
29	%2 wt V/MgO	30	O ₂	1 M asetik asit	0.1			
30	%2 wt V/MCM-41	30	O ₂	1 M asetik asit	1.1			
31	%2 wt V/NaX Si/Al=2.4	30	O ₂	1 M asetik asit	0.6			İshida vd. 1999
32	%2 wt V/NaY Si/Al=2.8	30	O ₂	1 M asetik asit	0.5			
33	%2 wt V/KL Si/Al=3.4	30	O ₂	1 M asetik asit	1.4			
34	%2 wt Mordenite Si/Al=10	30	O ₂	1 M asetik asit	1.6			
35	%2 wt NaZSM-5 Si/Al=43	30	O ₂	1 M asetik asit	1.9			
36	V/Al ₂ O ₃	80	O ₂	%80 asetik asit	7.6	37.6		
37	V/Al ₂ O ₃	30	O ₂	%80 asetik asit	6.0	40.7		
38	Cs ₅ PMo ₁₀ V ₂	80	O ₂	%80 asetik asit	7.2	5.2		
40	Cs ₅ PMo ₁₀ V ₂	30	O ₂	%80 asetik asit	1.1	2.1		
41	CsPMo	80	O ₂	%80 asetik asit	0.8	-		Yamaguchi vd. 2005
42	CsPMoV	80	O ₂	%80 asetik asit	6.5	4.6		
43	CsPMoV ₂	80	O ₂	%80 asetik asit	7.2	5.2		
44	CsPMoV ₃	80	O ₂	%80 asetik asit	7.2	4.5		
45	CuCl ₂	50	O ₂	Su/asetonitril/benzen 4.5:4.5:1 mL	0.7			
46	FeCl ₃	50	O ₂	Su/asetonitril/benzen 4.5:4.5:1 mL	2.0			Battistel vd. 2003
47	CrCl ₃	50	O ₂	Su/asetonitril/benzen 4.5:4.5:1 mL	0.7			
48	VCl ₃	50	O ₂	Su/asetonitril/benzen 4.5:4.5:1 mL	2.6			
49	(C ₃ CNpy) ₂ Pd(OAc) ₂ ₂ HPMoV ₂	110	O ₂	Asetonitril:H ₂ O(2:4)	0			
50	(C ₃ CNpy) ₂ Pd(OAc) ₂ ₂ HPMoV ₂	110	O ₂	Aseton:H ₂ O (2:4)	2.3			Long vd. 2015
51	(C ₃ CNpy) ₂ Pd(OAc) ₂ ₂ HPMoV ₂	110	O ₂	Asetik asit:H ₂ O(2:4)	5.6			
52	Pd/SiO ₂	45	O ₂		6.2	7	88.2	
53	Fe ₃ O ₄ /CMK-3	60	H ₂ O ₂	Asetonitril		18	92	Arab vd. 2011
54	Titanyum Silikat (TS)	100	H ₂ O ₂	Aseton		4.2	41	
55	Titanyum Silikat (TS)	100	H ₂ O ₂	Asetonitril		4.6	43	Balducci vd. 2003
56	Titanyum Silikat (TS)	100	H ₂ O ₂	tert-bütanol		4.1	44	
57	Titanyum Silikat (TS)	100	H ₂ O ₂	sulfolane		7.8	83	
58	Aktif Karbon	50	H ₂ O ₂	Asetonitril	7.3		92	
59	Aktif Karbon	60	H ₂ O ₂	Asetonitril	10.9		86.7	Chen vd. 2011
60	Aktif Karbon	70	H ₂ O ₂	Asetonitril	15.2		83.6	

Çizelge 2.6 (devam): Benzenin fenole tek adımlı sıvı faz reaksiyonu için bazı katalizörlere ait aktivite sonuçları.

61	Cr/LUS-1, nanogözenekli silika	60	H ₂ O ₂	Asetik asit	6.2	29	21	
62	Cr/LUS-1 nanogözenekli silika	60	H ₂ O ₂	Aseton	5.8	6.8	85	Gholami vd. 2013
63	Cr/LUS-1 nanogözenekli silika	60	H ₂ O ₂	Asetonitril	6.6	7.5	88	
64	V ₂ O ₅	150	H ₂ O ₂	Asetik asit	2.5	2.8	91.0	Luo vd.
65	VOC ₂ O ₄	150	H ₂ O ₂	Asetik asit	3.5	3.8	94.0	2015
66	CuO	60	H ₂ O ₂	Asetonitril	8	78	10	Chou vd.
67	Cu ₂ O	60	H ₂ O ₂	Asetonitril	4	66	6	2001
68	Fe(III)/TiO ₂	30	H ₂ O ₂	Aseton	2.3	10.8	21.2	
69	Fe(III)/TiO ₂	30	H ₂ O ₂	Diklorometan	1.4	2.2	62	
70	Fe(III)/TiO ₂	30	H ₂ O ₂	2-Metilpropan-2-ol	0.7	1.5	47	Al Mesfer
71	Fe(III)/TiO ₂	30	H ₂ O ₂	n-Bütanol	0.2	1.5	10	2016
72	Fe(III)/TiO ₂	30	H ₂ O ₂	Asetonitril	1.3	1.3	97	
73	Fe(III)/TiO ₂	30	H ₂ O ₂	Piridin	0.7	0.8	92	
74	FeCu/TiO ₂	30	H ₂ O ₂	Asetonitril	6.34	8.5	75	
75	FeV/TiO ₂	30	H ₂ O ₂	Asetonitril	6.63	7.8	85	
76	FeCu/TiO ₂	30	H ₂ O ₂	Aseton	6.51	10.5	62	Tanarungsu n vd.2007
77	FeV/TiO ₂	30	H ₂ O ₂	Aseton	6.16	8.8	70	
78	FeCu/TiO ₂	30	H ₂ O ₂	Piridin	2.99	3.6	83	
79	FeV/TiO ₂	30	H ₂ O ₂	Piridin	2.28	2.4	95	
80	FeCu/TiO ₂	30	H ₂ O ₂	Su	0.45	0.5	90	

Arab ve diğ. (2011) tarafından emdirme metoduyla Fe₃O₄/CMK-3 katalizörü hazırlanmış ve hazırlanan katalizörler H₂O₂ ile benzenin fenole direk hidroksilasyonunda kullanılmıştır. Katalizörün yüksek aktivitesi, CMK-3 yüzeyi üzerinde Fe₃O₄ oluşumundan kaynaklanır ve fenol için yüksek seçicilik, CMK-3 tarafından fazla hidroksil radikallerinin tüketimine bağlanır. Hazırlanan katalizörün katalitik performansında sıcaklık, reaksiyon süresi, H₂O₂'nin hacmi, katalizör miktarının etkisi araştırılmış ve optimum şartlar altında %18 benzen dönüşümü ile %92 fenol seçiciliği elde edilmiştir. Katalizörün stabilitesi dördüncü kullanımında aktif olduğu ve taze katalizörün aktivitesinden %80 azaldığı belirlenmiştir.

Yapılan araştırmalar sonucu oksidant tipi benzenin oksidasyonu için önemli role sahiptir. Oksidant olarak sıvı faz reaksiyonlarında O₂ ve H₂O₂ kullanılarak tartışılmıştır. H₂O₂ oksidasyon sonuçları oldukça umut verici olmasına rağmen yüksek maliyeti pratik uygulamalarda sınırlar getirmektedir (Al Mesfer ve diğ, 2016). Zhang ve diğ. (1999) ekonomik avantajından dolayı moleküler O₂'yi oksidant olarak tercih ettiklerini belirtmişlerdir. Moleküler O₂ kullanılarak yüksek fenol seçiciliği elde edilmesine rağmen fenol verimi istenmeyen düşük benzen dönüşümünden dolayı %2'den düşük seviyede olduğunu belirtmişlerdir.

Literatürde solvent türünün de seçimliliği ve dönüşümü değiştirdiği gözlemlenmiştir. Stockmann ve diğ. (2001) amorf mikrogözenekli karışık oksitler üzerinde gerçekleştirdikleri

reaksiyonda solvent olarak metilasetoasetat, etilasetoasetat, diaseton alkol, 2 propanol, dimetil glikol, dietilen glikol dimetil eter, propilen glikol ve asetonitril kullanmışlar, seçicilik ve dönüşümün en yüksek setonitrilde olduğunu tespit etmişlerdir. Bunun nedenini hidrojen peroksitle sadece yan reaksiyona katılmayıp aynı zamanda reaktif bir ara madde oluşturduğu ve bunun fenol oluşumundan sorumlu aktif bir oksidan olduğunu ileri sürmüşlerdir. Tanarungsun ve diğ. (2007) solventlerin benzen fazının içinde H_2O_2 'nin çözülmesine yardımcı olarak kütle aktarım direncini azaltmak için kullanıldığını söylemişlerdir. $Fe(III)/TiO_2$ katalizörünün katalitik performansı üzerinde aseton, diklormetan, asetonitril, piridin, ter- bütıl alkol, 1- bütıl alkol, etil alkol solventlerinin etkisini incelemişlerdir. %97 fenol seçiciliğ asetonitrilde bulunmuştur. Widiarti ve diğ. (2012) %1 Cu/TS-1 katalizörü üzerinde metanol, asetonitril ve %70 asetik asit kullanarak yaptıkları çalışmada %70'lik asetik asit kullanıldığında oluşan fenolün en yüksek istenmeyen yan ürünlerin minumum olduğunu belirlenmiştir. Böylece istenmeyen ürünlerin minumum düzeyde oluşmasında solvent etkisinin önemi belirlenmiştir.

Benzenin fenole tek adımlı sıvı faz reaksiyonunu etkileyen parametreler

Literatür araştırmaları sonucunda benzenin sıvı oksidasyon reaksiyonunu etkileyen parametreler aşağıda verilmiştir:

- **Solvent türü:** Reaksiyonun içerdiği solvent türü fenoldeki verim ve seçiciliği büyük oranda etkilemektedir (Zhang, 2005; Tanarungsun,2007; Gholami, 2013).
- **Yükseltgeyici (oksidant) türü:** Yükseltgeyici olarak O_2 , H_2O_2 ve N_2O kullanılmaktadır. Benzenden fenol üretiminde N_2O , H_2O_2 yükseltgen olarak kullanıldığında benzen dönüşümü ve fenol verimi için umut vadeden sonuçlar elde edilmesine rağmen pahalı olmaları kullanımlarına sınırlar getirmektedir (Ertl ve diğ, 2008; Khirsariya, 2018).
- **Sıcaklık:** Reaksiyon sıcaklıkları genelde 30-60 °C arasında değişirken, O_2 'nin oksidant olarak kullanıldığı reaksiyonlarda artan sıcaklığın fenol verimini azalttığı gözlemlenmektedir. H_2O_2 oksidant olarak kullanıldığı reaksiyonlarda ise 60-70 °C yüksek sıcaklıklarda H_2O_2 'nin parçalanması meydana geldiği için daha yüksek sıcaklıklarda fenol verimi düşüş göstermektedir.
- **Katalizör miktarı:** Kullanılan katalizör miktarına bağlı olarak fenol verimi, fenol seçiciliği ve benzen dönüşümü farklılık göstermektedir.

2. 6 Tepkime Kinetiği

Kimyasal kinetik, kimyasal bir türün başka bir kimyasal türe dönüştürülme hızı ve mekanizmasının incelenmesidir. Hız, birim zamanda üretilen bir ürünün veya tüketilen reaktifin mol cinsinden kütesidir. Mekanizma, genel sonuçlar için gözlemlenen reaksiyonu üreten bireysel olayların sırasıdır.

Katalitik bir reaksiyonun kinetik parametreleri ile ilgili bilgiler aşağıda sıralanan nedenlerden dolayı pratik öneme sahiptir:

1. Tepkimeye girenlere ve ürünlere göre tepkime sırası bilgisi, tepkime mekanizmasını incelemek için bir ön koşuldur. Kesin bir reaksiyon mekanizması, katalizörün bilimsel bir temelde optimize edilmesini sağlar.
2. Katalizör parçacıklarının boyutu ve şekli dahil olmak üzere reaktörün tasarımı, doğrudan reaktanların reaksiyon sırasına ve termodinamik koşullara bağlıdır.
3. Sıcaklığın reaksiyon hızı üzerindeki etkisi, toplam katalitik işlemin en yavaş adımının hangisi olduğu konusunda yardımcı göstergeler verebilir (Hagen, 2006).

Temel olarak kinetik çalışmalar;

- Çeşitli basınç, sıcaklık ve bileşim koşullarında zamana karşı verilerin elde edilmesi;
- Uygun hız ifadelerinin türetilmesi ve seçimi;
- Doğrusal olmayan en küçük kareler yöntemiyle hız ifadesinde bilinmeyen parametrelerin belirlenmesinden oluşur.

Teorik olarak birçok hız ifadesi mevcut olmasına rağmen pratik olarak tamamen ampirik olan ve yalnızca oluşturuldukları koşullar aralığında geçerli olan hız yasası iyi bilinmektedir (Ertl ve diğ, 1999).

Belli bir sıcaklık, basınç ve konsantrasyona sahip kesikli bir reaktör için bağımsız değişken zamandır ve hızın matematiksel olarak ifadesi Denklem 2.34'teki gibidir;

$$r = \frac{1}{V} \frac{dN}{dt} = \frac{\text{mol}}{\text{hacim} \cdot \text{zaman}} \quad (2.34)$$

Burada

V = reaksiyon karışımının hacmi

N = ürün türlerinin mol sayısıdır.

Bir reaksiyonun hızı, reaktan ve ürünün konsantrasyonundaki değişiklikle ölçülür. Gaz reaksiyonlarında hacim değişiklikleri de meydana gelebilir. Konsantrasyon değişiklikleri, reaksiyonların yanında hacimdeki bir değişiklikten de kaynaklanır. Hacim değişiminin etkisi $N=C*V$ ile yazılarak belirlenebilir. Böylece Denklem 2.34 aşağıdaki gibi olacaktır.

$$r = \frac{1}{V} \frac{dN(C*V)}{dt} \quad (2.35)$$

Eğer reaksiyon karışımında hacim veya yoğunluk sabit ise, Denklem 2.35 aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$r = \frac{dC}{dt} \quad (2.36)$$

Kesikli sistemlerde reaksiyonun kinetiğinin belirlenmesi için derişim-zaman ölçümleri alınarak bütün veriler toplanır. Toplanan verilerin analizinde ise birçok metot kullanılmaktadır. Bu yöntemler diferansiyel yöntem, integral yöntem, yarı ömür yöntemi, başlangıç hızı yöntemi, doğrusal ve doğrusal olmayan regresyon (en küçük kareler) analizi yöntemleridir. Bu yöntemlerden diferansiyel yöntem ve integral yöntem kesikli sistemlerin analizinde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

Bu tez kapsamındaki deneysel çalışmalar üç aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşama bakır ve çinko içeren cevherin liçi, ikinci aşama elde edilen liç çözeltisinden birlikte çöktürme yöntemiyle Cu/Zn oksit katalizörünün sentezi ve karakterizasyonu, son aşama olarak yarı kesikli bir ortamda Cu/Zn oksit katalizörünün benzenin fenole tek kademeli sıvı faz oksidasyon reaksiyonunda fenol verimine etkisinin belirlenmesidir.

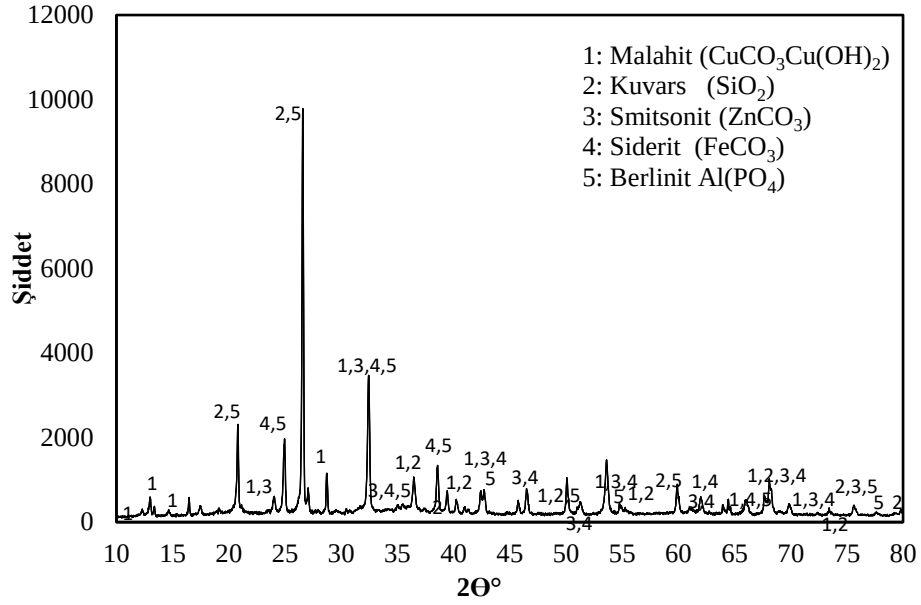
Bu bölümde, tez çalışmasının tüm aşamalarında kullanılan materyaller ve uygulanan metotlar açıklanmıştır.

3.1 Cevher Numunesinin Kimyasal Analizi

Malahit numunesi ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$) Tunceli ilinden alınmıştır. Cevher çeneli kırıcı ile kırıldıktan sonra, öğütüldü ve ortalama $335 \cdot 10^{-6}$ m (-40+60 mesh), $214 \cdot 10^{-6}$ m (-60+80 mesh), $163 \cdot 10^{-6}$ m (-80+100 mesh) ve $137 \cdot 10^{-6}$ m (-100+120 mesh) boyutlarında olacak şekilde sınıflandırıldı. Malahit numunesinin kimyasal analizi X-Işınları Floresans Spektrometresi (XRF) ile yapısal analizi ise Rigaku RadB-DMax-II marka X-Ray-Işınları Difraktometresi (XRD) ile yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar sırasıyla Çizelge 3.1 ve Şekil 3.1’de gösterilmiştir. XRD spektrumunda görüldüğü gibi cevher, malahit ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$) mineralinin yanında, kuvars (SiO_2), smitsonit (ZnCO_3), siderit (FeCO_3) ve berlinit Al(PO_4) minerallerini içermektedir.

Çizelge 3.1: Malahit cevherinin kimyasal analiz sonuçları.

Bileşen	SiO_2	ZnO	CuO	Fe_2O_3	Al_2O_3	Kızdırma Kaybı	Diğer Oksitler (Pb, Mn, Ca, Mg)
Değeri, %	40.37	24.42	9.61	7.27	4.51	10.5	3.32



Şekil 3.1: Malahit cevherinin XRD spektrumu.

3.2 Malzemeler

3.2.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Liç deneylerinde cevherin çözünmesini sağlamak amacıyla amonyak (NH_3 , %25, Isolab) ve amonyum nitrat (NH_4NO_3 , >99 Sigma Aldrich), liç işlemi sonucunda çözeltiye geçen bakır, çinko ve demir iyonlarının miktarını belirlemek için etilen diamin tetraasetik asidin sodyum tuzu (EDTA TitriplexIII, %100 Merck), EDTA çözeltisini ayarlamak için kalsiyum karbonat (CaCO_3 , %99 Merck), kompleksometrik titrasyon metoduyla bakır ve çinko tayininde dönüm noktasını tespit etmek amacıyla 4-(2-pyridylazo) resorcinol monosodyum tuzu mono hydrate (PAR indikatörü, Sigma Aldrich), kompleksometrik titrasyon metoduyla çinko tayini için potasyum siyanür (KCN, Merck), formaldehit (CH_2O , Merck), Aseton ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, Merck), liç çözeltisinde Fe (III) iyonlarının dönüm noktasını tespit etmek amacıyla 5-sülfosalisilik asit ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, %100, Merck), liç çözeltilerinin pH ayarlamaları için hidroklorik asit, (HCl , %37, Merck), nitrik asit, (HNO_3 , %65, Merck), çöktürülen katalizörün sentezi için sodyum karbonat (Na_2CO_3 , ≥ 99.5 , Isolab) kullanıldı.

Benzenin fenole tek kademeli sıvı faz oksidasyon deneyleri için; HPLC standardı olarak benzen (C_6H_6 , >99.7%, Isolab), fenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, Daejung), hidrokinon ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$, HPC), benzokinon ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$, HPC), katekol ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, TCI), reaksiyonda indirgeyici ve

yükseltgeyici olarak sırayla L(+)-askorbik asit ($C_6H_8O_6$, >99% Roth) ve oksijen (O_2 , $\geq 99,99$, Linde), reaksiyonda çözücü olarak asetonitril (C_2H_3N , Carlo Erba) kullanıldı.

3.2.2 Kullanılan cihazlar

Liç deneylerinde ceketli cam reaktör (1L, Çalışkan Lab.), reaktör içeriğini homojen bir şekilde karıştırmak için mekanik karıştırıcı (Heidolph, RZR 2021), reaksiyon sırasında sıcaklığı sabit tutmak amacıyla sabit sıcaklık sirkülatörü (Polyscience), pH metre (Hanna 211), katı ve sıvı karışımların ayrılması için santrifüj (Nuve FN220), katı ve sıvı karışımların ayrılması için vakum pompası (Dervac), kalsinasyon işlemi için tüp fırın (Protherm), kurutma işlemleri için etüv (Nüve, FN120), ultra saf su cihazı (Millipore), benzenin fenole tek kademeli sıvı faz oksidasyon reaksiyonu deneylerinde cam reaktör (100 mL, Çalışkan Lab.), reaksiyon meydana gelirken sıcaklığı sabit tutmak amacıyla sabit sıcaklık sirkülatörü (Polyscience), reaksiyon karışımının homojen bir şekilde karışması için manyetik karıştırıcı (Wisestir), maddelerin tartımı için hassas terazi (Shimadzu AU X320), ürün ve reaktif analizini belirlemek için HPLC cihazı enjeksiyon ve pompa ünitesi (Shimadzu, Japonya), HPLC cihazı kolon ünitesi (Shimadzu, Japonya), HPLC cihazı dedektör ünitesi (Shimadzu, Japonya) cihazları kullanıldı.

3.3 Yöntem

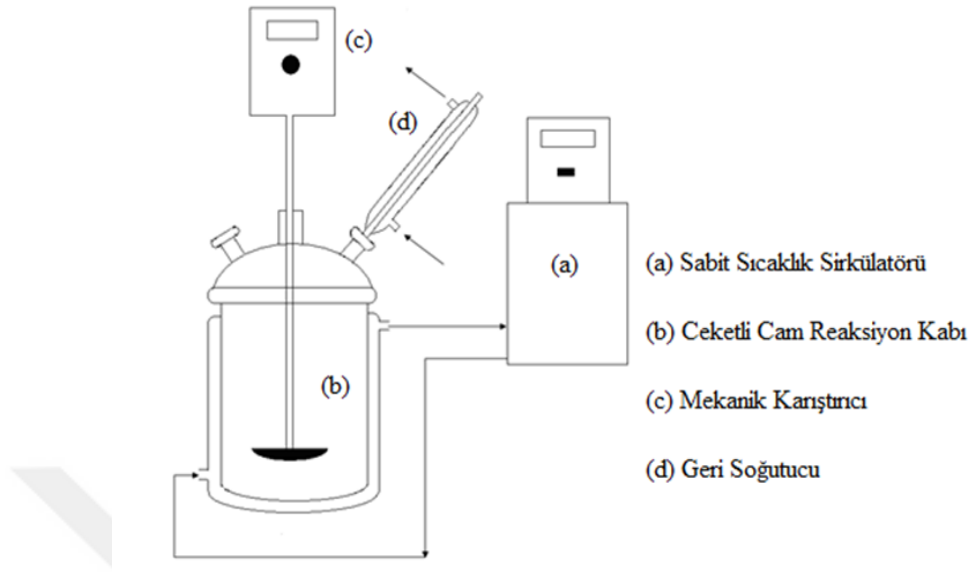
Çalışma 3 aşamalı deneysel kısımdan oluşmaktadır.

- İlk aşama, bakır ve çinko içeren malahit cevherinin NH_3/NH_4NO_3 çözeltilerinde liçi ile bakır ve çinkonun çözeltilmeye alınmasıdır.
- İkinci aşama, çözeltilmeye alınan Cu^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarının birlikte çöktürülerek Cu/Zn öncül katalizörünün sentezlenmesidir.
- Son aşama ise hazırlanan Cu/Zn oksit katalizörünün benzenin fenole tek kademeli sıvı faz oksidasyon reaksiyonunda kullanımıdır.

3.4 Liç Deney Sistemi ve Deneysel Yöntem

Deneylerde kullanılan liç reaksiyon düzeneği Şekil 3.2’de gösterilmiştir. Liç işlemi 1 L hacme sahip üç boyunlu ceketli bir reaktörde yapıldı. Reaktör içeriğinin homojen olarak karıştırılması için mekanik bir karıştırıcı, reaksiyon sıcaklığının sabit kalması için dijital

kontrollü sabit sıcaklık sirkülatörü, yüksek sıcaklıklarda buharlaşmanın engellenmesi için geri soğutucu ve pH ölçümü için pH metre kullanıldı.



Şekil 3.2: Liç işleminin yapıldığı reaksiyon düzeneği (Tanaydın, 2018).

Derişimi bilinen $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$ tampon çözeltisinin 500 mL'si reaktöre eklendikten sonra çözelti sıcaklığı sirkülatörlü su banyosuyla istenen sıcaklığa getirildi, belirlenen tane boyutuna sahip cevher örneği çözeltiye ilave edildi. Reaktördeki çözelti ile katının daha iyi bir temasını sağlamak amacıyla belirli hızda karıştırma işlemi yapıldı ve cevherdeki bakır ve çinkonun çözelti ortamına transferi sağlandı. Reaksiyon başladıktan sonra belirli zaman aralıklarında belirli hacimlerde numuneler alınarak santrifüj edildi ve malahit cevherinden çözeltiye geçmiş olan bakır, çinko ve demir metal miktarları kompleksometrik yöntemle aşağıda verildiği gibi tespit edildi (Gülensoy, 2003; Tanaydın, 2018).

EDTA çözeltisinin hazırlanması

Liç işlemi yapıldıktan sonra çözeltiye geçen Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarının miktarları kompleksometrik yöntemle EDTA kullanılarak belirlendi. 0.01 M EDTA'nın hazırlanabilmesi için EDTA etüvde 80 °C'de 2 saat kurutuldu. Oda sıcaklığına soğuyan EDTA'dan 3.7224 g tartılarak saf su ile çözünmesi sağlandı ve hacmi 1 L'ye tamamlandı. Primer standart madde olarak CaCO_3 çözeltisi kullanılarak hazırlanan EDTA çözeltisi ayarlandı. CaCO_3 'tan 1 g tartılarak 250 mL'lik behere alındı ve üzerine 5 mL 6 M HCl çözeltisi ilave edilerek ısıtıldı. Çözünme işlemi sağlandıktan sonra hacim 1 L'ye tamamlandı. Denklem 3.1 kullanılarak elde edilen CaCO_3 çözeltisinin gerçek molaritesi hesaplandı (Gülensoy, 2003).

$$M_{CaCO_3} = \frac{T_{CaCO_3} \cdot 1000}{M_A V_{CaCO_3}} \quad (3.1)$$

M_{CaCO_3} = CaCO₃ çözeltisinin derişimi, M

T_{CaCO_3} = CaCO₃ kütlesi, g

M_A = CaCO₃ mol kütlesi, g/mol

V_{CaCO_3} = CaCO₃ çözeltisinin hacmi, mL

Hazırlanan CaCO₃ çözeltisinden bir miktar alınarak (5 mL) üzerine puffer tablet indikatörü ilave edildi ve çözeltinin pH'ı amonyak ile 10 olacak şekilde ayarlandı (pH ölçümleri HANNA 211 pH-Ion metre ile yapıldı). Hazırlanan EDTA çözeltisi ile renk kırmızıdan yeşile dönüncye kadar titre edildi ve Denklem 3.2 kullanılarak EDTA çözeltisinin gerçek derişimi hesaplandı (Gülensoy, 2003).

$$M_{CaCO_3} \cdot V_{CaCO_3} = M_{EDTA} \cdot V_{EDTA} \quad (3.2)$$

M_{EDTA} = EDTA çözeltisinin gerçek derişimi, M

V_{EDTA} = Harcanan EDTA çözeltisinin hacmi, mL

Çözeltide bakır ve çinkonun toplam miktarının tayini

Liç çözeltisinden 5 mL örnek alınıp santrifüj edildikten sonra süpernatant alınıp üzerine 30 mL saf su ilave edildi ve PAR indikatörü eklenerek renk kırmızıdan limon sarısına dönüncye kadar ayarlanmış EDTA ile titre edildi (başlangıçta çözelti pH'ı 9.80 olduğu için pH ayarlaması yapılmadı). EDTA çözeltisinin (0.01 M) 1 mL'si 0.6354 mg Cu²⁺ ve 0.6540 mg Zn²⁺ iyonuna karşılık gelmektedir. Titrasyonda kullanılan ayarlı EDTA (0.00969 M EDTA ve buna karşılık gelen Cu²⁺ ve Zn²⁺ çözeltisinin miktarları 0.6156 Cu²⁺ ve 0.6331 mg Zn²⁺ çözeltisinin hacmine karşılık gelen bakır ve çinkonun toplam miktarı belirlendi.

Çözeltide çinko tayini

Liç çözeltisinden 5 mL örnek alınıp santrifüj edildikten sonra süpernatant alınıp üzerine 30 mL saf su eklendive katı potasyum siyanür spatül ucuyla ilave edildi sonra da formaldehit/aseton (25/75 mL) karışımından 2 damla ilave edilerek PAR indikatörü eklendi. Karışımın rengi açık kırmızıdan limon sarısına dönüncye kadar ayarlı EDTA çözeltisi (0.01 M) ile titre edildi (başlangıç çözelti pH'ı 9.80 olduğu için pH ayarlaması yapılmadı). EDTA çözeltisinin 1 mL'si 0.6540 mg Zn²⁺ iyonuna karşılık gelmektedir. Titrasyonda kullanılan ayarlı EDTA (0.00969 M) çözeltisinin hacmine karşılık gelen çinkonun miktarı belirlendi.

Çözeltilerde demir tayini

Liç çözeltisinden 90 mL örnek alınıp santrifüj edildikten sonra süpernatant alınıp üzerine 30 mL saf su eklendi ve hidroklorik asit çözeltisi ile çözeltinin pH'ı 2.5 olarak ayarlandı. Hassas tayin yapabilmek için numunedeki demir miktarının en az 20 mg olması gerekir (Gülensoy, 2003). Bu sebeple yüksek miktarda numune alındı. Daha sonra 5-sülfosalisilik asit indikatörü ilave edilip ve karışımın rengi kırmızıdan sarıya dönünceye kadar ayarlı EDTA çözeltisi (0.01 M) ile titre edildi. EDTA çözeltisinin 1 mL'si 0.5584 mg Fe³⁺ iyonuna karşılık gelmektedir. Titrasyonda kullanılan ayarlı EDTA (0.00969 M) çözeltisinin hacmine karşılık gelen demirin miktarı belirlendi.

5-sülfosalisilikasit: Liç çözeltisinde Fe³⁺ iyonlarının tayin edilmesinde kullanılan bir indikatördür. 5-sülfosalisilik asidin sudaki % 5'lik çözeltisi kullanıldı (Gülensoy, 2003).

Çözeltiye geçen bakır miktarı Denklem 3.3'e, çinko miktarı Denklem 3.4'e ve demir miktarı Denklem 3.5'e göre hesaplandı. Bu eşitliklerde gösterilen V_{EDTA} titrasyon işleminde harcanan EDTA çözeltisinin hacmini (mL), m_{Cu}²⁺ tespit edilen bakır miktarını (mg), m_{Zn}²⁺ tespit edilen çinko miktarını (mg) ve m_{Fe}³⁺ tespit edilen demir miktarını (mg) göstermektedir.

$$m_{Cu}^{2+} = \left(\frac{\text{Liç çözeltisinin toplam hacmi (mL)}}{\text{Alınan numune hacmi (mL)}} \right) * 0.6156 * V_{EDTA} \quad (3.3)$$

$$m_{Zn}^{2+} = \left(\frac{\text{Liç çözeltisinin toplam hacmi (mL)}}{\text{Alınan numune hacmi (mL)}} \right) * 0.6331 * V_{EDTA} \quad (3.4)$$

$$m_{Fe}^{3+} = \left(\frac{\text{Liç çözeltisinin toplam hacmi (mL)}}{\text{Alınan numune hacmi (mL)}} \right) * 0.541 * V_{EDTA} \quad (3.5)$$

Liç çözeltisine geçen bakır, çinko ve demir yüzdeleri sırasıyla Denklem 3.6, 3.7 ve 3.8 kullanılarak hesaplandı.

$$\% \text{ Çözünen Cu} = \frac{\text{Çözeltiye geçmiş olan bakır kütlesi}}{\text{Cevherdeki bakır kütlesi}} * 100 \quad (3.6)$$

$$\% \text{ Çözünen Zn} = \frac{\text{Çözeltiye geçmiş olan çinko kütlesi}}{\text{Cevherdeki çinko kütlesi}} * 100 \quad (3.7)$$

$$\% \text{ Çözünen Fe} = \frac{\text{Çözeltiye geçmiş olan demir kütlesi}}{\text{Cevherdeki demir kütlesi}} * 100 \quad (3.8)$$

Liç prosesinin kinetiğini belirlemek amacıyla NH₃/NH₄NO₃ derişimi, katı tanecik boyutu,

kariştırma hızı, katı/sıvı oranı ve reaksiyon sıcaklığı değişken parametreler olarak seçildi ve bu parametrelerin malahit cevherinin çözünme hızına etkileri incelendi. Bu parametrelerin değerleri izelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2: Liç deneylerinde seçilen değişken parametre değerleri.

Parametre	Değişken Parametre Değerleri			
NH ₃ / NH ₄ NO ₃ derişimi, M	0.1/0.0288	0.38/0.110*	0.5/0.144	1/0.288
Katı tane boyutu*10 ⁶ , m	335	214*	163	137
Katı/sıvı oranı, g mL ⁻¹	0.004	0.01*	0.014	0.018
Kariştırma hızı, rpm	300	400	500*	600
Reaksiyon sıcaklığı, °C	35	40*	45	50

*Diğer parametreler incelenirken sabit tutulan değerler.

3.5 Deneysel Tasarım ve İstatistiksel Analiz

Deneysel alışmada NH₃ ve NH₄NO₃’tan hazırlanmış olan tampon çözelti liç reaktifi olarak kullanıldı. Esas liç deneylerine başlanmadan önce liç reaksiyonunu etkileyen katı/sıvı oranı, tane boyutu, reaksiyon sıcaklığı ve kariştırma hızı gibi parametrelerin değerleri deneysel olarak belirlendi. Çizelge 3.3’te gösterildiği gibi bağımsız parametre olarak pH ve NH₃ derişimi seçildi ve bu iki bağımsız parametrenin değerine uygun NH₄NO₃ derişimi ise Denklem 3.9 kullanılarak hesaplandı (NH₃ 40 °C için K_b=1.86x10⁻⁵) (Bates ve Pinching, 1949).

$$pOH = pK_b - \log \frac{[NH_3]}{[NH_4NO_3]} \quad (3.9)$$

Çizelge 3.3: Merkezi kompozit tasarımıda kullanılan bağımsız parametreler ve düzeyleri.

Bağımsız parametreler	Kod	-α	-1	0	1	+α
pH	A	8.67	9	9.80	10.60	10.93
NH ₃ derişimi, M	B	0.38	1.0	2.5	4.0	4.62

pH ve NH₃ derişimi bağımsız değişkenlerinin yanıt değişkenleri olan (%Cu ve %Zn) üzerine olan etkileri incelendi. Literatürde (Boz ve Altınçekiç, 2011) reaksiyonlarda kullanılan bakır/çinko (~ 70/30) oksit katalizörünün oranına yakın olmak amacıyla bakır iyonlarının mümkün olan en yüksek çinko iyonlarının ise mümkün olan en düşük değerde liç çözeltisinde bulunmasını sağlamak için NH₃ derişimi ve pH değerinin optimum değerleri

cevap yüzey yöntemi desirability fonksiyonu yardımıyla belirlendi. Cevaplar (yanıtlar) ile bağımsız değişkenler arasındaki ilişkinin belirlenebilmesi için ikinci dereceden cevap fonksiyonuna yaklaşılmaya çalışıldı.

Deney tasarımı iki faktörlü tam faktöriyel merkezi kompozit tasarımı (MKT) uygulandı. Regresyon ve varyans analizleri (ANOVA), istatistiksel analizler ve yanıt yüzey grafikleri ve optimizasyon Design Expert [Version (11) Statease Inc.] yazılımı ile yapıldı.

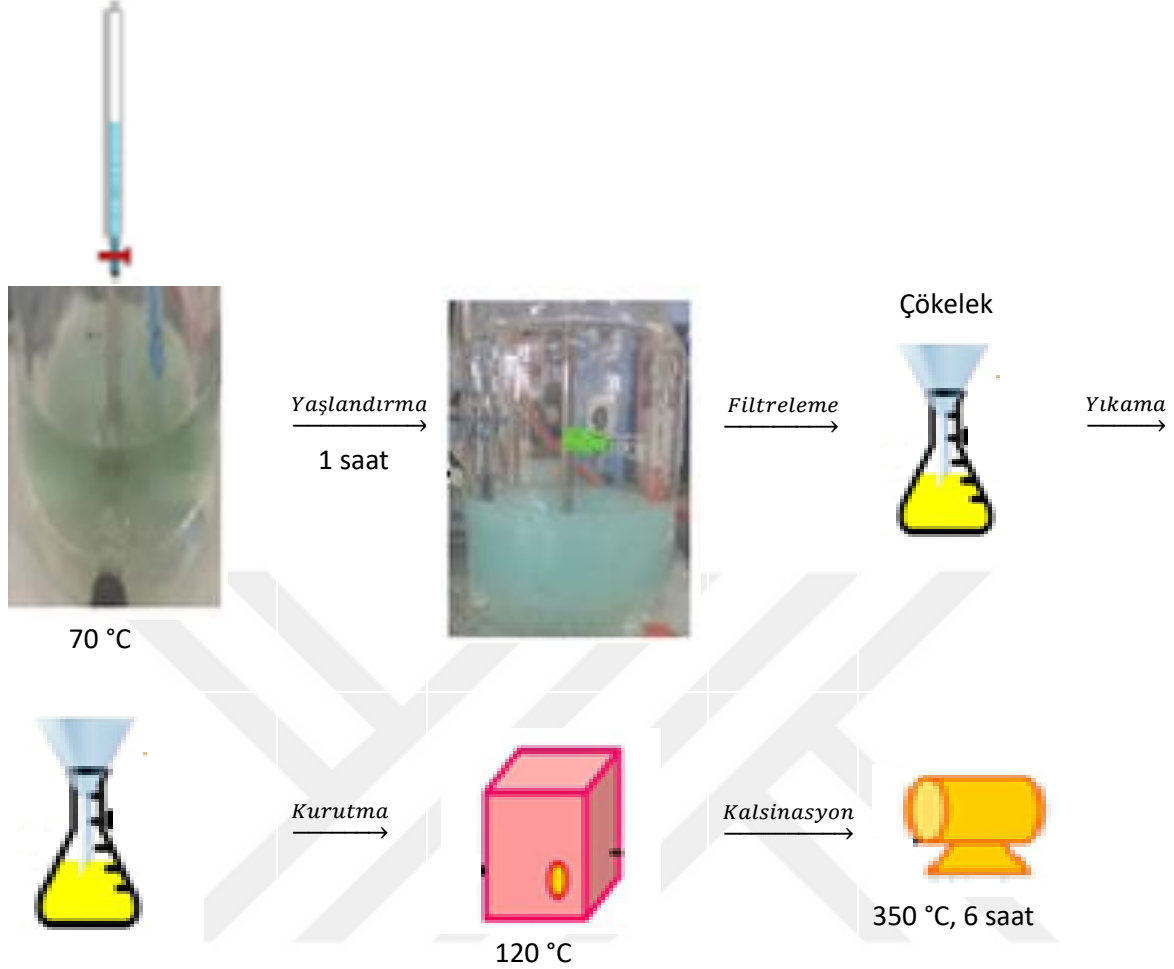
3.6 Katalizör Sentezi Deney Sistemi ve Deneysel Yöntem

Birlikte çöktürülerek hazırlanan katalizörler Okamoto ve diğ. (1983) belirlediği birlikte çöktürme metodu modifiye edilerek hazırlandı.

Birlikte çöktürme yöntemi 5 önemli aşamayı içermektedir. Bunlar; sentez çözeltisinin hazırlanması, yaşlandırma, yıkama, kurutma ve kalsinasyondur.

Çöktürme işlemi liç reaksiyonlarının yapıldığı deney düzeneği kullanılarak gerçekleştirildi. Liç çözeltisindeki mevcut NH_3 , çözeltinin $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ısıtılması suretiyle uzaklaştırıldı. NH_3 uzaklaştırılmasından sonra stok liç çözeltisinin 250 mL'lik kısmı reaktöre eklendikten sonra çözelti sıcaklığı $70\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye getirildi. Bu çözelti üzerine Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarını çöktürmek için stokiometrik oranın (1:1) %30 fazlası kadar Na_2CO_3 çözeltisinin 250 mL' si 80 dk süresince bir büret yardımı ile damla damla eklendi ve 250 rpm karıştırma hızı uygulanarak reaksiyon başlatıldı. Na_2CO_3 çözeltisi eklendikten sonra 60 dk süre ile belirtilen karıştırma hızında yaşlandırma işlemi gerçekleştirildi. Yaşlandırma süresince çözelti pH'ı 6 civarında tutuldu. 60 dk yaşlandırma süresi sonunda çözeltinin oda sıcaklığına soğuması için bekletildi. Daha sonra reaktördeki katı ile sıvı, vakumlu filtrasyon işlemiyle birbirinden ayrıldı. Oluşan katı çökelek 2 L saf su ($25\text{ }^\circ\text{C}$) ile yıkandıktan sonra $120\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki etüvde 24 saat boyunca kurutuldu. Kurutulan ve karbonat formunda olan çökelek $350\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 6 saat süresince bir tüp fırında kalsinasyon işlemine tabi tutularak oksit formuna dönüştürüldü. Bütün katalizörler birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlandı. Birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerin deneysel prosedürü Şekil 3.3'te gösterilmiştir. Hazırlanan katalizörler benzenin fenole tek kademeli sıvı faz oksidasyon reaksiyonunda kullanıldı.

0.0624 M Na₂CO₃



Şekil 3.3: Birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerin deneysel prosedürü.

3.7 Katalizör Karakterizasyon Teknikleri

Katalizörlerin fiziksel ve kimyasal yapısını anlamak için çeşitli teknikler kullanılır. Bu tez çalışması kapsamında X-ışını kırınım (XRD), Brunauner-Emmet-Teller (BET) yüzey alanı ve mikrogözenek boyutu ölçümleri, taramalı elektron mikroskobu-enerji dağılım spektroskopisi (SEM-EDX), termogravimetrik analiz (TGA-DTA) ve Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FTIR) kullanılmıştır.

3.7.1 XRD analizi

Katalizörün kristal yapısının tayinlerinin belirlenmesi için İBTAM'da (İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi) bulunan Rigaku RadB-DMax-II marka XRD cihazı kullanılmıştır. 1.54050 Å dalga boyuna sahip Cu/K_α ışını altında, 2θ 10-70° arasında çekim yapılmıştır. Bu analiz ile katalizörün kristal yapısı belirlendi.

3.7.2 BET yüzey alanı ve mikrogözenek boyutu analizi

Katalizörün BET yüzey alanı ve mikrogözenek boyutu ölçümleri Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma (DAYTAM) Merkezinde Micromeritics 3Flex marka yüzey alanı ölçüm cihazı ile yapılmıştır. Adsorbat olarak -196 °C normal kaynama noktasına sahip olan N₂ gazı kullanılmıştır. Analizlerden önce 120 °C’de 6 saat süre ile degase işlemi yapılmıştır. Azot adsorpsiyon ve desorpsiyon izoterm ve gözenek boyut dağılım grafikleri çizildi.

3.7.3 SEM-EDS analizi

Sentezlenen katalizörlerin yüzey morfolojilerinin belirlenmesi için İBTAM’da bulunan LEO-EVO 40 marka ve modele sahip Taramalı Elektron Mikroskobu cihazı kullanıldı. EDS (Enerji Dağılım Spektrofotometresi) analizi ise Bruker-125 eV marka EDS cihazı ile yapıldı.

3.7.4 TGA-DTA analizi

Katalizör sentezinde kurutma aşamasından sonra katalizörlerin sıcaklıkla yapılarındaki etkilenmeyi tespit etmek amacıyla yapılan analizler Munzur Üniversitesi Kimya Mühendisliği Laboratuvarında bulunan Shimadzu marka DTG-60 serisi termogravimetri cihazı ile yapılmıştır. Analizlerde platin bir krozeyle belirli bir miktar numune tartılarak 10 °C/dk’lık sıcaklık artışıyla 100 mL/dk N₂ akışı altında 35-900 °C’ye çıkarılarak numunelerdeki ağırlık değişimi ve diğer davranışlar kaydedildi.

3.7.5 FTIR analizi

Sentezlenen katalizörlerin moleküllerindeki yapısal bağların tanımlanması için Munzur Üniversitesi Analitik Kimya Laboratuvarında bulunan JASKO 6700 marka FTIR cihazı kullanılmıştır.

3.8 Katalitik Aktivite Deneyleri ve Deneysel Yöntem

Benzenin fenole tek kademeli sıvı faz oksidasyon reaksiyonu deneyleri, 100 mL hacimli, üç boyunlu ceketli cam reaktörde yürütüldü. Reaktör içeriğinin homojen bir şekilde karıştırılması için manyetik balık kullanıldı. Reaksiyon süresince sıcaklığın sabit tutulması amacıyla sabit sıcaklık sirkülatörü ve buharlaşmayı engellemek için geri soğutucu kullanıldı.

Deneylerde reaktöre asetonitrilde hazırlanan belirlenen derişimde benzen çözeltisinin 25 mL’si eklendikten sonra çözelti sıcaklığı sirkülatörlü su banyosuyla istenen sıcaklığa

getirildi, oksijen gazı (1 atm) kabarcık oluşturacak şekilde sürekli beslendi, belirlenen miktarda indirgeyici ajan olarak L-askorbik asit ve katalizör ilavesiyle reaksiyon başlatıldı. Reaksiyon başlatılmasından sonra belirli zaman aralıklarında 0.3 mL numuneler alındı, asetonitrille 1 mL'ye seyreltilerek santrifüj edildi. Süpernatant kısmı 0.45 µm hidrofilik (PTFE) enjeksiyon filtrelerden geçirilerek viallere bırakıldı. Elde edilen ürünler HPLC cihazı ile analiz edildi.

Aktivite deneylerinde Çizelge 3.4'te verilen askorbik asit miktarı, karıştırma hızı, reaksiyon süresi, katalizör miktarı, reaktan derişimi ve reaksiyon sıcaklığı deneysel parametre olarak seçildi ve bu parametrelerin reaksiyon verimine etkileri belirlendi. Bu parametrelerin değerleri Çizelge 3.4'te verilmiştir.

Çizelge 3.4: Katalitik aktivite deneylerinde seçilen değişkenler ve değerleri.

Parametre	Seçilen Değişkenler ve Değerleri				
Askorbik asit miktarı, mmol	0	2.84	3.97*	5.11	6.25
Karıştırma hızı, rpm	200	300	400*	500	600
Süre, saat	6	12	24*	36	48
Katalizör miktarı, g	0	0.2	0.4*	0.6	0.8
Reaksiyon sıcaklığı, °C	20	30	40*	50	
Benzen derişimi, M	0.0027*	0.0135	0.135	0.68	1.35

*Diğer parametrelerin incelendiği deneylerde sabit tutulan değerler.

Yarı kesikli sistemde yapılan deneyler sonucunda reaksiyon şartları belirlendikten sonra benzenin tek kademeli oksidasyon reaksiyonunun kinetik deneyleri yapıldı. Kinetik deneylerde oksidasyon reaksiyon hızına reaktant derişiminin ve sıcaklığın etkilerinin incelenmesi amacıyla zamana karşı fenole dönüşüm değerleri hesaplandı. Sıcaklığın görünür hız sabiti ile değişiminden reaksiyonun aktivasyon enerjisi belirlendi. Çizelge 3.5'te kinetik deneylerde seçilen parametreler ve değerleri gösterilmiştir.

Çizelge 3.5: Kinetik deneyler için kullanılan değişkenler ve değerleri.

Parametre	Seçilen Değişkenler ve Değerleri			
Benzen derişimi, M	0.0027*	0.0135	0.135	0.68
Sıcaklık, °C	20	30	40*	50

*Diğer parametrelerin incelendiği deneylerde sabit tutulan değerler.

Çalışmada hem İnönü Üniversitesi hem de Munzur Üniversitesindeki HPLC cihazları kullanıldı. Munzur Üniversitesindeki Shimadzu marka HPLC cihazı SPD-M10AVP DAD

dedektörü, DGU-20 A5 Promience degazörü, LC-20 AT Promience pompa, SIL-10AXL otomatik örnekleyici ve CTO-10AS VP kolon fırınından oluşmaktadır. Şekil 3.4'te gösterilen HPLC cihazı İnönü Üniversitesi Kimya Mühendisliği laboratuvarında başlangıç analiz deneyleri için kullanılmıştır.



Şekil 3.4: Çalışmada kullanılan HPLC cihazının görüntüsü (Tosun, 2016).

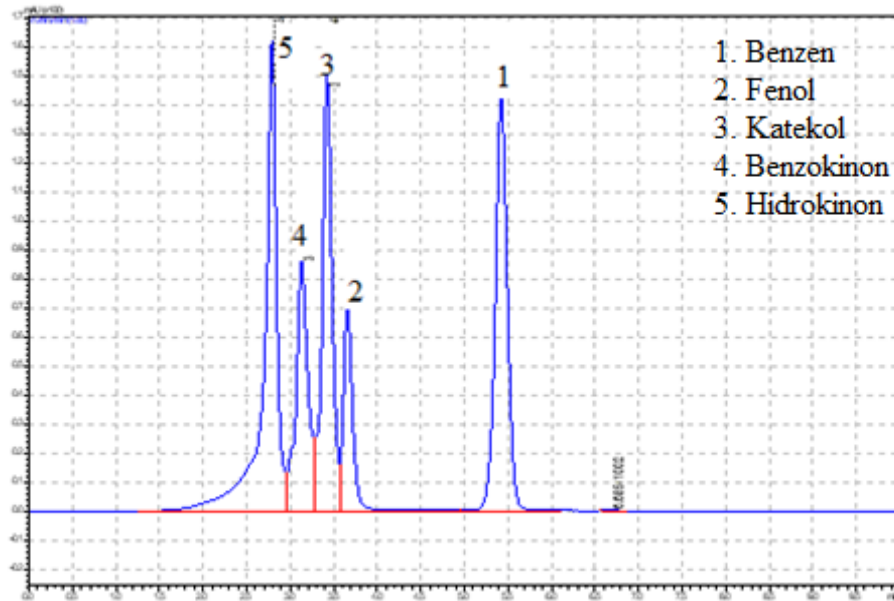
Kantitatif analiz için Molinari ve diğ. (2006) tarafından geliştirilen yöntem modifiye edilerek kullanılmıştır. HPLC ile kantitatif tayinleri gerçekleştirebilmek ve kalibrasyon doğrularını elde etmek için asetonitril içinde farklı derişimlerde benzen, fenol, katekol, benzokinon ve hidrokinon stok çözeltileri ayrı ayrı hazırlandı. Fenol için 17 farklı konsantrasyonda (500, 400, 250, 100, 50, 25, 10, 8, 5, 1, 0.8, 0.4, 0.3, 0.2, 0.1, 0.08, 0.04 mg L⁻¹) benzen için 17 farklı konsantrasyonda (105000, 90000, 75000, 50000, 20000, 15000, 10000, 4000, 2000, 500, 400, 300, 200, 100, 75, 25, 10 mg L⁻¹) olacak şekilde asetonitril ile seyreltmeler yapıldı ve 272 nm'de analizler gerçekleştirildi. Mobil faz olarak asetonitril: su (60:40 v/v) karışımı kullanıldı. Maddelerin HPLC ile kantitatif analizlerinde kullanılan kromatografik koşullar Çizelge 3.6'da verilmiştir. Çizelge 3.6'da gösterilen kromatografik koşullarda belirlenen maddeler Şekil 3.5'te gösterilmiştir.

Analitik yöntemin belirli konsantrasyon aralığında, analizi yapılan maddenin konsantrasyonu ile deney sonuçlarının doğrudan orantılı olması sağlanarak doğrusal olması sağlanmalıdır (Polat, 2020). Yöntemin doğrusallığı belirli konsantrasyon aralığında, analizi

yapılan maddeyi değişik konsantrasyonlarda içeren örneklerin elde edilen pik alanları ile doğru orantılı olması ile değerlendirildi.

Çizelge 3.6: Maddelerin HPLC ile kantitatif tayininde kullanılan kromatografik koşullar.

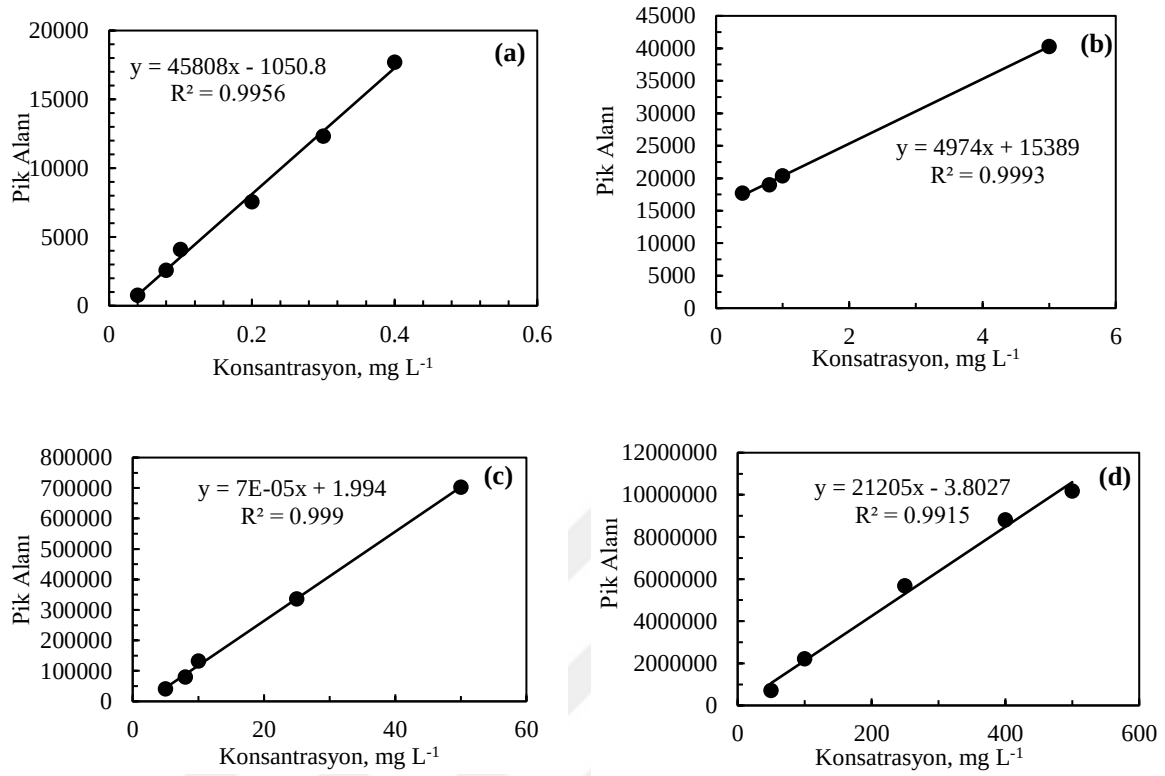
HPLC Koşulları	
Mobil Faz	Asetonitril: Su (60:40 v/v)
Enjeksiyon hacmi	20 μ L
Akış hızı	1 mL dk ⁻¹
Dedektör	DAD dedektör
Dalga boyu	272 nm
Kolon	Nucleosil 100-5 C18 (250mmx4.6mmx5 μ m) (Macherey Nagel, Almanya)
Sıcaklık	30 $^{\circ}$ C $\pm$ 1 $^{\circ}$ C
Kolon basıncı	81 bar



şekil 3.5: Reaksiyon karışımını oluşturan bileşenlerin HPLC kromatogramı.

Bu nedenle analitik yöntemin çalışılan konsantrasyon aralığında doğrusal bir ilişki gösterip göstermediğinin değerlendirilmesi amacıyla 4 farklı derişim aralığında şekil 3.6’da analiz sonrası elde edilen fenol pik alanlarının ortalaması alınarak çözeltilerin konsantrasyonuna (x-ekseni) karşı elde edilen pik alanları (y-ekseni) kullanılarak kalibrasyon doğrusu çizilip, doğru denklemleri hesaplandı ve regresyon katsayıları (R^2)

belirlendi. Fenol çözeltilerinin konsantrasyon aralıkları ile pik alanı ortalama değerleri Çizelge 3.7-Çizelge 3.10’da verilmiştir.



Şekil 3.6: (a) 0.04-0.4 mg L⁻¹ (b) 0.4-5 mg L⁻¹ (c) 5-50 mg L⁻¹ (d)50-500 mg L⁻¹ konsantrasyon aralığındaki fenol çözeltilerine ait kalibrasyon eğrileri.

Şekil 3.7’de analiz sonrası elde edilen benzen pik alanlarının ortalaması alınarak çözeltilerin konsantrasyonuna karşı elde edilen pik alanları kullanılarak kalibrasyon eğrileri çizilip, doğru denklemleri hesaplandı ve regresyon katsayıları (R^2) belirlendi. Benzen çözeltilerinin konsantrasyon aralıkları ile pik alanı ortalama değerleri Çizelge 3.11 ile Çizelge 3.14 arasında verilmiştir.

3.9 Katalizörün Kararlılığının İncelenmesi

Benzenin fenole tek kademeli oksidasyon reaksiyonunda kullanılan Cu/Zn oksit katalizörlerinin kararlılık testleri; askorbik asit derişimi 3.97 mmol, 0.0027 M 25 mL benzen, 0.4 g Cu/Zn oksit katalizörü, 40 °C sıcaklık, 400 rpm ve 24 saat olarak belirlenen şartlarda incelendi. Reaksiyon süresinin sonunda katalizör santrifüj edilerek, 25 mL asetonitril içerisinde 2 saat karıştırılarak yıkandı. Daha sonra 110 °C sıcaklıktaki etüvde 24 saat kurutuldu, 6 saat boyunca 350 °C’de oksijen akımı (1 L dk⁻¹)altında kalsine edilerek tekrar kullanılmak üzere hazırlandı. Katalizörlerin toplamda 4 defa kullanılmasıyla ve kullanımdan

sonra yapılan yıkama, kurutma ve kalsinasyon işlemleri tekrarlandı. Kullanım sayısına bağlı olarak kullanılmış katalizörlerin varlığında aktiviteleri belirlendi.

Çizelge 3.7: 0.04-0.4 mg L⁻¹ konsantrasyon aralığındaki fenol çözeltilerinin pik alanı ortalama değerleri.

Konsantrasyon, mg L ⁻¹	Pik alanı
0.04	759
0.08	2582
0.1	4082
0.2	7558
0.3	12324
0.4	17695

Çizelge 3.8: 0.4-5 mg L⁻¹ konsantrasyon aralığındaki fenol çözeltilerinin pik alanı ortalama değerleri.

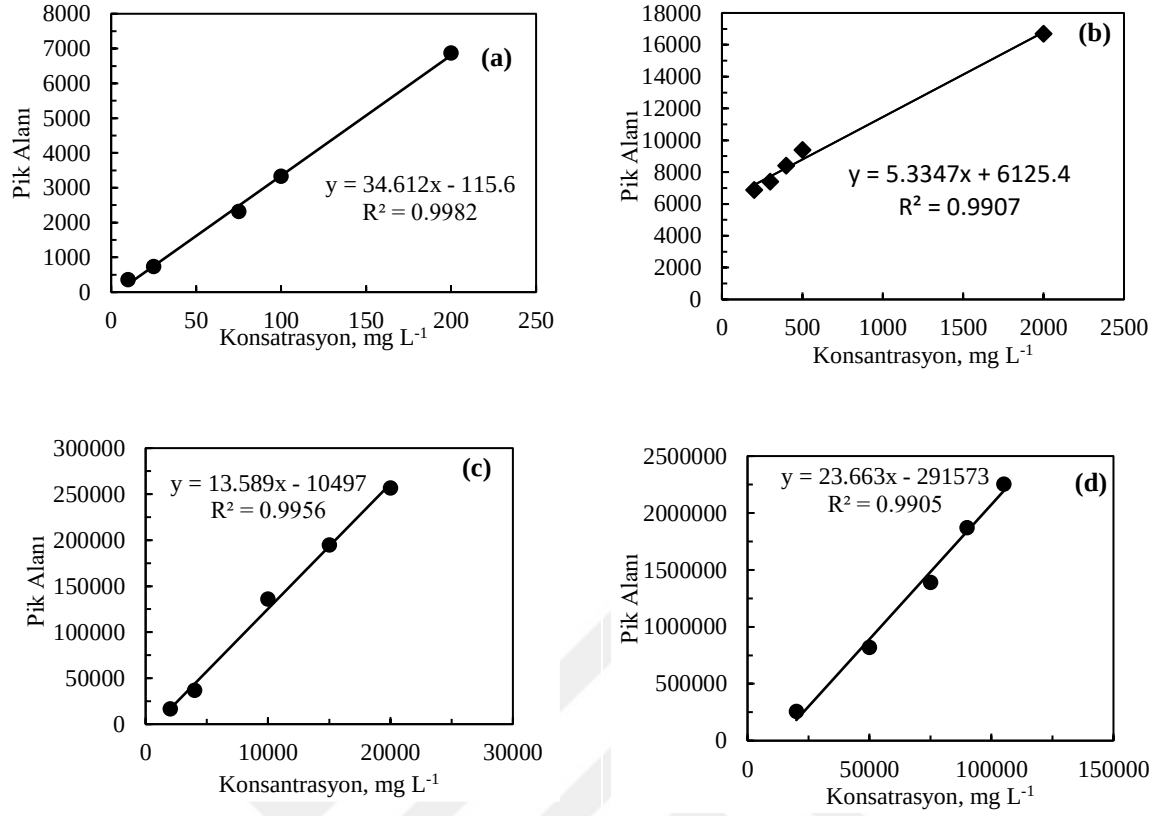
Konsantrasyon, mg L ⁻¹	Pik alanı
0.4	17695
0.8	19001
1	20385
5	40288

Çizelge 3.9: 5-50 mg L⁻¹ konsantrasyon aralığındaki fenol çözeltilerinin pik alanı ortalama değerleri.

Konsantrasyon, mg L ⁻¹	Pik alanı
5	40288
8	79608
10	132088
25	335326
50	702854

Çizelge 3.10: 50-500 mg L⁻¹ konsantrasyon aralığındaki fenol çözeltilerinin pik alanı ortalama değerleri.

Konsantrasyon, mg L ⁻¹	Pik alanı
50	702854
100	2209488
250	5670657
400	8810989
500	10172668



Şekil 3.7: (a) 10-200 mg L⁻¹ (b) 200-2000 mg L⁻¹ (c) 2000-20000 mg L⁻¹ (d) 20000-105000 mg L⁻¹ konsantrasyon aralığındaki benzen çözeltilerine ait kalibrasyon eğrileri.

Çizelge 3.11: 10-200 mg L⁻¹ konsantrasyon aralığındaki benzen çözeltilerinin pik alanı ortalama değerleri.

Konsantrasyon, mg L ⁻¹	Pik alanı
10	360
25	736
75	2316
100	3329
200	6872

Çizelge 3.12: 200-2000 mg L⁻¹ konsantrasyon aralığındaki benzen çözeltilerinin pik alanı ortalama değerleri.

Konsantrasyon, mg L ⁻¹	Pik alanı
200	6872
300	7402
400	8401
500	9393
2000	16697

Çizelge 3.13: 2000-20000 mg L⁻¹ konsantrasyon aralığındaki benzen çözeltilerinin pik alanı ortalama değerleri.

Konsantrasyon, mg L ⁻¹	Pik alanı
2000	16697
4000	36893
10000	135900
15000	194562
20000	256506

Çizelge 3.14: 20000-105000 mg L⁻¹ konsantrasyon aralığındaki benzen çözeltilerinin pik alanı ortalama değerleri.

Konsantrasyon, mg L ⁻¹	Pik alanı
20000	256506
50000	817877
75000	1389661
90000	1871216
105000	2252217

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Çalışmanın bu bölümünde bakır ve çinko liç deneyleri ve kinetik çalışmalarının sonuçları ve değerlendirmeleri, liç deneyleri sonucunda elde edilen sulu çözeltiden çöktürme yöntemiyle Cu/Zn oksit katalizörünün sentez ve karakterizasyon sonuçları, son olarak Cu/Zn oksit katalizörünün benzenin fenole tek kademeli sıvı faz reaksiyonunda kullanılarak reaksiyon verimine etkisi ve kinetik çalışma sonuçları verilmiştir.

4.1 Liç Deneyleri

Çalışmada kullanılan cevher numunesi Şekil 3.1'deki XRD spektrumuna göre $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (malahit), ZnCO_3 (smitsonit), FeCO_3 (siderit), SiO_2 (kuvars) ve AlPO_4 (berlinit) içermektedir. Liç için zayıf bir baz olan amonyak ve hafif asidik bir tuz olarak bilinen amonyum nitrattan oluşan $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$ tamponu sulu ortamda çözündüğünde iyonlarına ayrışır. Bazik karakterli malahit cevheri ise sulu ortamda hidronyum (H_3O^+) iyonu ile reaksiyona girmesiyle çözünür. Amonyak ve amonyumun sulu ortamda ayrışma reaksiyonları aşağıdaki gibi yazılabilir.



Oluşan NH_4^+ iyonu Denklem 4.2'de gösterilmiş olan hidroliz reaksiyonu ile H_3O^+ iyonunun oluşmasını sağlar.

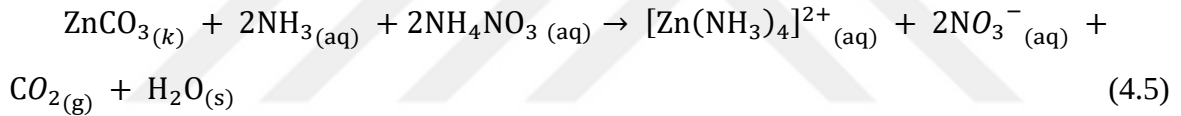
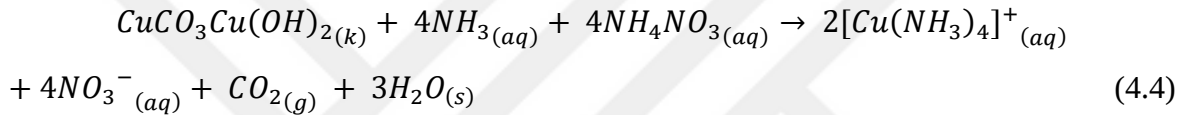


Bununla birlikte tampon bir çözelti oluşturmak amacıyla kullanılan NH_4NO_3 tuzu sulu ortamda Denklem 4.3'teki gibi iyonlaşır.



Denklem 4.3'te görülen NH_4^+ iyonu da su ile hidroliz reaksiyonu verir ve Denklem 4.2'deki reaksiyona göre yine NH_3 ve H_3O^+ oluşturur. Çözelti ortamında bulunan NH_3 ve NH_4^+ iyonu liç işleminde önemli bir rol oynarlar. NH_4^+ iyonunun hidrolizi sonucu oluşan H_3O^+ iyonları da cevherin çözünmesinde görev alırken, NH_3 çözelti ortamına geçen Cu^{2+} ve Zn^{2+} ile çözünürlüğü yüksek olan kararlı tetramin komplekslerinin oluşmasını sağlar. Oluşan bu kompleks iyonlar çözeltinin pH değeri yüksek olmasına rağmen bir çökelek oluşturmadan çözelti ortamında çözünür halde bulunurlar. Böylece Denklem 4.2'de görülen NH_3 ve H_3O^+ harcandıkça eşitliğin sol tarafındaki NH_4^+ iyonu H_2O ile reaksiyon vererek NH_3 ve H_3O^+ oluşturur. Böylece NH_4^+ iyonunun esas kaynağı olan Denklem 4.1'deki reaksiyon da NH_4^+

oluşturmak için sağa doğru ilerleyecektir. Ancak Denklem 4.1'deki reaksiyon sağa doğru ilerledikçe çözelti ortamında OH⁻ iyonu miktarında bir artış söz konusu olabilir. OH⁻ iyonu miktarında meydana gelebilecek bu artış neticesinde çözelti ortamında bulunan Cu²⁺ ve Zn²⁺ iyonları bakır hidroksit ve çinko hidroksit türlerini oluşturarak çökebilirler. Fakat oluşabilecek bakır hidroksit ve çinko hidroksit türleri ortamdaki aşırı NH₃ ile reaksiyon vererek yine tetramin komplekslerini oluştururlar. Bununla birlikte oluşan H₃O⁺ ortamdaki OH⁻ ile nötrleşme reaksiyonu vererek H₂O da oluşabilir. Dolayısıyla çözelti ortamının pH değeri fazla değişmeden hemen hemen sabit kalmış olur. Netice olarak çinko içeren malahit cevheri NH₃ ve NH₄NO₃ içeren sulu çözeltiye ilave edildiği zaman Denklem 4.4 ve 4.5'te gösterilmiş olan toplam reaksiyonlara göre çözünme işlemi gerçekleşir ve cevherin yapısındaki bakır ve çinko çözelti ortamında [Cu(NH₃)₄]²⁺ ve [Zn(NH₃)₄]²⁺ kompleks iyonları halinde bulunur.



Liç deneylerine başlamadan önce NH₃/NH₄NO₃ çözeltisinin derişimi ve çözelti pH'sının bakır ve çinkonun çözünme davranışına etkisini ve deney parametrelerinin optimum şartlarını belirlemek için deney tasarımı yapıldı. Bu deneylerde bakır ve çinkonun çözünme hızına etki eden diğer deneysel parametrelerin etkileri belirlendi ve karıştırma hızı, katı/sıvı oranı, tane boyutu ve sıcaklık sırasıyla 500 rpm, 0.01 g/mL, 214*10⁻⁶ m ve 40 °C olarak sabit alındı.

4.2 Deneysel Tasarım ve İstatistiksel Analiz Sonuçları

Deney tasarımında cevap yüzey yöntemi cevap (bağımlı) değişkenine etki eden bağımsız değişkenlerin etkilerini ve optimum cevabı belirlemede kullanılabilir. CYY'nde en fazla kullanılan yöntemlerden birisi olan merkezi kompozit tasarım faktörlerin düzey seviyelerini belirlemek ve yanıtı tahmin etmede ikinci derece bir polinom modeli elde etmede kullanılır (Asghar vd, 2014). n bağımsız değişken sayısını ve n₀ ise merkezi noktayı göstermek üzere 2ⁿ faktöriyel düzeninde toplam deney sayısı 2ⁿ+2n+n₀ ifadesinden hesaplanmıştır. İki (2) bağımsız değişkenli deneylerde merkezi noktada yapılacak deney

sayısı 5 seçilirse toplam deney sayısı 13 olacaktır. İki (2) bağımsız değişkenli ve 5 seviyeli olarak oluşturulan deney planı ve bu deneylerden elde edilen yanıtlar (%Cu ve %Zn) Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 : MKT deney tablosu ve elde edilen sonuçlar.

Deney Sırası	A: pH	B: Amonyak derişimi, M	Amonyum nitrat derişimi, M	%Cu	%Zn
1	8.67	2.50	9.95	98.10	79.60
2	10.60	1.00	0.05	80.90	50.40
3	9.00	4.00	7.45	99.30	86.30
4	9.80	2.50	0.74	91.50	61.70
5	9.80	2.50	0.74	91.53	64.10
6	9.80	2.50	0.74	91.70	63.80
7	10.60	4.00	0.19	97.80	67.30
8	9.80	2.50	0.74	91.80	61.40
9	9.00	1.00	1.86	90.08	51.01
10	10.93	2.50	0.05	90.70	57.30
11	9.80	0.38	0.11	82.30	45.10
12	9.80	2.50	0.74	91.00	63.30
13	9.80	4.62	1.36	99.30	77.60

Değişkenler arasındaki matematiksel ilişkiyi temsil edecek modelin oluşturulması amacıyla elde edilen verilere çoklu regresyon analizi uygulandı. Bakır ve çinko liç verimleri için uygun olan ikinci dereceden regresyon model denklemleri sırasıyla Denklem 4.6 ve 4.7’de verilmiştir.

$$\% \text{ Cu} = 346.29 - 47.099A - 10.42B + 1.6AB + 2.03A^2 - 0.22B^2 \quad (4.6)$$

$$\% \text{ Zn} = 399.68 - 75.07A + 47.98B - 3.83AB + 3.91A^2 - 0.45B^2 \quad (4.7)$$

Denklem 4.6 ve 4.7’deki modellerin istatistiksel önemleri ve uygunlukları ANOVA analizi yapılarak değerlendirilebilir. Elde edilen deneysel yanıtların ANOVA analizi yapılarak sonuçlar belirlendi ve F testine göre yorumlanarak değerlendirildi. Bakır ve çinko liç yanıtları için Anova analiz sonuçları sırasıyla Çizelge 4.2 ve 4.3’te verilmiştir.

ANOVA analizi sonucunda elde edilen Prob>F değerlerine bakılarak bağımsız değişkenlerden hangilerinin yanıt üzerinde etkinliğinin fazla olduğu belirlenebileceği gibi bu değişkenlerin birbirleri ile olan etkileşimleri hakkında da bir fikir edinilebilir . Prob>F değerinin 0.05’ten küçük olduğu deney parametreleri, yanıt üzerinde daha etkindir. Denklem 4.6 ve 4.7’de verilmiş olan kuadratik modellerin 0.05’ten küçük olan Prob>F değerleri Çizelge 4.2 ve 4.3’ten gözlenmektedir.

Çizelge 4.2: Merkezi kompozit tasarımıda % Cu için ANOVA analizi.

Kaynak	Karelerin Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F değeri	Prob>F
Model	400.05	5	80.01	337.77	<0.0001 önemli
A-pH	55.89	1	55.89	235.94	< 0.0001
B-[NH ₃]	314.33	1	314.33	1326.95	< 0.0001
AB	14.75	1	14.75	62.25	< 0.0001
A ²	11.74	1	11.74	49.57	0.0002
B ²	1.67	1	1.67	7.04	0.0328
Atık	1.66	7	0.24		
Uyum eksikliği	1.28	3	0.43	4.47	0.0909
Saf Hata	0.38	4	0.09		
Toplam	401.71	12			
R ² =0.9959					
R _{adj.} ² =0.9929					
Adeq precision=54.12					

Çizelge 4.3: Merkezi kompozit tasarımıda % Zn için ANOVA analizi.

Kaynak	Karelerin Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F değeri	Prob>F
Model	1672.50	5	334.50	73.98	<0.0001önemli
A-pH	327.00	1	327.00	72.32	< 0.0001
B-[NH ₃]	1203.39	1	1203.39	266.13	< 0.0001
AB	84.55	1	84.55	18.70	0.0035
A ²	43.58	1	43.58	9.64	0.0172
B ²	7.30	1	7.30	1.62	0.2444
Atık	31.65	7	4.52		
Uyum eksikliği	25.56	3	8.52	5.59	0.0648
Saf Hata	6.09	4	1.52		
Toplam	1704.16	12			
R ² =0.9814					
R _{adj.} ² =0.9682					
Adeq precision=30.58					

Böylece bakır ve çinko liçi için yanıtları temsil eden modellerin istatistiksel olarak önemli olduğu ifade edilebilir. Bununla birlikte yine söz konusu çizelgelerde pH ve NH₃ derişiminin Prob>F değeri 0.05'ten küçük olduğu gözlenmektedir. Böylece pH ve NH₃ derişiminin gerek bakır gerekse çinko liçi üzerinde önemli bir etkiye sahip oldukları anlaşılmaktadır. Çizelge 4.2 ve 4.3'ten pH ve NH₃ derişimi için F değeri dikkate alındığı zaman, hem bakır hem de çinko bakımından NH₃ için olan F değeri pH için olan F değerlerinden daha büyüktür. Dolayısıyla bu iki bağımsız değişkenden NH₃ derişiminin hem bakır liçi hem de çinko liçi üzerinde pH'dan daha etkili bir parametre olduğu söylenebilir.

Bağımsız değişkenler ile yanıtlar arasındaki iki-faktörlü ve ikinci dereceden etkileşimler için Prob>F değerleri incelendiği zaman, pH-pH (A^2), NH_3 derişimi- NH_3 derişimi (B^2) ve pH- NH_3 derişimi (AB) etkileşimi için Çizelge 4.2’de bu değerlerin 0.05’ten küçük olduğu görülmektedir. Böylece bu etkileşimlerin bakır liçi üzerinde bir etkiye sahip oldukları ifade edilebilir. Çizelge 4.3’te pH-pH (A^2) ve pH- NH_3 derişimi (AB) etkileşiminin Prob>F değerlerinin 0.05’ten küçük olduğu görülmektedir. Bundan dolayı çinko liçinde kuadratik terim olan pH-pH (A^2) ve iki-faktörlü terim olan pH- NH_3 derişiminin (AB) yanıt (%Zn) üzerinde bir etkiye sahip olduğunu ve NH_3 - NH_3 (B^2) derişiminin %Zn yanıtı üzerinde etkili olmadığını söylemek mümkündür. Böylece çinko için zenginleştirilmiş ikinci dereceden model denklemi Denklem 4.8 ile ifade edilebilir.

$$\% Zn = 422.01 - 79.20A + 45.71B - 3.83AB + 4.12A^2 \quad (4.8)$$

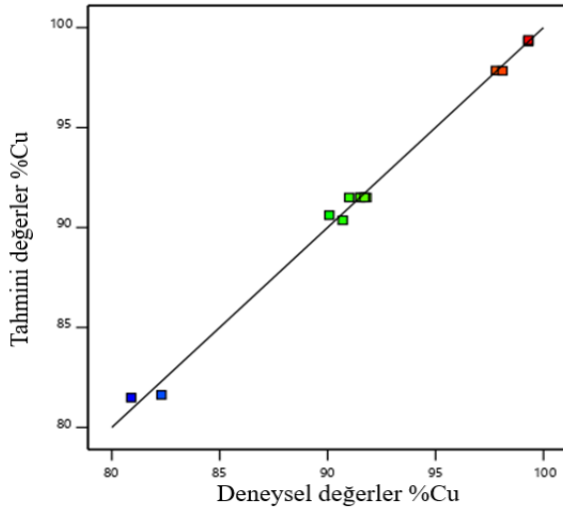
Elde edilen zenginleştirilmiş çinko model denklemine göre çinko liç yanıtları için ANOVA analiz sonuçları Çizelge 4.4’te verilmiştir.

Çizelge 4.4: Merkezi kompozit tasarımda zenginleştirilmiş modelde % Zn’nun ANOVA sonuçları.

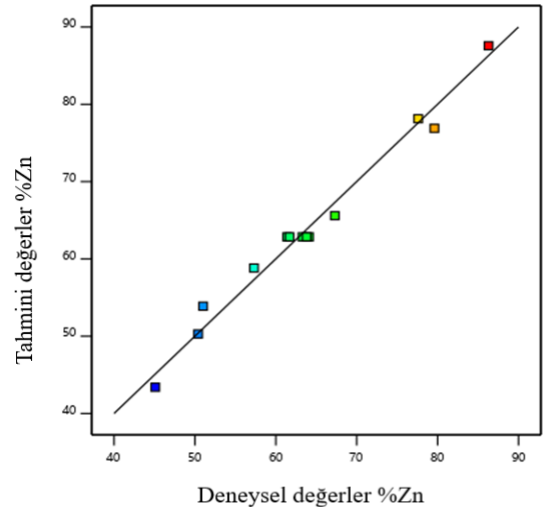
Kaynak	Karelerin Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F değeri	Prob>F
Model	1665.20	4	416.30	85.49	<0.0001önemli
A-pH	327.00	1	327.00	67.15	< 0.0001
B-[NH_3]	1204.18	1	1204.18	247.30	< 0.0001
AB	84.55	1	84.55	17.36	0.0031
A^2	49.24	1	49.24	10.11	0.0130
Atık	38.95	8	4.87		
Uyum eksikliği	32.86	4	8.22	5.39	0.0657
Saf Hata	6.09	4	1.52		
Toplam	1704.16	12			
$R^2=0.9771$					
$R_{adj.}^2=0.9657$					
Adeq precision=31.63					

Denklem 4.6’da bakır liçi için verilmiş olan istatistiksel model için R^2 ve R_{adj}^2 değerleri sırasıyla 0.9959 ve 0.9929 olarak belirlendi. Benzer olarak Denklem 4.8’de çinko liçi için verilmiş olan istatistiksel model için de R^2 ve R_{adj}^2 değerleri sırasıyla 0.9771, 0.9657 olarak tespit edildi. Yüksek R^2 değerleri bakır ve çinko liç yanıtları için belirlenmiş olan modellerden elde edilen değerler ile deneysel olarak elde edilen sonuçların birbiriyle uyumlu olduğunu göstermektedir. Bu uyumu görmek amacıyla deneysel olarak belirlenen yanıt değerlerine karşı model denkleminde hesaplanan değerlerin grafiği bakır ve çinko liçi için

sırasıyla Şekil 4.1’de ve Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Bu şekillerden tahmini değerler ve deneysel değerlerin birbiriyle oldukça uyumlu olduğu gözlenmektedir.



Şekil 4.1: Bakır liçi için tahmini ve deneysel değerler grafiği.

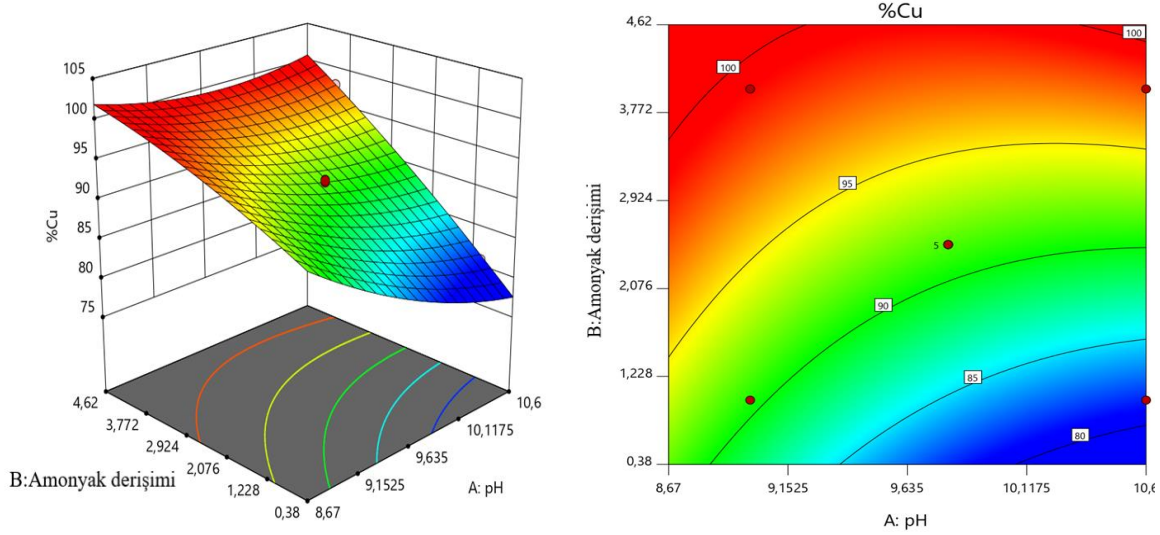


Şekil 4.2: Çinko liçi için tahmini ve deneysel değerler grafiği.

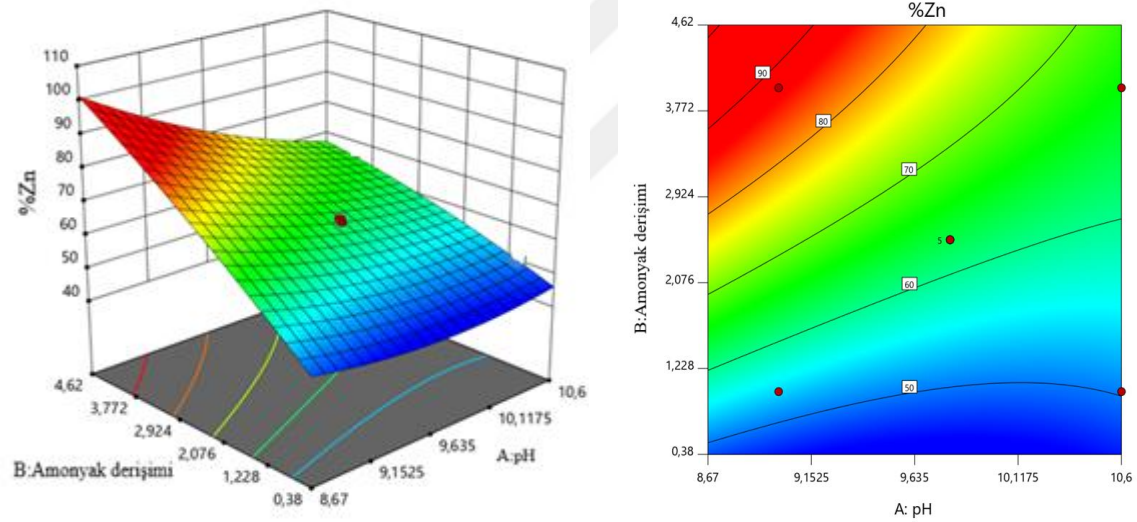
Bunun yanı sıra Çizelge 4.2 ve 4.3’te verilmiş olan yeterli hassasiyet değeri (Adeq Precision) belirlenen modelin deneysel sonuçlar arasındaki ilişkiyi tarif etmede kullanılabilmektedir. 4’ten büyük yeterli bir hassasiyet değerinin belirlenmesi modelin uygun olduğunu gösterir. Bakır ve çinko liçi için yeterli hassasiyet değerleri sırasıyla 54.12 ve 31.63 olarak belirlendi. Bakır ve çinko liçi için belirtilen yeterli hassasiyet değerleri model denklemlerinin deneysel sonuçların tahmin edilmesinde yeterli bir hassasiyet olduğunu göstermektedir.

Bağımsız parametrelerin birbirleriyle etkileşimi ve sonuç arasındaki ilişkiyi göstermesi bakımından model denkleminde elde edilen üç boyutlu yanıt yüzey grafikleri ve iki boyutlu kontur grafikleri kullanılabilir. Bu grafikler üzerinde optimum deney koşulları da gözlenebilir. Bakır ve çinko liçinde yanıt üzerindeki etkileri incelenen pH ve NH_3 derişimi arasındaki etkileşimin üç boyutlu yanıt yüzey ve iki boyutlu kontur grafikleri sırasıyla Şekil 4.3 ve 4.4’te gösterilmiştir.

Şekil 4.3’te bakır liç veriminin ve Şekil 4.4’te çinko liç veriminin pH artışından olumsuz etkilendiği, buna karşılık NH_3 derişimindeki artışın liç verimlerini olumlu yönde etkilediği anlaşılmaktadır. Böylece NH_3 derişimin her iki türün liç verimi üzerinde çözelti pH’sından daha etkili bir parametre olduğu söylenebilir.



Şekil 4.3: Merkezi kompozit tasarıma göre oluşturulan, bakır çözünmesi için bağımsız iki değişkenin etkileşimi ve sonuç üzerine etkisini gösteren üç boyutlu (3D) ve kontur grafikleri.



Şekil 4.4: Merkezi kompozit tasarıma göre oluşturulan çinko çözünmesi için bağımsız iki değişkenin etkileşimi ve sonuç üzerine etkisini gösteren üç boyutlu (3D) ve kontur grafikleri.

Malahit cevherinden çözelti ortamına transfer edilen maksimum bakır ve minimum çinko liç yüzdesini veren optimum koşulların belirlenmesi için Design Expert'in desirability fonksiyonu kullanıldı. Buna göre optimum koşullar pH'nın 9.8, NH_3 derişiminin 0.38 M ve Denklem 3.9'a göre hesaplanan NH_4NO_3 derişiminin 0.11M olduğu tespit edilmiştir. Bu şartlar altında çözeltiye alınan bakır ve çinko liç verimleri sırasıyla % 82.3 ve % 45.1 olarak belirlendi.

Çalışmada katalizör hazırlamak için yapılan liç işlemlerinde pH=9.8 değerinde olacak şekilde NH_3 ve NH_4NO_3 derişimleri belirlenerek deneyler yapıldı.

Malahit cevherinin $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$ çözeltilerinde liç edilmesinde seçilen parametre değerlerinin çözünme hızına etkileri belirlenirken bakır ve çinkonun çözünürlüğü takip edilmiş ve kinetik hesaplamalar bakır ve çinko için ayrı ayrı elde edilen verilere göre hesaplanmış ve aşağıda gösterilmiştir.

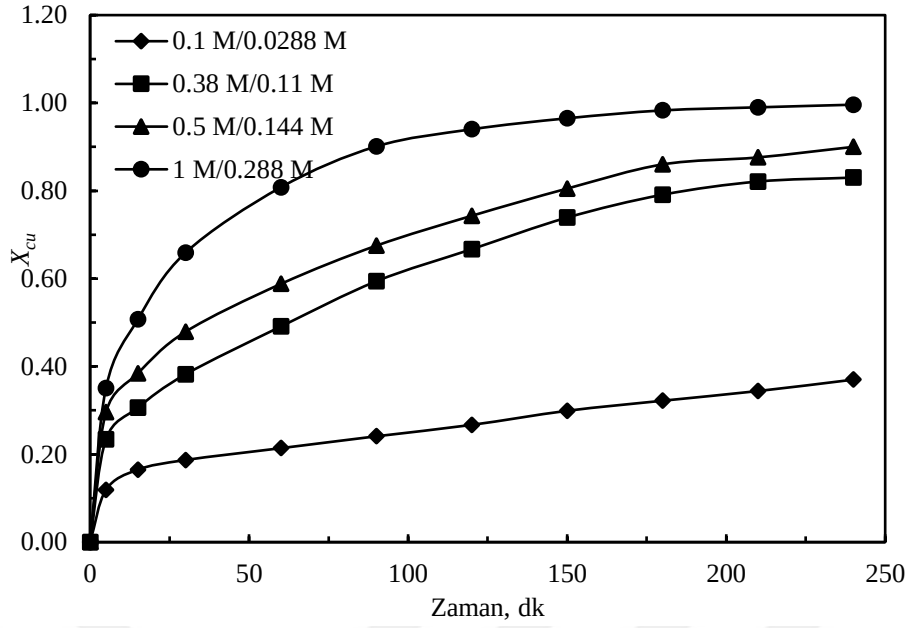
4.3 Bakır ve Çinkonun Çözünme Hızına Parametre Etkilerinin Belirlenmesi

Heterojen katı-akışkan reaksiyonlarında reaksiyon hızı üzerine çözücü derişimi, katı tanecik boyutu, karıştırma hızı, katı/sıvı oranı, reaksiyon ortam sıcaklığı gibi bağımsız parametreler etki etmektedir. Malahit cevherinden $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$ çözeltilisinde bu bağımsız parametrelerin reaksiyon hızını nasıl etkilediklerinin belirlenmesi için deneyler yapılmış ve bunların sonuçları aşağıda anlatılmıştır.

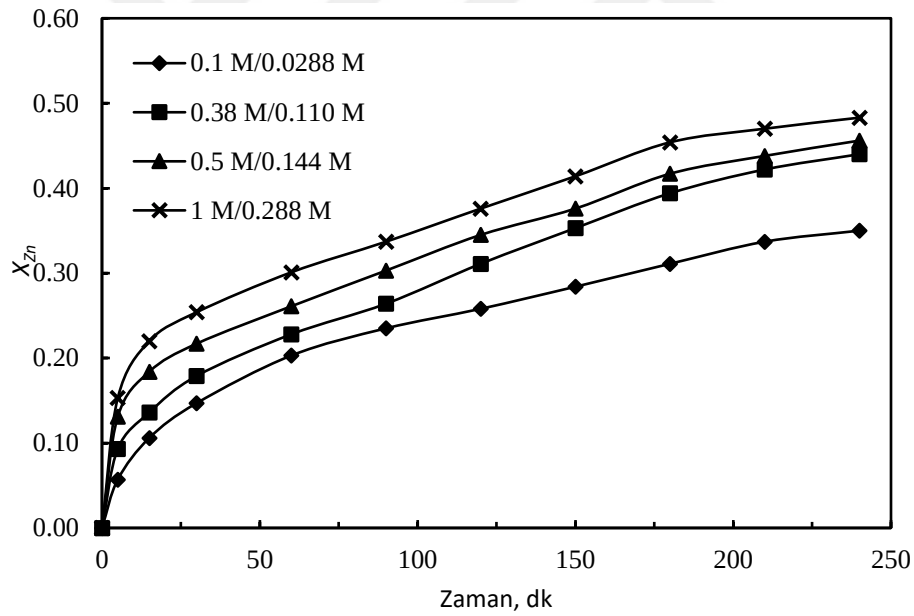
4.3.1 Bakır ve çinkonun çözünme hızına amonyak/amonyum nitrat derişiminin etkisi

Malahit cevherindeki bakır ve çinkonun çözünme hızına $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$ çözeltilisinin derişiminin etkisinin incelendiği deneylerde amonyak derişimi 0.1, 0.38, 0.5 ve 1 M olarak alınmış ve amonyum nitrat derişimi Denklem 3.9'a göre 0.0288, 0.110, 0.144, 0.288 M olarak belirlendi.

Bu deneyler sırasında katı tane boyutu 214×10^{-6} m, karıştırma hızı 500 rpm, katı/sıvı oranı 0.01 g mL^{-1} ve reaksiyon sıcaklığı 40°C değerlerinde sabit tutuldu. Bakır ve çinkonun çözünme hızına çözeltili derişiminin etkisinin incelendiği deneylerin sonuçları sırasıyla Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Bu şekillerde görüldüğü gibi amonyak/amonyum nitrat derişiminin artmasıyla katı fazdan çözünerek sıvı ortama alınan bakır ve çinko miktarının arttığı görülmektedir. Çözünme hızı çözücü derişiminin bir fonksiyonudur. Bu nedenle amonyak/amonyum nitrat çözeltili derişimi arttırıldığında malahit cevherinin çözünürlüğü artacaktır. Ancak amonyak derişiminin artmasıyla Çizelge 4.1'e göre çözünen bakır miktarıyla birlikte çözünen çinko miktarı da artmaktadır. Sıvı faz reaksiyonunda kullanılmak üzere hazırlanacak katalizörde çözünen çinko yüzdesinin düşük, bakır yüzdesinin ise fazla tutulması düşüncesiyle diğer bağımsız parametrelerin incelendiği deneylerde $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$ derişimi 0.38 M/0.110 M olarak alındı.



Şekil 4.5: Bakırın çözünme hızına amonyak/amonyum nitrat derişiminin etkisi.

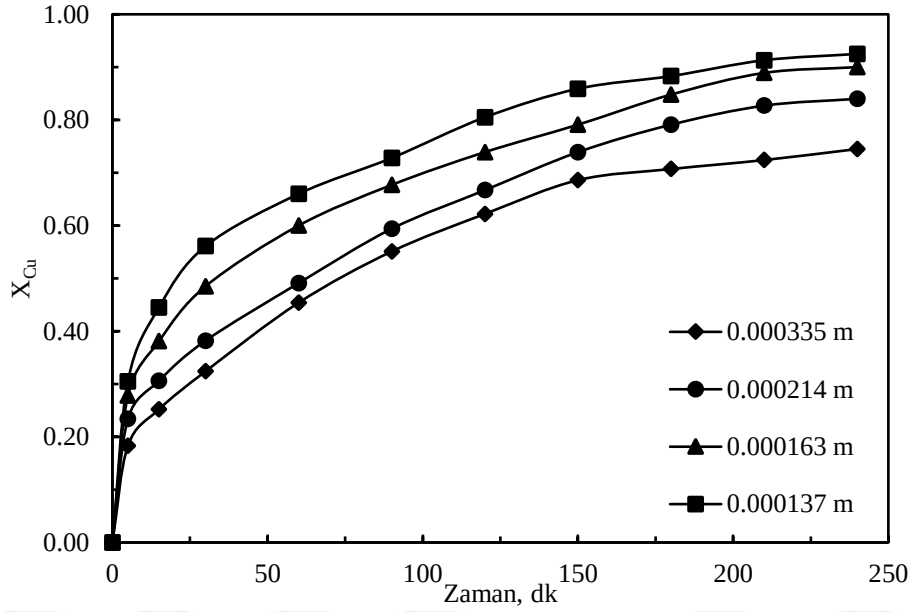


Şekil 4.6: Çinkonun çözünme hızına amonyak/amonyum nitrat derişiminin etkisi.

4.3.2 Bakır ve çinkonun çözünme hızına ortalama katı tane boyutunun etkisi

Malahit cevherindeki bakır ve çinkonun çözünme hızına ortalama tane boyutunun etkisi $335 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ - $137 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ aralığında farklı tane boyutlu örnekler kullanılarak incelendi. Deneyler $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$ derişiminin 0.38 M/0.110 M, katı/sıvı oranının 0.01 g mL^{-1} , karıştırma hızının 500 rpm ve reaksiyon sıcaklığının 40°C olduğu şartlarda gerçekleştirildi. Bakır ve çinkonun çözünme hızına ortalama tane boyutunun etkisinin incelendiği deneylerin

sonuçları sırasıyla Şekil 4.7 ve 4.8’de gösterilmiştir. Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’den katının ortalama tane boyutunun artması ile katı fazdan çözünerek sıvı faza alınan bakır ve çinko miktarının azaldığı görülmektedir. Katının boyutu büyüdükçe taneciklerin birim yüzey alanları küçülecek ve katı ile çözücü arasındaki temas yüzeyi azalacağından çözünürlük azalacaktır. Böylece diğer bağımsız parametrelerin incelendiği deneylerde katının ortalama tane boyutu $214 \cdot 10^{-6}$ m olarak alındı.

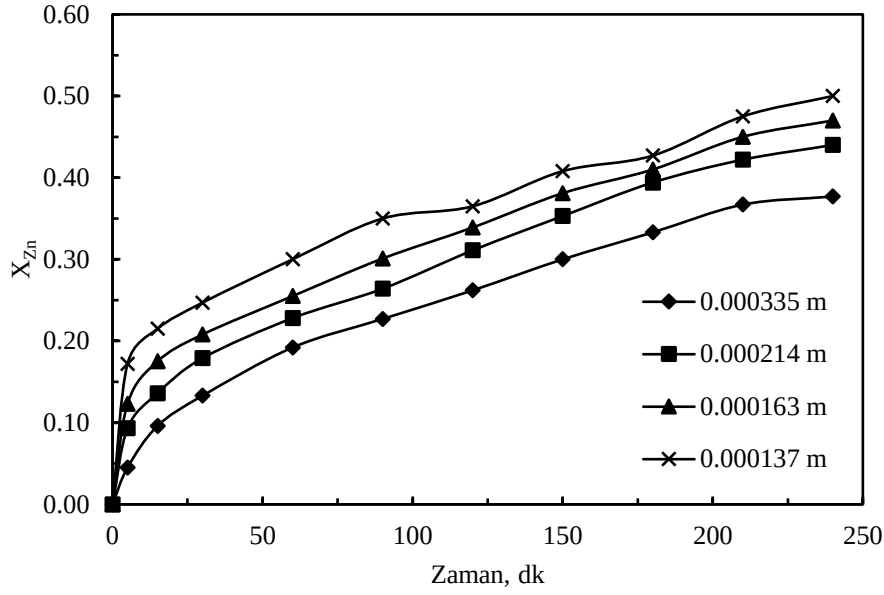


Şekil 4.7: Bakırın çözünme hızına ortalama katı tane boyutunun etkisi.

4.3.3 Bakır ve çinkonun çözünme hızına katı/sıvı oranının etkisi

Malahit cevherindeki bakır ve çinkonun çözünme hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi 0.004, 0.01, 0.014, 0.018 g mL⁻¹ değerlerinde incelendi. NH₃/NH₄NO₃ derişimi, ortalama katı tane boyutu, karıştırma hızı ve reaksiyon sıcaklığı sırasıyla 0.38 M/0.110 M, $214 \cdot 10^{-6}$ m, 500 rpm ve 40 °C değerlerinde sabit tutuldu.

Katı/sıvı oranının etkisinin incelendiği deneylerin sonuçları bakır için Şekil 4.9 ve çinko için Şekil 4.10’da gösterilmiştir. Şekil 4.9 ve Şekil 4.10’a göre katı/sıvı oranının artması ile bakır ve çinkonun çözünürlüğü azalmaktadır. Katı/sıvı oranının artması ile çözücünün birim hacmi başına düşen katı tanecik sayısı artacağından çözücünün çözme kapasitesi düşecek ve katı ile sıvı arasında temas azalacağından katı fazdan çözünerek sıvı faza alınan bakır ve çinko miktarı azalacaktır. Böylece diğer bağımsız parametrelerin incelendiği deneylerde katı/sıvı oranı 0.01 g mL⁻¹ olarak alındı.

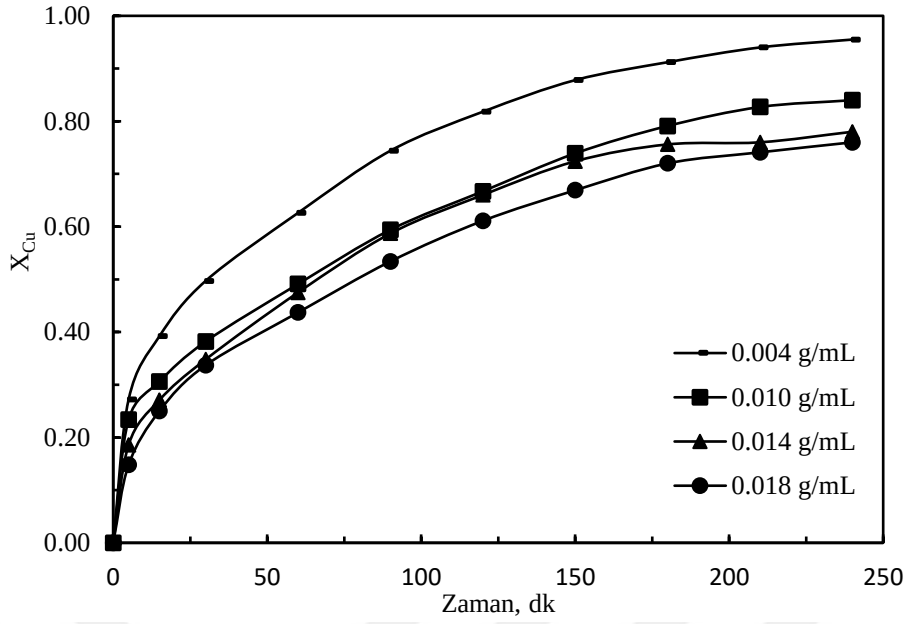


Şekil 4.8: Çinkonun çözünme hızına ortalama katı tane boyutunun etkisi.

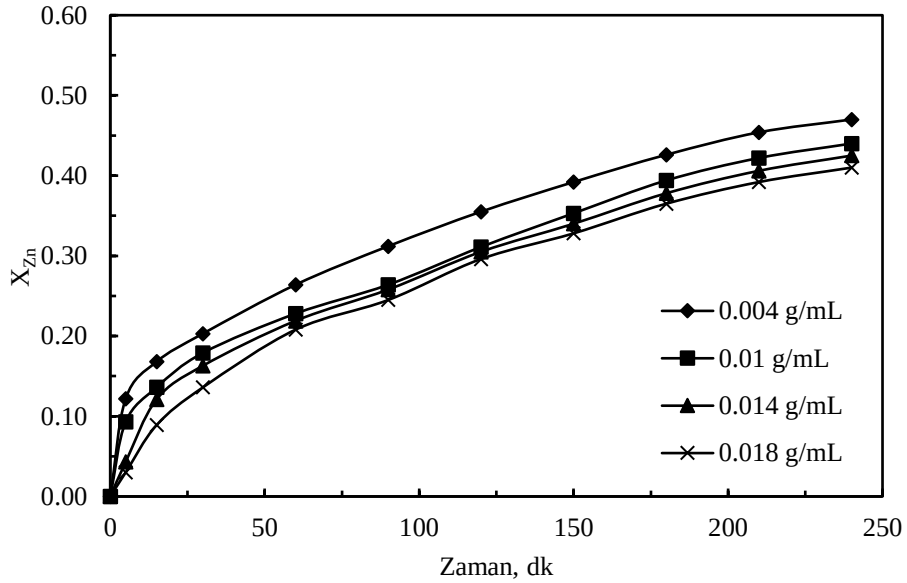
4.3.4 Bakır ve çinkonun çözünme hızına karıştırma hızının etkisi

Malahit cevherindeki bakır ve çinkonun çözünme hızına karıştırma hızının etkisi 300-600 rpm aralığında incelendi. Karıştırma hızının etkisinin incelendiği deneylerde $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$ derişimi 0.38 M/0.110 M, ortalama katı tane boyutu $214 \cdot 10^{-6}$ m, katı/sıvı oranı 0.01 g mL^{-1} ve reaksiyon sıcaklığı, 40°C değerlerinde sabit tutuldu. Karıştırma hızı etkisinin incelendiği deneylerin sonuçları bakır için Şekil 4.11 ve çinko için Şekil 4.12’de gösterilmiştir. Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’den görüldüğü üzere karıştırma hızının artmasıyla bakır ve çinkonun çözünme hızı artmıştır. Bu iki şekilden gözleneceği üzere aynı deneysel koşullarda karıştırma hızının çinko çözünme hızı üzerinde daha etkili olduğu anlaşılmaktadır.

Karıştırma hızının artırılmasıyla, katı cevher etrafında durgun sıvı filmi azaltılarak dış difüzyon direnci azaltılmış ve böylece çözünme hızı artmış olacaktır. Karıştırma hızının artması ile reaktör içerisinde katı taneciklerin reaktörün altında birikmesi önlenerek, çözeltide asılı halde olmaları sağlanacak ve çözücü ile katı tanecikler daha iyi temas edecektir. Böylece katı fazdan çözünerek sıvı faza alınan bakır ve çinko miktarıda artacaktır. 500 rpm’de katı taneciklerin çözelti ortamında asılı halde oldukları gözlemlendiği için diğer bağımsız parametreler incelenirken karıştırma hızı 500 rpm olarak seçildi.



Şekil 4.9: Bakırın çözünme hızına katı/sıvı oranının etkisi.

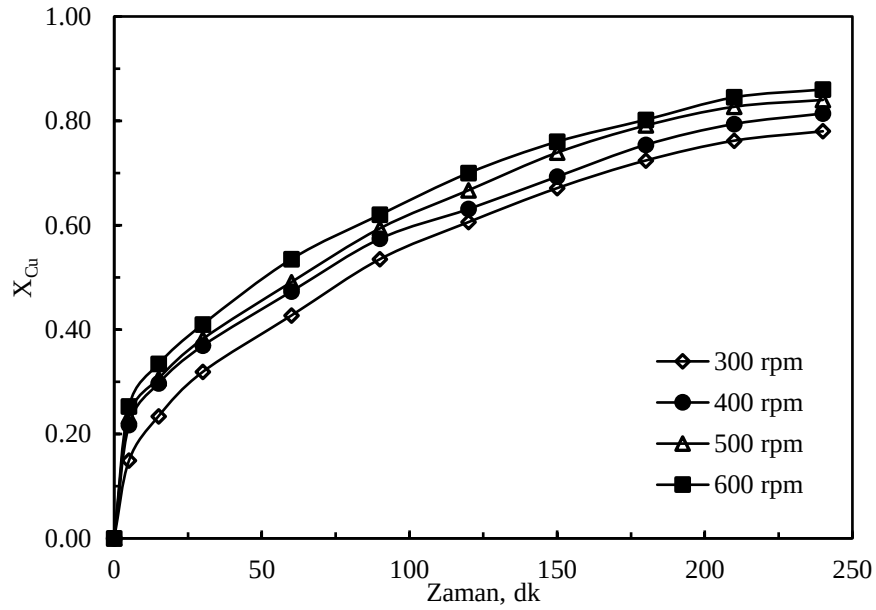


Şekil 4.10: Çinkonun çözünme hızına katı/sıvı oranının etkisi.

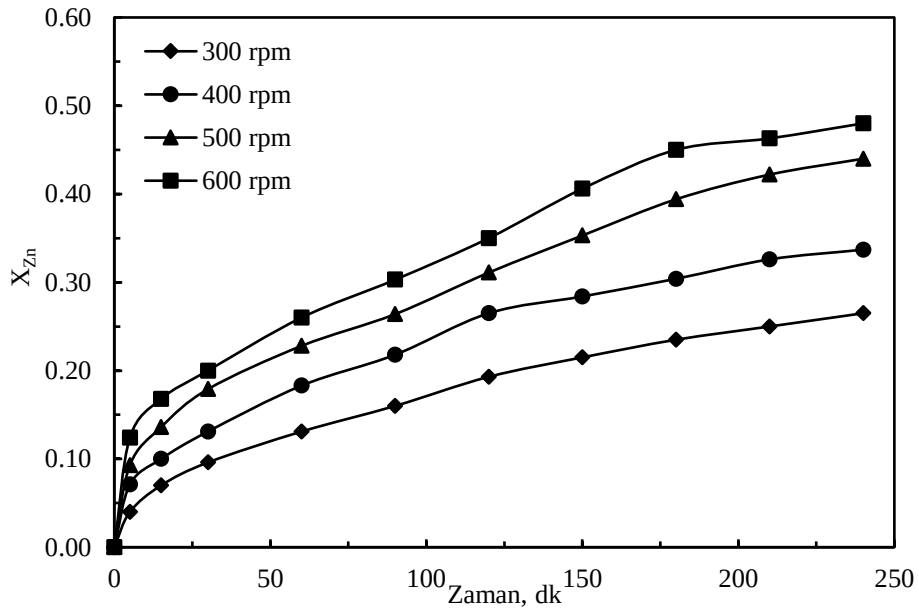
4.3.5 Bakır ve çinkonun çözünme hızına sıcaklığın etkisi

Malahit cevherindeki bakır ve çinkonun çözünme hızına sıcaklığın etkisi 30, 40, 45 ve 50 °C sıcaklık değerleri kullanılarak incelendi. Bu deneyler sırasında $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$ derişimi, ortalama katı tane boyutu, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı sırasıyla 0.38 M/0.110 M, $214 \cdot 10^{-6}$ m, 0.01 g mL^{-1} ve 500 rpm olarak alındı. Bakır ve çinkonun çözünürlük hızına

sıcaklık etkisinin incelendiği deneylerin sonuçları sırasıyla Şekil 4.13 ve 4.14'te gösterilmiştir.



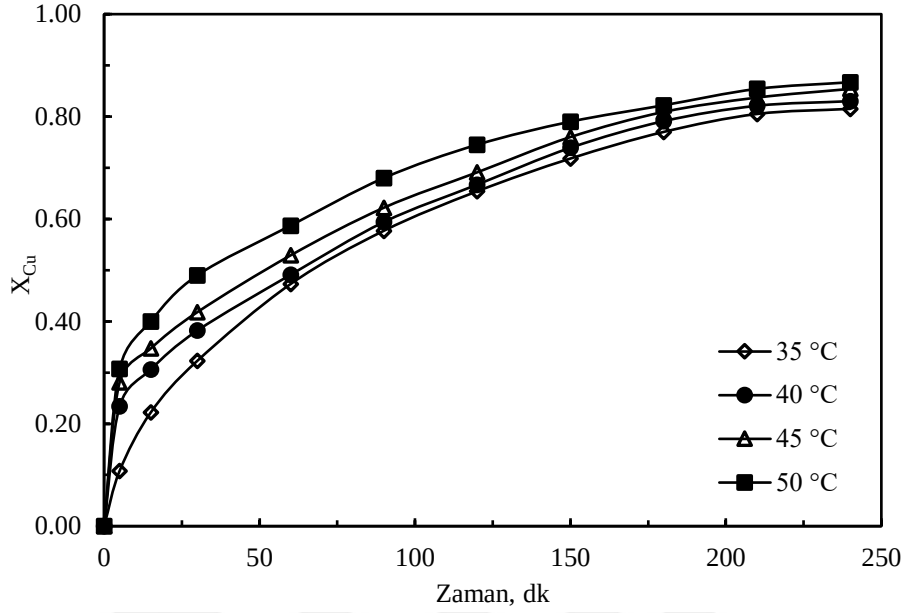
Şekil 4.11: Bakırın çözünme hızına karıştırma hızının etkisi.



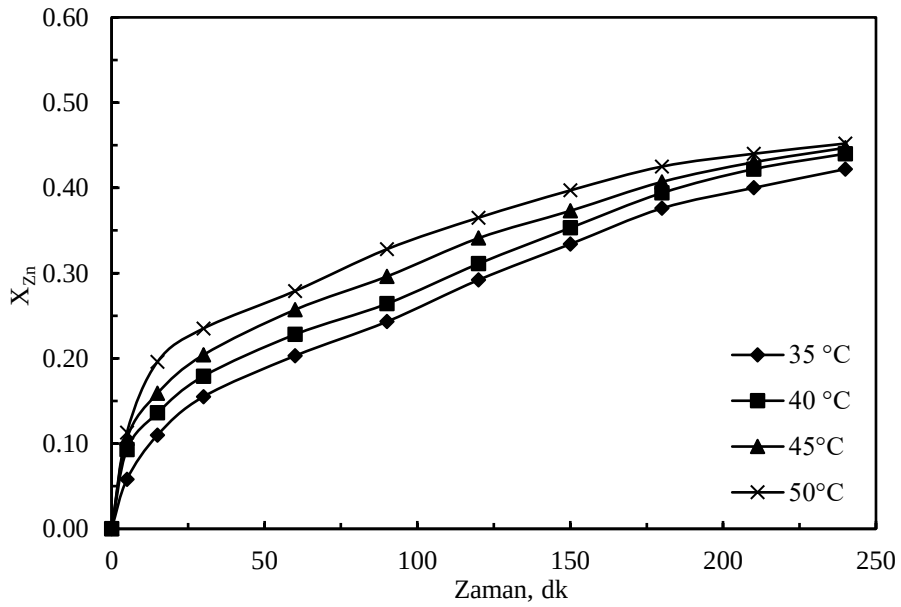
Şekil 4.12: Çinkonun çözünme hızına karıştırma hızının etkisi.

Sıcaklık artışı ile reaktördeki moleküllerin kinetik enerjilerindeki artışla moleküllerin çarpışma sıklıkları artacaktır. Böylece kimyasal reaksiyon oluşabilmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisine sahip olan taneciklerin sayısı artacağından bakır ve çinko için reaksiyon hızı artacaktır. Reaksiyon hız ifadesinin sıcaklığa bağımlılığı reaksiyon hız sabiti ile ifade edilir. Arrhenius $k=A \cdot e^{(-E_a/R.T)}$ teorisine göre reaksiyon hız sabiti sıcaklığın üstel

fonksiyonu olarak değişir. Bu değişime bağlı olarak sıcaklığın az miktardaki değişimleri bile çözünmeye hızını fazla miktarda etkileyebilir. Böylece diğer bağımsız parametrelerin incelendiği deneylerde sıcaklık 40 °C olarak alındı.



Şekil 4.13: Bakırın çözünme hızına sıcaklığın etkisi.



Şekil 4.14: Çinkonun çözünme hızına sıcaklığın etkisi.

4.4 Malahit cevherinin amonyak/amonyum nitrat çözeltilerindeki bakır ve çinko liç kinetiği

Kimyasal reaksiyonların gerçekleştirildiği reaktörler tasarlanırken kimyasal hız ifadelerinden faydalanılır. Kimyasal hız ifadelerinin belirlenebilmesi için reaksiyon hızını etkileyen her bir değişken parametrenin reaksiyonu nasıl etkilediği belirlenmelidir. Katalitik olmayan heterojen reaksiyonların en bilindik örneği olan liç reaksiyonlarının da hız ifadesinin belirlenebilmesi için değişken parametrelerin reaksiyon hızı üzerine etkileri incelenerek liç kinetiği yapılmaktadır.

Amonyak/amonyum nitrat tampon çözeltisinde malahit cevherinden bakır ve çinko liç kinetiğinin belirlenmesi amacıyla cevher örneğinden çözünmüş olarak sıvı ortama transfer olan bakır ve çinko iyonlarının deneysel verileri kullanıldı. Bulunan deneysel sonuçlar değişmeyen tanecik boyutlu küçülen çekirdek modeli esas alınarak oluşturuldu. Deney parametrelerinin zamana karşı grafiği çizilerek görünür hız sabitleri belirlendi. Akışkan filminden difüzyon ve kimyasal reaksiyon kontrollü modeller zamana bağlı olarak deneysel olarak bulunan verilere karşı grafiğe geçirildiğinde parabolik eğriler elde edildi. Ürün tabakasından difüzyon kontrollü model için ise düz doğrular elde edildi ancak korelasyon katsayısı olan R^2 değerlerinin düşük olduğu görüldü.

Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6’da akışkan filminden difüzyon (Denklem 2.26), kimyasal reaksiyon (Denklem 2.11) ve ürün (kül) filminden difüzyon (Denklem 2.18b) kontrollü kinetik modellerinin kararlı halde sabit tanecik boyutlu küçülen çekirdek modeli için belirli sınır şartları değerlerinde entegrasyonları alınarak belirlenen hız sabiti ve regresyon katsayıları gösterilmiştir.

Bütün değişken parametrelerin incelendiği deneyler beraber değerlendirildiğinde karışık kinetik modellerin liç kinetik hızına uygulanabileceği belirlendi. Bu nedenle hız kontrol basamağının belirlenmesi için literatürde mevcut olan karışık kinetik modeller deneysel verilere uygulanarak denendi (Wen, 1968; Dickinson and Heal, 1999). Denenen bütün karışık modellerin içinde Denklem 4.9 ile gösterilen ve kararlı halde türetilmiş olan kinetik modelin en uygun şekilde modeli temsil ettiği belirlendi (Wen, 1968; Dickinson ve Heal, 1999).

$$[1-(1-X_{Cu})^{1/3}]^2 = k_m \cdot t \quad (4.9)$$

Denklem 4.9’da k_m değeri görünür hız sabitini belirtmektedir ve Denklem 4.10 ile ifade edilir.

$$k_m = \frac{16b^2 C_{A0} D_e}{R^2 \rho_B^2 \pi} \quad (4.10)$$

Çizelge 4.5: Bakır liçi için görünür hız sabit değerleri ve regresyon katsayıları.

Parametreler	Akışkan filminden difüzyon kontrollü model		Kimyasal reaksiyon kontrollü model		Ürün(kül) filminden difüzyon kontrollü model	
	X_{Cu}		$1-(1-X_{Cu})^{1/3}$		$1-3(1-X_{Cu})^{2/3}+2(1-X_{Cu})$	
	k_t, dk^{-1}	R^2	k_r, dk^{-1}	R^2	k_d, dk^{-1}	R^2
Derişim, M						
0.1	0.0018	0.8937	0.0007	0.9098	0.0002	0.9897
0.38	0.0044	0.9134	0.0022	0.9593	0.0019	0.9967
0.5	0.0048	0.8853	0.0026	0.9505	0.0025	0.9959
1	0.0057	0.8368	0.0041	0.949	0.0045	0.9761
Katı tanecik boyutu, m						
335*10 ⁻⁶	0.004	0.9129	0.0018	0.9463	0.0014	0.9893
214*10 ⁻⁶	0.0044	0.9134	0.0022	0.9593	0.0019	0.9967
163*10 ⁻⁶	0.0048	0.8861	0.0026	0.9516	0.0024	0.9965
137*10 ⁻⁶	0.005	0.8638	0.0029	0.9386	0.0029	0.9889
Katı/sıvı oranı, g mL ⁻¹						
0.004	0.0052	0.8895	0.0031	0.9648	0.0032	0.9973
0.01	0.0044	0.9134	0.0022	0.9593	0.0019	0.9967
0.014	0.0042	0.911	0.002	0.9499	0.0016	0.9897
0.018	0.004	0.9235	0.0019	0.96	0.0014	0.9972
Karıştırma hızı, rpm						
300	0.004	0.9335	0.0019	0.9696	0.0015	0.9985
400	0.0042	0.9145	0.0021	0.9602	0.0017	0.9988
500	0.0044	0.9134	0.0022	0.9593	0.0019	0.9967
600	0.0045	0.9025	0.0023	0.9568	0.0021	0.9982
Sıcaklık, °C						
35 °C	0.0043	0.9362	0.0021	0.9720	0.0018	0.9973
40 °C	0.0044	0.9134	0.0022	0.9593	0.0019	0.9967
45 °C	0.0045	0.8967	0.0023	0.9521	0.002	0.9969
50 °C	0.0047	0.8714	0.0025	0.9331	0.0022	0.9894

Tam dönüşümün gerçekleşmesi için gereken süre (t*) Denklem 4.11'deki gibi yazılabilir.

$$t^* = \frac{R^2 \rho_B^2 \pi}{16b^2 C_{A0} D_e} \quad (4.11)$$

Denklem 4.9 ve 4.10 ve 4.11 beraber düzenlenirse Denklem 4.12 bulunur.

$$t/t^* = [1-(1-X_{Cu})^{1/3}]^2 \quad (4.12)$$

Deneylerden elde edilen dönüşüm değerleri kullanılarak Denklem 4.12'deki t/t* değerleri hesaplandı. Çözelti derişimi, ortalama tane boyutu, karıştırma hızı, katı/sıvı oranı ve sıcaklık için zamana karşı t/t* değerleri grafiğe geçirildiği zaman hem bakır hem de çinko için orjinden geçen doğrular elde edildi.

Deneyssel veriler kullanılarak belirlenen t/t* değerleri bakır ve çinko için Çizelge 4.7-4.16 arasında gösterilmiştir. Bu verilerin grafiksel gösterileri ise bakır ve çinko için Şekil

4.15-Şekil 4.24 arasında verilmiştir. Şekillerde belirlenen doğru eğimleri her parametrenin kendi görünür hız sabiti değerini vermektedir.

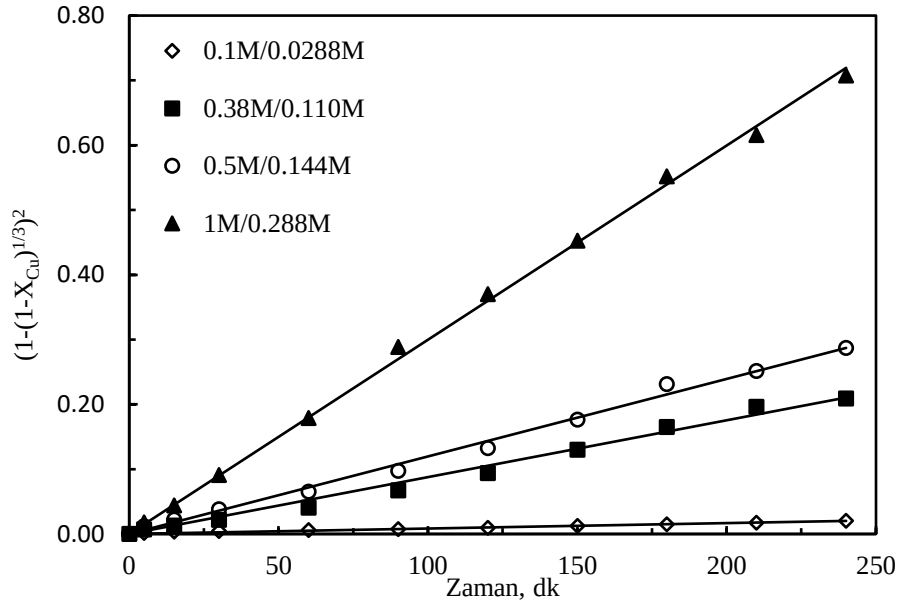
Çizelge 4.6: Çinko liçi için görünür hız sabit değerleri ve regresyon katsayıları.

Parametreler	Akışkan tabakasından difüzyon kontrollü model		Kimyasal reaksiyon kontrollü model		Ürün(Kül) tabakasından difüzyon kontrollü model	
	X_{Zn}		$1-(1-X_{Zn})^{1/3}$		$1-3(1-X_{Zn})^{2/3}+2(1-X_{Zn})$	
	k_t, dk^{-1}	R^2	k_r, dk^{-1}	R^2	k_d, dk^{-1}	R^2
Derişim, M						
0.1	0.0018	0.9317	0.00070	0.9438	0.0002	0.9981
0.38	0.0022	0.9401	0.00085	0.9560	0.0003	0.9977
0.5	0.0023	0.9087	0.00090	0.9286	0.0004	0.9954
1	0.0025	0.8901	0.00100	0.9128	0.0005	0.9885
Katı tanecik boyutu, m						
335*10 ⁻⁶	0.0019	0.9560	0.00070	0.9671	0.00024	0.9969
214*10 ⁻⁶	0.0022	0.9401	0.00085	0.9560	0.00034	0.9977
163*10 ⁻⁶	0.0023	0.9208	0.00092	0.9405	0.00040	0.9976
137*10 ⁻⁶	0.0025	0.8906	0.00100	0.9143	0.00046	0.9896
Katı/sıvı oranı, g mL ⁻¹						
0.004	0.0024	0.9214	0.00094	0.9408	0.00041	0.9982
0.01	0.0022	0.9401	0.00085	0.9560	0.00034	0.9977
0.014	0.0021	0.9492	0.00081	0.9629	0.00031	0.9988
0.018	0.0020	0.9601	0.00077	0.9714	0.00029	0.9980
Karıştırma hızı, rpm						
300	0.0013	0.9513	0.00050	0.9590	0.00011	0.9993
400	0.0017	0.9355	0.00060	0.9468	0.00020	0.9976
500	0.0022	0.9401	0.00085	0.9560	0.00034	0.9977
600	0.0024	0.9185	0.00100	0.9369	0.00042	0.9899
Sıcaklık, °C						
35 °C	0.0021	0.9561	0.00079	0.9689	0.00030	0.9962
40 °C	0.0022	0.9401	0.00085	0.9560	0.00034	0.9977
45 °C	0.0024	0.8968	0.00089	0.9376	0.00037	0.9974
50 °C	0.0022	0.9401	0.00094	0.9163	0.00040	0.9878

Şekil 4.15 ile Şekil 4.24 arasındaki orjin merkezli doğruların eğiminden hesaplanan hız sabiti değerleri ve regresyon katsayısı değerleri bakır ve çinko için sırasıyla Çizelge 4.17 ve Çizelge 4.18’de verilmiştir. Şekil 4.15- 4.24’te görüldüğü gibi bakır ve çinko için orjinden geçen doğruları ve bu doğruların regresyon katsayısı değerlerinin yüksek olması, liç kinetiğinin hızı kontrol eden basamağının kararlı halde karışık kinetik model olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.7: Bakır için farklı amonyak/amonyum nitrat derişimlerine ait zamanla değişen t/t^* değerleri.

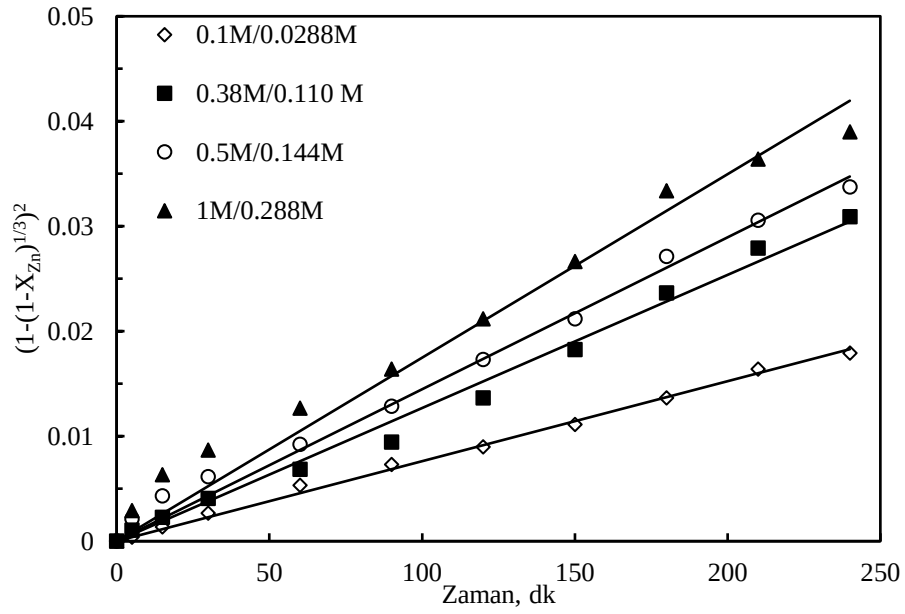
Zaman, dk	NH ₃ /NH ₄ NO ₃ derişimi, M			
	0.1/0.0288	0.38/0.110	0.5/0.144	1/0.288
	t/t^*			
5	0.0017	0.0072	0.0122	0.0180
15	0.0034	0.0131	0.0222	0.0441
30	0.0044	0.0220	0.0382	0.0908
60	0.0059	0.0406	0.0655	0.1790
90	0.0077	0.0674	0.0976	0.2888
120	0.0097	0.0942	0.1327	0.3703
150	0.0125	0.1303	0.1765	0.4528
180	0.0148	0.1653	0.2311	0.5519
210	0.0172	0.1905	0.2513	0.6155
240	0.0204	0.1989	0.2871	0.7077



Şekil 4.15: Bakır için farklı amonyak/amonyum nitrat derişimlerine ait zaman- t/t^* değişim grafiği.

Çizelge 4.8: Çinko için farklı amonyak/amonyum nitrat derişimlerine ait zamanla değışen t/t^* değeri.

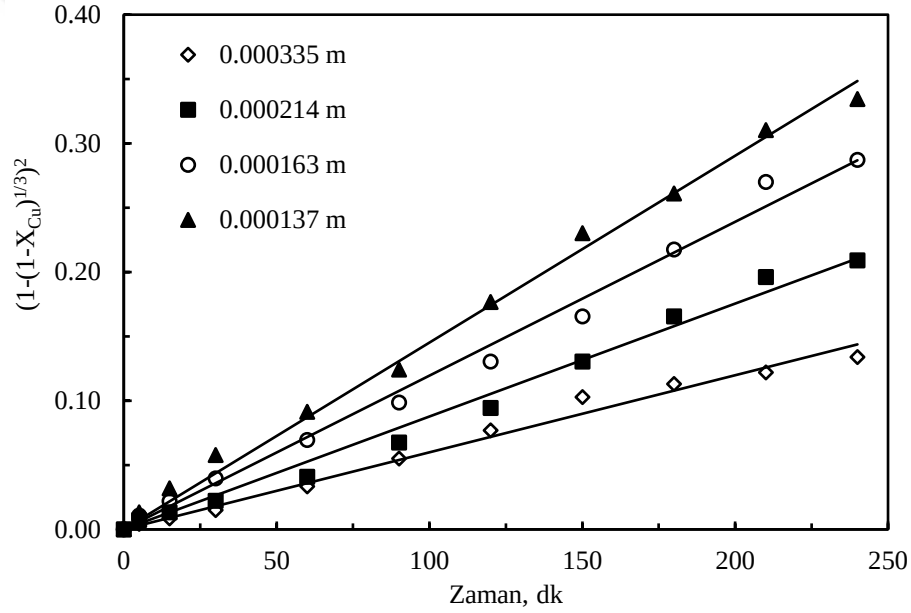
Zaman, dk	NH ₃ /NH ₄ NO ₃ derişimi, M			
	0.1/0.0288	0.38/0.110	0.5/0.144	1/0.288
	t/t^*			
5	0.00038	0.00102	0.00209	0.00290
15	0.00134	0.00226	0.00429	0.00632
30	0.00266	0.00405	0.00613	0.00866
60	0.00531	0.00683	0.00920	0.01266
90	0.00730	0.00943	0.01285	0.01639
120	0.00896	0.01364	0.01730	0.02116
150	0.01111	0.01825	0.02116	0.02663
180	0.01364	0.02364	0.02710	0.03337
210	0.01639	0.02789	0.03054	0.03638
240	0.01789	0.03089	0.03373	0.03897



Şekil 4.16: Çinko için farklı amonyak/amonyum nitrat derişimlerine ait zaman- t/t^* değışim grafiğı.

Çizelge 4.9: Bakır için farklı ortalama tane boyutlarına ait zamanla değişen t/t^* değerleri.

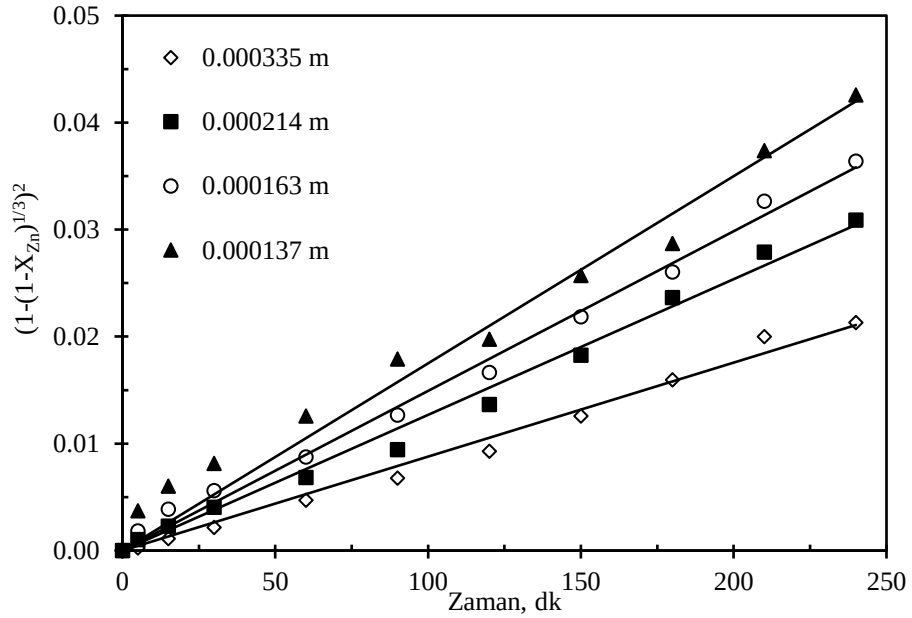
Zaman, dk	Ortalama tane boyutu, m			
	0.000335	0.000214	0.000163	0.000137
	t/t^*			
5	0.0042	0.0072	0.0106	0.0130
15	0.0085	0.0131	0.0218	0.0318
30	0.0150	0.0220	0.0394	0.0576
60	0.0334	0.0406	0.0693	0.0912
90	0.0549	0.0674	0.0985	0.1240
120	0.0767	0.0942	0.1303	0.1765
150	0.1026	0.1303	0.1653	0.2299
180	0.1128	0.1653	0.2175	0.2610
210	0.1217	0.1905	0.2698	0.3101
240	0.1279	0.1989	0.2871	0.3344



Şekil 4.17: Bakır için farklı ortalama tane boyutlarına ait zaman- t/t^* değişim grafiği.

Çizelge 4.10: Çinko için farklı ortalama tane boyutlarına ait zamanla değişen t/t^* değerleri.

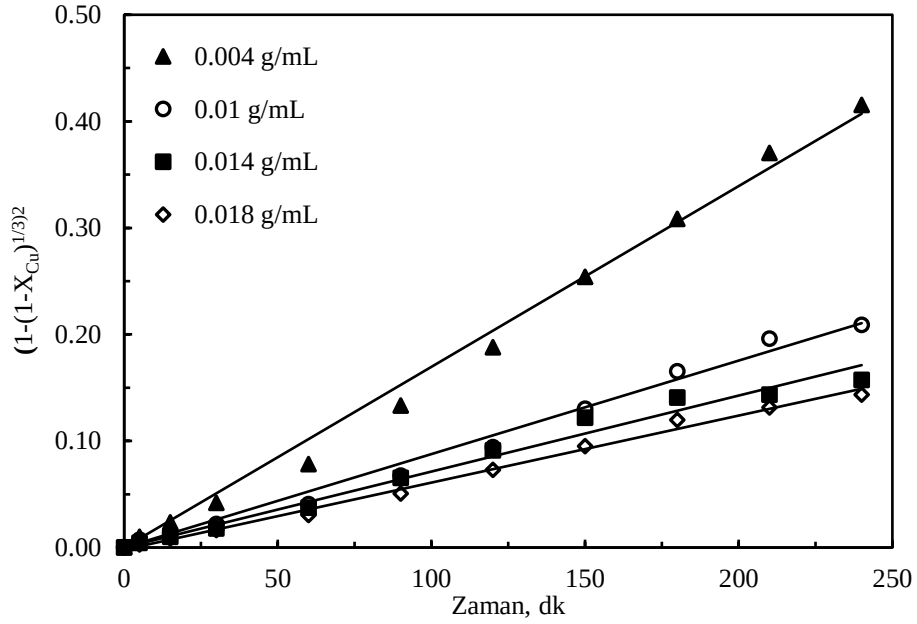
Zaman, dk	Ortalama tane boyutu, m			
	0.000335	0.000214	0.000163	0.000137
	t/t^*			
5	0.00023	0.00102	0.00183	0.00372
15	0.00109	0.00226	0.00386	0.00601
30	0.00216	0.00405	0.00559	0.00814
60	0.00471	0.00683	0.00874	0.01257
90	0.00676	0.00943	0.01266	0.01789
120	0.00928	0.01364	0.01662	0.01973
150	0.01257	0.01825	0.02183	0.02571
180	0.01595	0.02364	0.02601	0.02870
210	0.01999	0.02789	0.03264	0.03736
240	0.02129	0.03089	0.03638	0.04256



Şekil 4.18: Çinko için farklı ortalama tane boyutlarına ait zaman- t/t^* değişim grafiği.

Çizelge 4.11: Bakır için farklı katı/sıvı oranlarına ait zamanla değişen t/t^* değerleri.

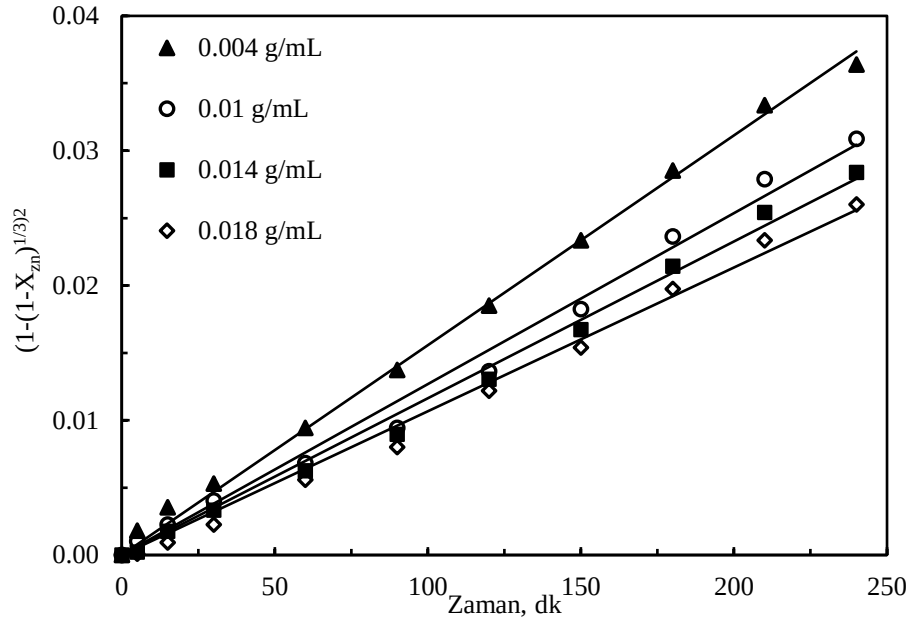
Zaman, dk	Katı/sıvı oranı, g mL ⁻¹			
	0.004	0.01	0.014	0.018
	t/t^*			
5	0.0101	0.0072	0.0044	0.0027
15	0.0234	0.0131	0.0100	0.0084
30	0.0419	0.0220	0.0177	0.0164
60	0.0781	0.0406	0.0374	0.0304
90	0.1333	0.0674	0.0652	0.0505
120	0.1877	0.0942	0.0912	0.0729
150	0.2540	0.1303	0.1217	0.0950
180	0.3083	0.1653	0.1407	0.1196
210	0.3703	0.1905	0.1433	0.1315
240	0.4151	0.1989	0.1571	0.1433



Şekil 4.19: Bakır için farklı katı/sıvı oranlarına ait zaman- t/t^* değişim grafiği.

Çizelge 4.12: Çinko için farklı katı/sıvı oranlarına ait zamanla değişen t/t^* değerleri.

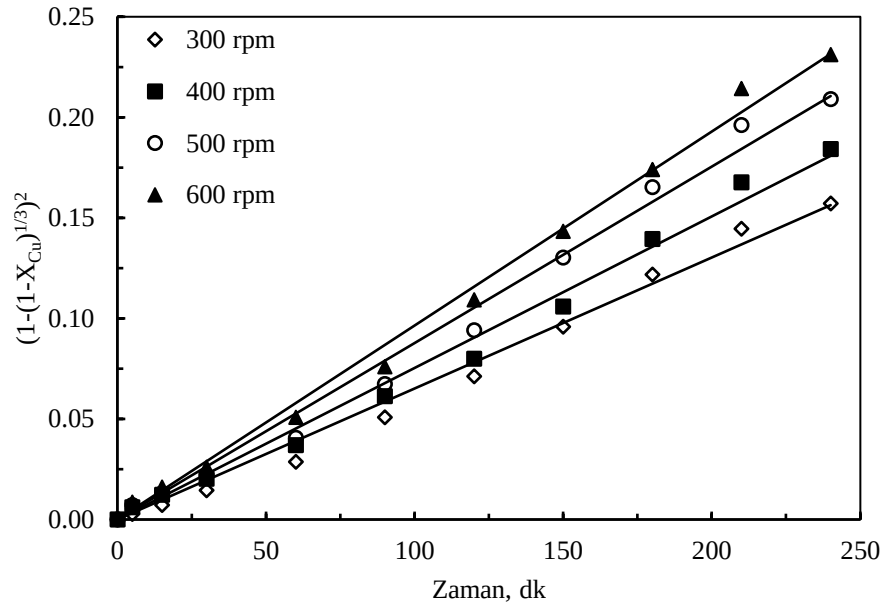
Zaman, dk	Katı/sıvı oranı, g mL ⁻¹			
	0.004	0.01	0.014	0.018
	t/t^*			
5	0.00180	0.00102	0.00021	0.00010
15	0.00354	0.00226	0.00177	0.00094
30	0.00531	0.00405	0.00332	0.00226
60	0.00943	0.00683	0.00626	0.00559
90	0.01374	0.00943	0.00896	0.00800
120	0.01849	0.01364	0.01305	0.01219
150	0.02336	0.01825	0.01673	0.01540
180	0.02854	0.02364	0.02143	0.01973
210	0.03337	0.02789	0.02540	0.02336
240	0.03638	0.03089	0.02837	0.02601



Şekil 4.20: Çinko için farklı katı/sıvı oranlarına ait zaman- t/t^* değişim grafiği.

Çizelge 4.13: Bakır için farklı karıştırma hızlarına ait zamanla değişen t/t^* değerleri.

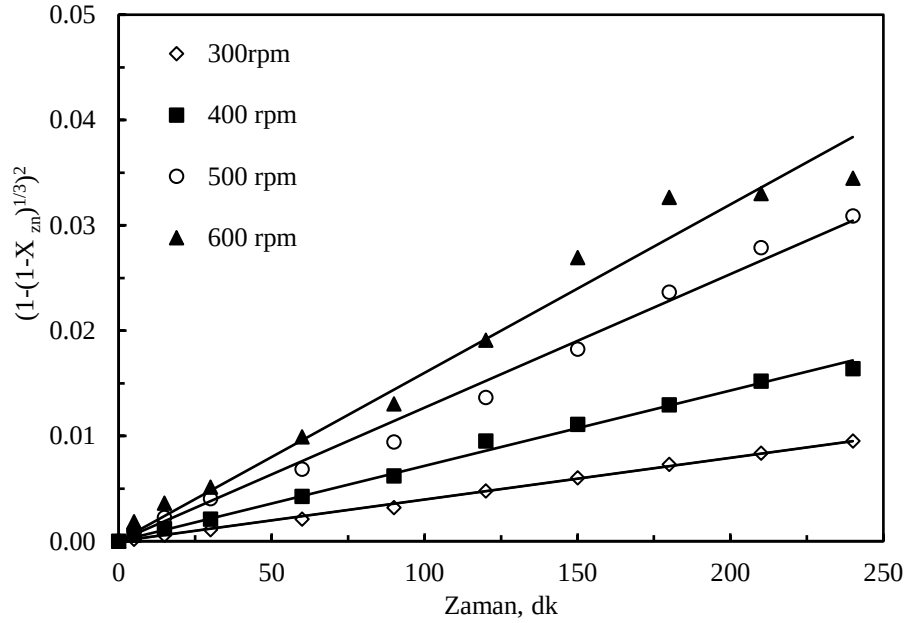
Zaman, dk	Karıştırma hızı, rpm			
	300	400	500	600
	t/t^*			
5	0.0027	0.0061	0.0072	0.0086
15	0.0072	0.0123	0.0131	0.0161
30	0.0144	0.0202	0.0220	0.0260
60	0.0287	0.0370	0.0406	0.0507
90	0.0507	0.0613	0.0674	0.0760
120	0.0712	0.0799	0.0942	0.1093
150	0.0959	0.1059	0.1303	0.1433
180	0.1217	0.1394	0.1653	0.1740
210	0.1446	0.1676	0.1905	0.2142
240	0.1571	0.1842	0.1989	0.2311



Şekil 4.21: Bakır için farklı karıştırma hızlarına ait zaman- t/t^* değişim grafiği.

Çizelge 4.14: Çinko için farklı karıştırma hızlarına ait zamanla değişen t/t^* değerleri.

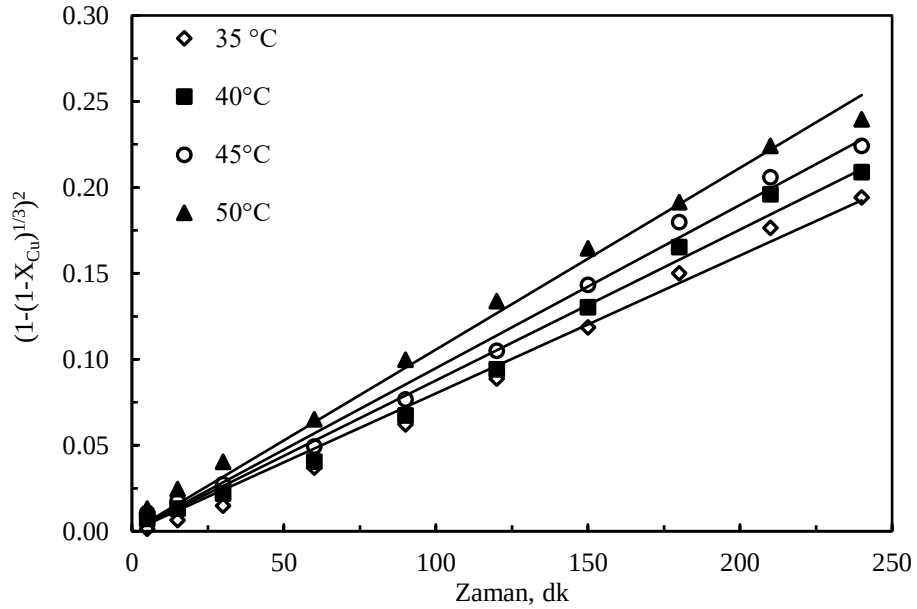
Zaman, dk	Karıştırma hızı, rpm			
	300	400	500	600
	t/t^*			
5	0.00018	0.00059	0.00102	0.00186
15	0.00057	0.00119	0.00226	0.00363
30	0.00109	0.00209	0.00405	0.00514
60	0.00209	0.00424	0.00683	0.00992
90	0.00319	0.00619	0.00943	0.01305
120	0.00476	0.00951	0.01364	0.01911
150	0.00601	0.01111	0.01825	0.02694
180	0.00730	0.01295	0.02364	0.03264
210	0.00836	0.01519	0.02789	0.03301
240	0.00951	0.01639	0.03089	0.03448



Şekil 4.22: Çinko için farklı karıştırma hızlarına ait zaman- t/t^* değişim grafiği.

Çizelge 4.15: Bakır için farklı sıcaklıklara ait zamanla değişen t/t^* değerleri.

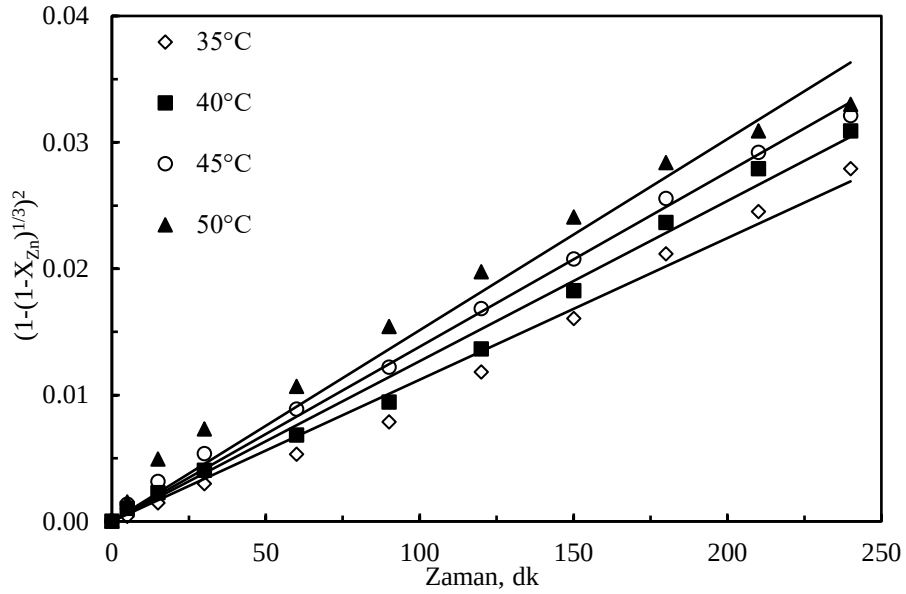
Zaman, dk	Sıcaklık, °C			
	35	40	45	50
	t/t^*			
5	0.0014	0.0072	0.0108	0.0132
15	0.0064	0.0131	0.0175	0.0245
30	0.0149	0.0220	0.0273	0.0404
60	0.0370	0.0406	0.0493	0.0652
90	0.0622	0.0674	0.0767	0.0999
120	0.0888	0.0942	0.1049	0.1339
150	0.1185	0.1303	0.1433	0.1645
180	0.1500	0.1653	0.1799	0.1914
210	0.1765	0.1905	0.2059	0.2241
240	0.1851	0.1989	0.2241	0.2397



Şekil 4.23: Bakır için farklı sıcaklıklara ait zaman- t/t^* değişim grafiği.

Çizelge 4.16: Çinko için farklı sıcaklıklara ait zamanla değişen t/t^* değerleri.

Zaman, dk	Sıcaklık, °C			
	35	40	45	50
	t/t^*			
5	0.00039	0.00102	0.00134	0.00154
15	0.00145	0.00226	0.00315	0.00492
30	0.00298	0.00405	0.00536	0.00730
60	0.00531	0.00683	0.00889	0.01067
90	0.00785	0.00943	0.01219	0.01540
120	0.01182	0.01364	0.01684	0.01973
150	0.01606	0.01825	0.02077	0.02408
180	0.02116	0.02364	0.02556	0.02837
210	0.02451	0.02789	0.02920	0.03089
240	0.02789	0.03089	0.03211	0.03301



Şekil 4.24: Çinko için farklı sıcaklıklara ait zaman- t/t^* değişim grafiği.

Çizelge 4.17: Bakır için kararlı halde ürün tabakasından difüzyon kontrollü karışık kinetik modelin görünür hız sabiti değerleri ve regresyon katsayıları.

Parametreler	Kararlı halde ürün tabakasından difüzyon kontrollü karışık kinetik model	
	$(1-(1-X_{Cu})^{1/3})^2$	R^2
	k_m, dk^{-1}	
Derişim, M		
0.1	0.00008	0.9913
0.38	0.00086	0.9957
0.5	0.00120	0.9978
1	0.00300	0.9994
Katı tanecik boyutu, m		
0.000335	0.00059	0.9925
0.000214	0.00086	0.9957
0.000163	0.00120	0.9967
0.000137	0.00145	0.9980
Katı/sıvı oranı, g mL ⁻¹		
0.004	0.00170	0.9971
0.01	0.00086	0.9957
0.014	0.00071	0.9927
0.018	0.00062	0.9974
Karıştırma hızı, rpm		
300	0.00065	0.9957
400	0.00075	0.9962
500	0.00086	0.9957
600	0.00096	0.9978
Sıcaklık, °C		
35 °C	0.00079	0.9954
40 °C	0.00086	0.9957
45 °C	0.00095	0.9976
50 °C	0.00106	0.9974

Denklem 4.10’da verilen görünür hız sabiti (k_m), değişken parametrelerin etkileri cinsinden ifade edilirse bakır için,

$$k_m = k_o \cdot (C)^a \cdot (TB)^b \cdot (K/S)^c \cdot (KH)^d \cdot \exp(-E_A/RT) \quad (4.13)$$

ve çinko için,

$$k_m = k_o' \cdot (C)^{a1} \cdot (TB)^{b1} \cdot (K/S)^{c1} \cdot (KH)^{d1} \cdot \exp(-E_{A1}/RT) \quad (4.14)$$

denklemleri yazılabilir. Denklem 4.13 ve Eşitlik 4.14’te; k_o ve k_o' , Arrhenius sabitini, C amonyak derişimini (M), TB ortalama katı cevherin tane boyutu değerini (m), KH karıştırma hızı değerini (rpm), K/S katı/sıvı oranı değerini (g mL⁻¹), E_A ve E_{A1} sırasıyla bakır ve çinko için aktivasyon enerjisi değerini (kJ/mol), R ideal gaz sabitini (kJ mol⁻¹.K⁻¹) ve T reaksiyonun sıcaklık değerini (K) göstermektedir. Üstel a, b, c, d ve $a1, b1, c1, d1$ değerleri ise sırasıyla bakır ve çinko için reaksiyon hız ifadesinin derişime, tane boyutuna, katı/sıvı oranına ve karıştırma hızına olan bağıllılığını göstermektedir

Çizelge 4.18: Çinko için kararlı halde ürün tabakasından difüzyon kontrollü karışık kinetik modelin görünür hız sabit değerleri ve regresyon katsayıları.

Parametreler	Kararlı halde ürün tabakasından difüzyon kontrollü karışık kinetik model	
	$(1-(1-X_{Zn})^{1/3})^2$	
	k_m, dk^{-1}	R^2
Derişim, M		
0.1	0.000076	0.9987
0.38	0.000127	0.9965
0.5	0.000145	0.9968
1	0.000175	0.9916
Katı tanecik boyutu, m		
0.000335	0.000088	0.9955
0.000214	0.000127	0.9965
0.000163	0.000149	0.9975
0.000137	0.000175	0.9917
Katı/sıvı oranı, g mL ⁻¹		
0.004	0.000156	0.9989
0.01	0.000127	0.9965
0.014	0.000116	0.9977
0.018	0.000107	0.9967
Karıştırma hızı, rpm		
300	0.000040	0.9991
400	0.000072	0.9981
500	0.000127	0.9965
600	0.000160	0.9908
Sıcaklık, °C		
35 °C	0.000112	0.9942
40 °C	0.000127	0.9965
45 °C	0.000138	0.9985
50 °C	0.000151	0.9910

Denklem 4.9 ve Denklem 4.13 birlikte yazılırsa bakır için hız ifadesi,

$$[1 - (1 - X_{Cu})^{1/3}]^2 = k_o \cdot (C)^a \cdot (TB)^b \cdot (K/S)^c (KH)^d \cdot \exp(-E_A/R \cdot T) \cdot t \quad (4.15)$$

Denklem 4.9 ve Denklem 4.14 birlikte yazılırsa çinko için hız ifadesi,

$$[1 - (1 - X_{Zn})^{1/3}]^2 = k'_o \cdot (C)^{a1} \cdot (TB)^{b1} (K/S)^{c1} (KH)^{d1} \cdot \exp(-E_{A1}/R \cdot T) \cdot t \quad (4.16)$$

olarak yazılmış olur. Böylece malahit cevherinden bakır ve çinko liç kinetiğini ifade eden matematiksel model temsili olarak Denklem 4.15 ve Eşitlik 4.16'daki gibi yazılabilir.

Reaksiyon hızını etkileyen bu değişken parametrelerin reaksiyon hızına etkileri aşağıda belirlenmiştir.

4.4.1 Reaksiyon hızının parametrelere bağıllığının belirlenmesi

Çizelge 4.17 ve Çizelge 4.18'den faydalanarak, değişken parametrelerin üs değerleri olan a, b, c, d ve $a1, b1, c1, d1$ ile aktivasyon enerjileri (E_A), (E_{A1}) belirlenebilir. Böylece liç kinetiğini temsil eden model denklemleri tam olarak yazılmış olur.

Bakır için reaksiyon hız sabiti ile amonyak derişimi arasındaki ilişkinin belirlenebilmesi için farklı derişimlerde belirlenen görünür hız sabitinin (k_1') sayısal değerleri Çizelge 4.19'da verilmiştir. Görünür hız sabiti ile amonyak derişimi arasında, Denklem 4.17'deki ilişki yazılabilir.

$$k_1' = k_1 \cdot (C)^a \quad (4.17)$$

Çizelge 4.19'da değerleri hesaplanan $\ln k_1'$ ve $\ln C$ değerleri Şekil 4.25'te grafiğe geçirildiği zaman oluşan doğrunun eğimi $a=1.5949$ olarak bulunmuştur. Böylece bakır için amonyak derişimi ile reaksiyon hız sabiti arasındaki bağıntı;

$$k_1' = k_1 \cdot (C)^{1.5949} \quad (4.18)$$

ile ifade edilebilir.

Çizelge 4.19: Bakır için farklı amonyak derişimlerinde belirlenen görünür hız sabitleri.

C, M	0.1	0.38	0.5	1
k_1'	0.00008	0.00086	0.0012	0.003
$\ln C$	-2.303	-0.968	-0.693	0.000
$\ln k_1'$	-9.433	-7.059	-6.725	-5.809

Çinko için reaksiyon hız sabiti ile amonyak derişimi arasındaki ilişkinin belirlenebilmesi için farklı derişimlerde belirlenen görünür hız sabitinin (k_1'') sayısal değerleri Çizelge 4.20'de verilmiştir. Görünür hız sabiti ile amonyak derişimi arasında Denklem 4.19'daki ilişki yazılabilir.

$$k_1'' = k_1' \cdot (C)^{a1} \quad (4.19)$$

Çizelge 4.20'de değerleri hesaplanan $\ln k_1''$ ve $\ln C^{a1}$ değerleri Şekil 4.26'da grafiğe geçirildiği zaman oluşan doğrunun eğimi $a1=0.3692$ olarak bulunmuştur. Böylece çinko için amonyak derişimi ile reaksiyon hız sabiti arasındaki bağıntı;

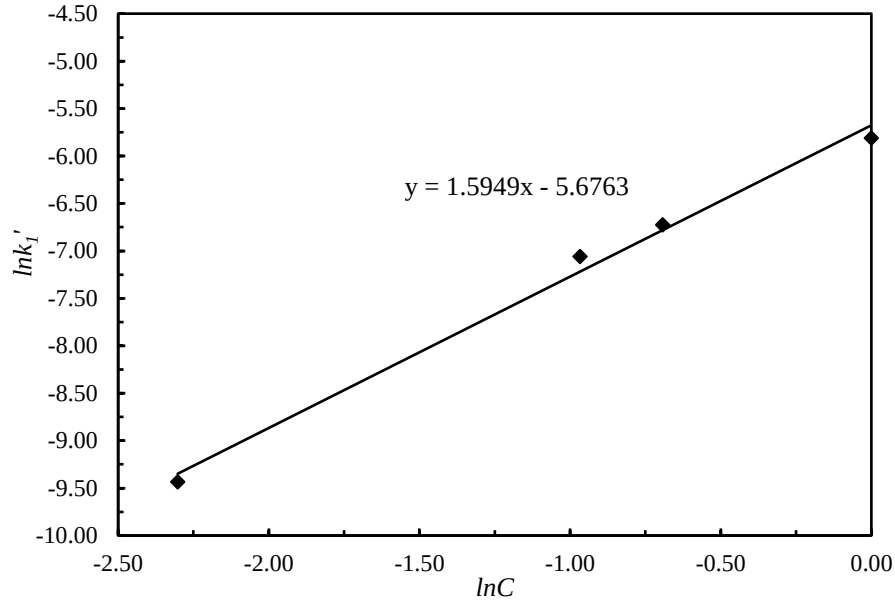
$$k_1'' = k_1' \cdot (C)^{0.3692} \quad (4.20)$$

ile ifade edilebilir.

Bakır için reaksiyon hız sabiti ile ortalama tane boyutu arasındaki ilişkinin belirlenebilmesi için farklı tane boyutlarında belirlenen görünür hız sabitinin (k_2') sayısal

değerleri Çizelge 4.21’de verilmiştir. Reaksiyon hız sabiti ile ortalama tane boyutu arasında Denklem 4.21’deki ilişki yazılabilir.

$$k_1 = k_2 \cdot (TB)^b \quad (4.21)$$



Şekil 4.25: Bakır için farklı amonyak derişimlerindeki $\ln C$ ile $\ln k_1'$ değerlerinin değişimi.

Çizelge 4.20: Çinko için farklı amonyak derişimlerinde belirlenen görünür hız sabitleri.

C, M	0.1	0.38	0.5	1
k_1''	0.000076	0.000127	0.000145	0.000175
$\ln C$	-2.303	-0.968	-0.693	0
$\ln k_1''$	-9.485	-8.971	-8.839	-8.651

Reaksiyon hız sabitinin ortalama tane boyutu ile ilişkisinin belirlenebilmesi için çözelti derişiminden bağımsız olan hız sabiti değerleri Denklem 4.22’den belirlenebilir.

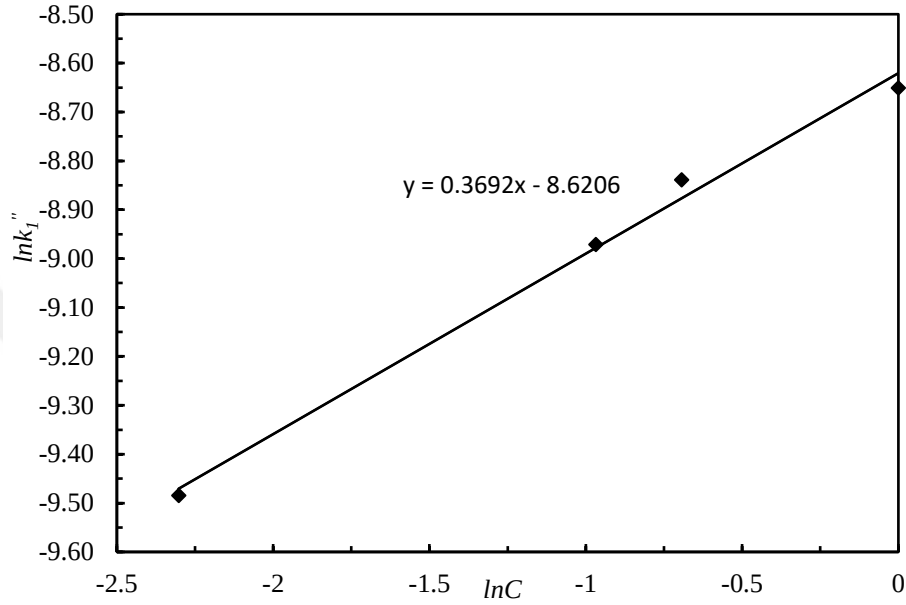
$$k_1 = \frac{k_2'}{(C)^{1.5949}} \quad (4.22)$$

Denklem 4.22’deki derişimden bağımsız hız sabiti denemelerinde sabit tutulan amonyak derişim değeri 0.38 M’dır. Denklem 4.22’ye göre belirlenen k_1 değerleri Çizelge 4.21’de gösterilmiş ve Şekil 4.27’de $\ln(TB)$ ’ye karşı $\ln k_1$ grafiğı oluşturulmuştur. Denklem 4.15’te gösterilen ortalama tane boyutunun üs değeri olan b , Şekil 4.27’deki doğrunun eğiminden $b=-1.0101$ olarak bulunmuştur. Böylece bakır için reaksiyon hız sabiti ile ortalama tane boyutu arasında Denklem 4.23’teki ilişki yazılabilir.

$$k_1 = k_2 \cdot (TB)^{-1.0101} \quad (4.23)$$

Çinko için reaksiyon hız sabiti ile ortalama tane boyutu arasındaki ilişkinin belirlenebilmesi için farklı tane boyutlarında belirlenen görünür hız sabitinin (k_2'') sayısal değerleri Çizelge 4.23'te verilmiştir. Reaksiyon hız sabiti ile ortalama tane boyutu arasında Denklem 4.24'teki ilişki yazılabilir.

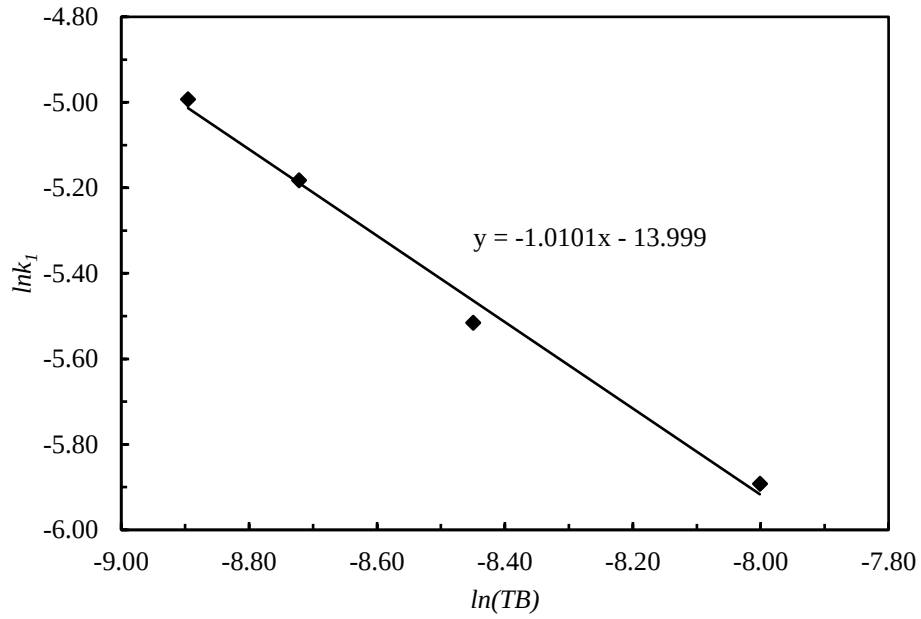
$$k_1' = k_2' \cdot (TB)^{b_1} \quad (4.24)$$



Şekil 4.26: Çinko için farklı amonyak derişimlerdeki $\ln C$ ile $\ln k_1''$ değerlerinin değışimi.

Çizelge 4.21: Bakır için farklı tane boyutlarında belirlenen görünür hız sabitleri.

$TB \cdot 10^{-6}, m$	137	163	214	335
k_2'	0.00145	0.00120	0.00086	0.00059
$k_1' \cdot 10^3$	6.785	5.615	4.024	2.761
$\ln(TB)$	-8.896	-8.722	-8.450	-8.001
$\ln k_1'$	-4.993	-5.182	-5.515	-5.892



Şekil 4.27: Bakır için farklı tane boyutlarındaki $\ln(TB)$ ile $\ln k_1$ değerlerinin değişimi.

Reaksiyon hız sabitinin ortalama tane boyutu ile ilişkisinin belirlenebilmesi için çözelti derişiminden bağımsız olan hız sabiti değerleri Denklem 4.25'ten belirlenebilir.

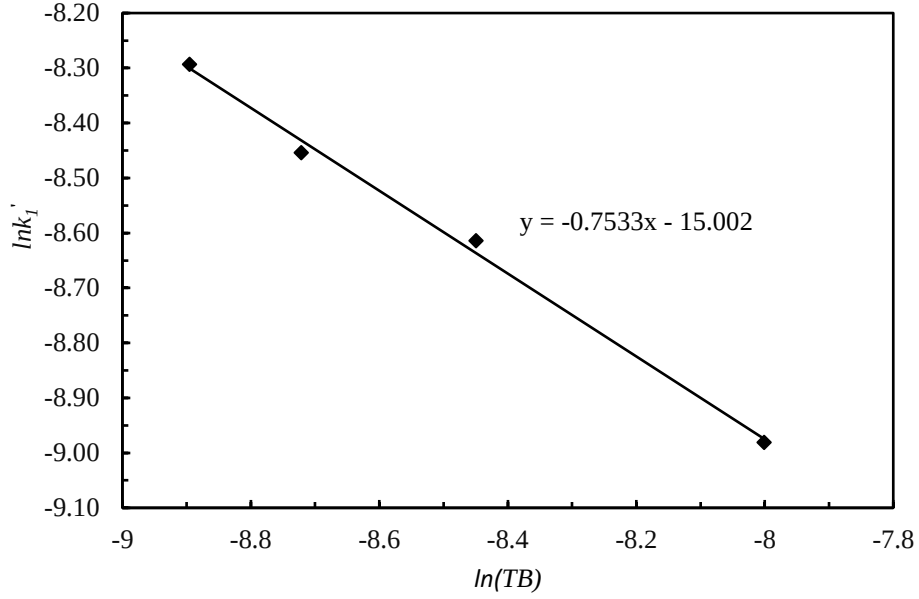
$$k_{1'} = \frac{k_2''}{(C)^{0.3692}} \quad (4.25)$$

Denklem 4.25'teki derişimden bağımsız hız sabiti denemelerinde sabit tutulan amonyak derişim değeri 0.38 M'dır. Denklem 4.25'e göre belirlenen $k_{1'}$ değerleri Çizelge 4.22'de gösterilmiş ve Şekil 4.28'de $\ln(TB)$ 'ye karşı $\ln k_{1'}$ grafiğı oluşturulmuştur. Denklem 4.16'de gösterilen ortalama tane boyutunun üs değeri olan b_1 , Şekil 4.28'deki doğrunun eğiminden $b_1 = -0.7533$ olarak bulunmuştur. Böylece çinko için reaksiyon hız sabiti ile ortalama tane boyutu arasında Denklem 4.26'daki ilişki yazılabilir.

$$k_{1'} = k_2'(TB)^{-0.7533} \quad (4.26)$$

Çizelge 4.22: Çinko için farklı tane boyutlarında belirlenen görünür hız sabitleri.

$TB \cdot 10^{-6}, m$	137	163	214	335
k_2''	0.000175	0.000149	0.000127	0.000088
$k_{1'} \cdot 10^4$	2.501	2.130	1.815	1.258
$\ln(TB)$	-8.896	-8.722	-8.450	-8.001
$\ln k_{1'}$	-8.293	-8.454	-8.614	-8.981



Şekil 4.28: Çinko için farklı tane boyutlarındaki $\ln(TB)$ ile $\ln k_1'$ değerlerinin değişimi.

Bakır için reaksiyon hız sabiti ile katı/sıvı oranı arasındaki ilişkinin belirlenebilmesi için farklı katı/sıvı oranlarında belirlenen görünür hız sabitinin (k_3') sayısal değerleri Çizelge 4.23'te verilmiştir. Reaksiyon hız sabiti ile katı/sıvı oranı arasında Denklem 4.27'deki ilişki yazılabilir.

$$k_2 = k_3 \cdot \left(\frac{K}{S}\right)^c \quad (4.27)$$

Reaksiyon hız sabitinin katı/sıvı oranı ile ilişkisinin belirlenebilmesi için çözelti derişiminden ve ortalama tane boyutundan bağımsız olan hız sabiti değerleri Denklem 4.28'den belirlenebilir.

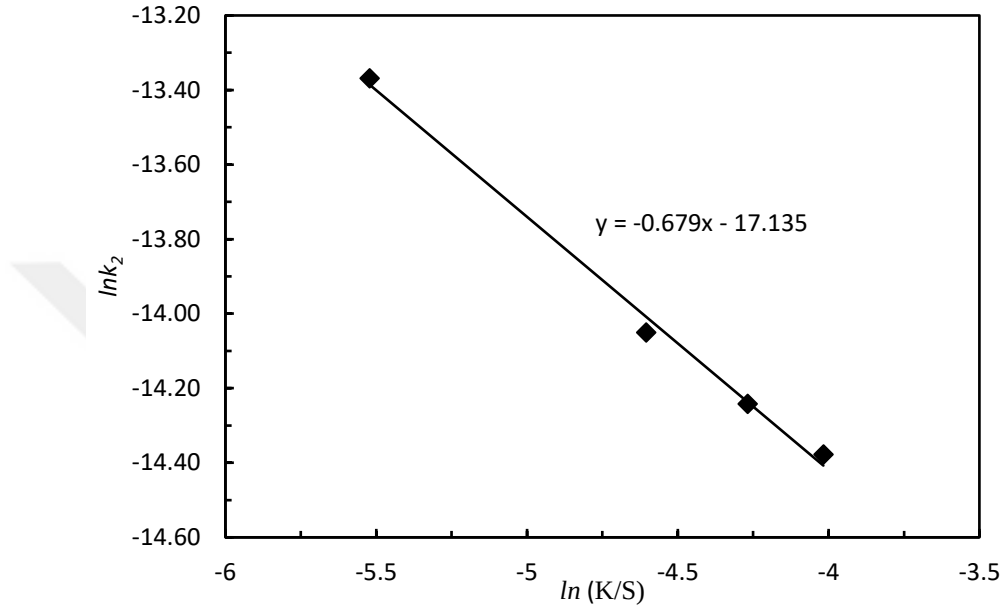
$$k_2 = \frac{k_3'}{(C)^{1.5949} \cdot (TB)^{-1.0101}} \quad (4.28)$$

Denklem 4.28'deki derişimden ve ortalama tane boyutundan bağımsız hız sabiti denemelerinde sabit tutulan değerler 0.38 M ve 0.000214 m'dir. Böylece Eşitlik 4.29'dan belirlenen k_2 değerleri Çizelge 4.23'te gösterilmiş ve Şekil 4.29'da $\ln(K/S)$ 'ye karşı $\ln k_2$ grafiği oluşturulmuştur. Denklem 4.15'te gösterilen katı/sıvı oranının üst değeri olan c, Şekil 4.29'daki doğrunun eğiminden $c=-0.679$ olarak bulundu. Böylece bakır için reaksiyon hız sabiti ile ortalama tane boyutu arasında Denklem 4.29'daki ilişki yazılabilir.

$$k_2 = k_3 \cdot \left(\frac{K}{S}\right)^{-0.679} \quad (4.29)$$

Çizelge 4.23: Bakır için farklı katı/sıvı oranlarında belirlenen görünür hız sabitleri.

$K/S, \text{ g mL}^{-1}$	0.004	0.01	0.014	0.018
k_3'	0.00170	0.00086	0.00071	0.00062
$k_2 \cdot 10^6$	1.563	0.791	0.653	0.570
$\ln(K/S)$	-5.521	-4.605	-4.269	-4.017
$\ln k_2$	-13.368	-14.050	-14.242	-14.377



Şekil 4.29: Bakır için farklı katı/sıvı oranındaki $\ln(K/S)$ ile $\ln k_2$ değerlerinin değişimi.

Çinko için reaksiyon hız sabiti ile katı/sıvı oranı arasındaki ilişkinin belirlenebilmesi için farklı katı/sıvı oranlarında belirlenen görünür hız sabitinin (k_3'') sayısal değerleri Çizelge 4.24'te verilmiştir. Reaksiyon hız sabiti ile katı/sıvı oranı arasında Denklem 4.30'daki ilişki yazılabilir.

$$k_2' = k_3' \cdot \left(\frac{K}{S}\right)^{c_1} \quad (4.30)$$

Reaksiyon hız sabitinin katı/sıvı oranı ile ilişkisinin belirlenebilmesi için çözelti derişiminden ve ortalama tane boyutundan bağımsız olan hız sabiti değerleri Denklem 4.31'den belirlenebilir.

$$k_2' = \frac{k_3''}{(C)^{0.3692} \cdot (TB)^{-0.7533}} \quad (4.31)$$

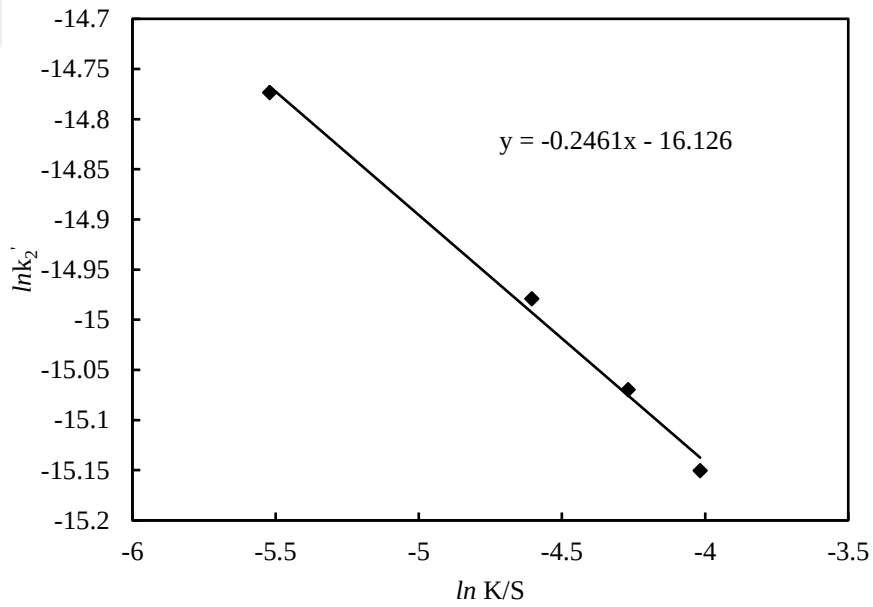
Derişimden ve ortalama tane boyutundan bağımsız hız sabiti denemelerinde sabit tutulan değerler 0.38 M ve $214 \cdot 10^{-6}$ m'dir. Böylece Denklem 4.32'den belirlenen k_2' değerleri Çizelge 4.24'te gösterilmiş ve Şekil 4.30'da $\ln(K/S)$ 'ye karşı $\ln k_2'$ grafiği

oluşturulmuştur. Denklem 4.16’de gösterilen K/S oranının üstel değeri olan $c1$, Şekil 4.30’daki doğrunun eğiminden $c1=-0.2461$ olarak bulundu. Böylece çinko için reaksiyon hız sabiti ile katı/sıvı oranı arasında Denklem 4.32’deki ilişki yazılabilir.

$$k_2' = k_3' \cdot \left(\frac{K}{S}\right)^{-0.2461} \quad (4.32)$$

Çizelge 4.24: Çinko için farklı katı/sıvı oranlarında belirlenen görünür hız sabitleri.

$K/S, \text{ g mL}^{-1}$	0.004	0.01	0.014	0.018
k_3''	0.000156	0.000127	0.000116	0.000107
$k_2' \cdot 10^8$	3.836	3.124	2.853	2.632
$\ln(K/S)$	-5.522	-4.605	-4.269	4.017
$\ln k_2'$	-14.773	-14.979	-15.070	-15.150



Şekil 4.30: Çinko için farklı katı/sıvı oranlarındaki $\ln(K/S)$ ile $\ln k_2'$ değerlerinin değişimi.

Bakır için reaksiyon hız sabiti ile karıştırma hızı arasındaki ilişkinin belirlenebilmesi için farklı karıştırma hızları ile belirlenen görünür hız sabitinin (k_4') sayısal değerleri Çizelge 4.25’te verilmiştir. Reaksiyon hız sabiti ile karıştırma hızı arasında Denklem 4.33’teki ilişki yazılabilir.

$$k_3 = k_4 (KH)^d \quad (4.33)$$

Reaksiyon hız sabitinin karıştırma hızı ile ilişkisinin belirlenebilmesi için çözelti derişiminden, ortalama tane boyutundan ve katı/sıvı oranından bağımsız olan hız sabiti değerleri Denklem 4.34’ten belirlenebilir.

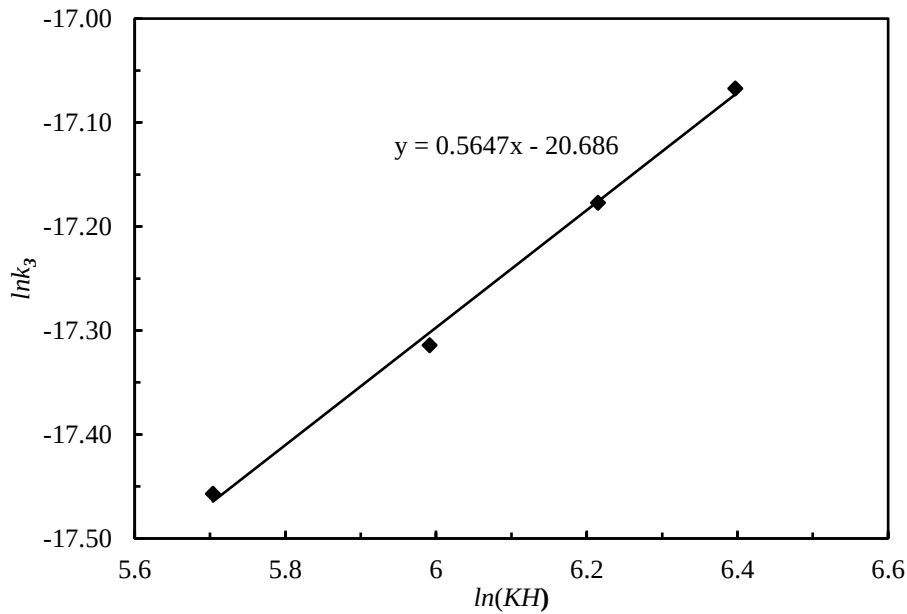
$$k_3 = \frac{k_4'}{(C)^{1.5949} \cdot (TB)^{-1.0101} \cdot \left(\frac{K}{S}\right)^{-0.679}} \quad (4.34)$$

Derişimden, ortalama tane boyutundan ve katı/sıvı oranından bağımsız hız sabiti denemelerinde sabit tutulan değerler 0.38 M, $214 \cdot 10^{-6}$ m ve 0.01 g mL^{-1} 'dir. Böylece denklem 4.35'ten hesaplanan k_3 değerleri Çizelge 4.25'te gösterilmiş ve Şekil 4.31'de $\ln(KH)$ 'ya karşı $\ln k_3$ grafiğı oluşturulmuştur. Denklem 4.15'te gösterilen karıştırma hızının üstel değeri olan d , Şekil 4.31'deki doğrunun eğiminden $d=0.5647$ olarak bulundu. Böylece bakır için reaksiyon hız sabiti ile karıştırma hızı arasında Denklem 4.35'teki ilişki yazılabilir.

$$k_3 = k_4 \cdot (KH)^{0.5647} \quad (4.35)$$

Çizelge 4.25: Bakır için farklı karıştırma hızlarında belirlenen görünür hız sabitleri.

KH , rpm	300	400	500	600
k_4'	0.00065	0.00075	0.00086	0.00096
$k_3 \cdot 10^8$	2.621	3.024	3.468	3.871
$\ln(KH)$	5.704	5.991	6.215	6.397
$\ln k_3$	-17.457	-17.314	-17.177	-17.067



Şekil 4.31: Bakır için farklı karıştırma hızlarındaki $\ln(KH)$ ile $\ln k_3$ değerlerinin değişimi.

Çinko için reaksiyon hız sabiti ile karıştırma hızı arasındaki ilişkinin belirlenebilmesi için farklı karıştırma hızları ile belirlenen görünür hız sabitinin (k_4'') sayısal değerleri Çizelge 4.26'da verilmiştir. Kimyasal reaksiyon hız sabiti ile karıştırma hızı arasındaki ilişki Denklem 4.36 ile ifade edilebilir.

$$k_{3'} = k_{4'} \cdot (KH)^{0.5647} \quad (4.36)$$

Reaksiyon hız sabitinin karıştırma hızı ile ilişkisinin belirlenebilmesi için çözelti derişiminden, ortalama tane boyutundan ve katı/sıvı oranından bağımsız olan hız sabiti değerleri Denklem 4.37'ten belirlenebilir.

$$k_{3'} = \frac{k_{4''}}{(C)^{0.3692} \cdot (TB)^{-0.7533} \cdot (\frac{K}{S})^{-0.2461}} \quad (4.37)$$

Derişimden, ortalama tane boyutundan ve katı/sıvı oranından bağımsız hız sabiti denemelerinde sabit tutulan değerler 0.38 M, $214 \cdot 10^{-6}$ m ve 0.01 g mL^{-1} dir. Böylece Denklem 4.38'den hesaplanan $k_{3'}$ değerleri Çizelge 4.26'da gösterilmiş ve Şekil 4.32'de $\ln(KH)$ 'ya karşı $\ln k_{3'}$ grafiği oluşturulmuştur. Denklem 4.16'da gösterilen karıştırma hızının üs değeri olan $d1$ Şekil 4.32'deki doğrunun eğiminden $d1 = 2.0649$ olarak bulundu. Böylece çinko için reaksiyon hız sabiti ile karıştırma hızı arasında Denklem 4.38'deki ilişki yazılabilir.

$$k_{3'} = k_{4'} \cdot (KH)^{2.0649} \quad (4.38)$$

Çizelge 4.26: Çinko için farklı karıştırma hızlarında belirlenen görünür hız sabitleri.

KH, rpm	300	400	500	600
$k_{4''}$	0.00004	0.000072	0.000127	0.00016
$k_{3'} \cdot 10^8$	3.167	5.701	10.057	12.669
$\ln(KH)$	5.704	5.991	6.215	6.397
$\ln k_{3'}$	-17.268	-16.680	-16.112	-15.881

Bakır için hız sabiti ile sıcaklık arasındaki ilişkinin belirlenebilmesi için farklı sıcaklıklarda belirlenen görünür hız sabitinin (k_5') sayısal değerleri Çizelge 4.27'de verilmiştir. Kimyasal reaksiyon hız sabiti ile sıcaklık arasındaki ilişki Denklem 4.39 ile ifade edilebilir.

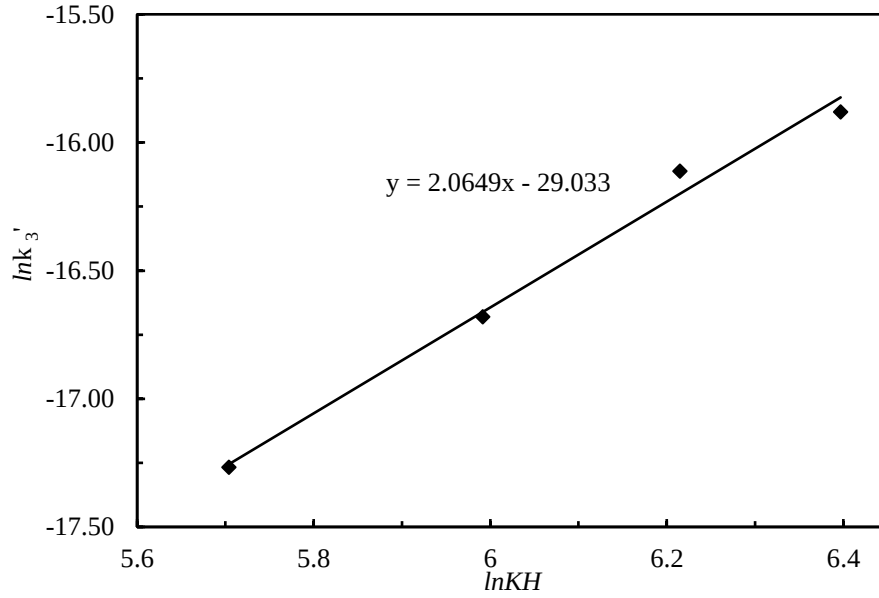
$$k_4 = k_o \cdot \exp\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (4.39)$$

Reaksiyon hız sabitinin sıcaklık ile ilişkisinin belirlenebilmesi için çözelti derişiminden, ortalama tane boyutundan, katı/sıvı oranından ve karıştırma hızından bağımsız olan hız sabiti değerleri Denklem 4.40'tan belirlenebilir.

$$k_4 = \frac{k_5'}{(C)^{1.5949} \cdot (TB)^{-1.0101} \cdot (\frac{K}{S})^{-0.679} \cdot (KH)^{0.5647}} \quad (4.40)$$

Derişim, ortalama tane boyutu, katı/sıvı oranı ve karıştırma hızından bağımsız olan hız sabiti denemelerinde sabit tutulan değerler 0.38 M, $214 \cdot 10^{-6}$ m, 0.01 g mL^{-1} ve 500 rpm'dir.

Böylece Denklem 4.41'den hesaplanan k_4 değerleri Çizelge 4.27'de gösterilmiş ve Şekil 4.33'te $1/T$ 'ye karşı $\ln k_4$ grafiği oluşturulmuştur. Bu doğrunun eğiminden $-E_a/R$ 'nin sayısal değeri -1951 K olarak hesaplanmıştır. Böylece bu değerden yola çıkarak aktivasyon enerjisi yani E_a ;



Şekil 4.32: Çinko için farklı karıştırma hızlarındaki $\ln(KH)$ ile $\ln k_3'$ değerlerinin değişimi.

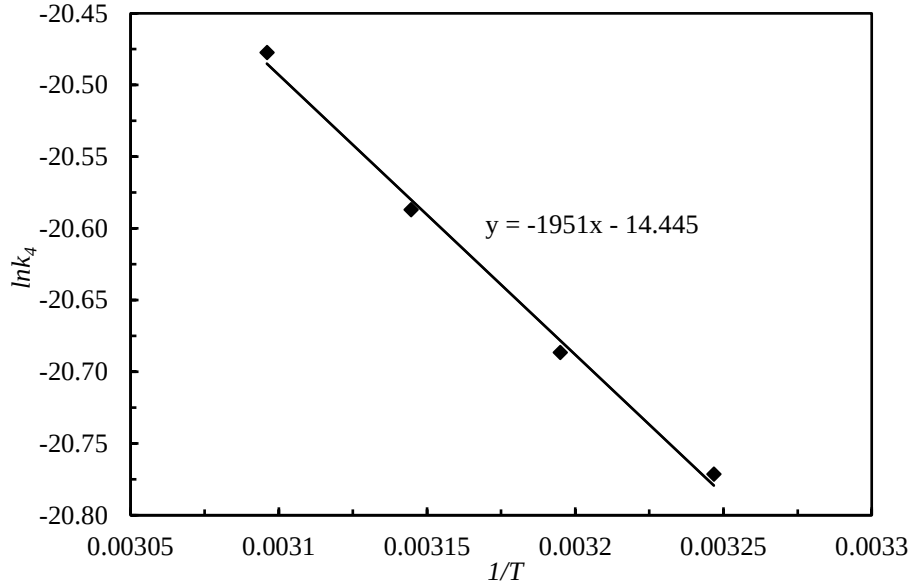
$E_a = 8.314 \text{ J. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} * (1951 \text{ K}) = 16220.614 \text{ J. mol}^{-1} = 16.22 \text{ kJ. mol}^{-1}$ (4.41) olarak hesaplanmıştır. Doğrunun kayma değeri olan -14.445'ten faydalanarak Arrhenius sabiti değerinin yani üstel ön faktör $5.3 \cdot 10^{-7} \text{ dk}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.27: Bakır için farklı sıcaklıklarda belirlenen görünür hız sabitleri.

$T, ^\circ\text{C}$	35	40	45	50
T, K	308	313	318	323
k_5'	0.00079	0.00086	0.00095	0.00106
$k_4 \cdot 10^9$	0.953	1.037	1.146	1.279
$1/T \cdot 10^3$	3.247	3.195	3.145	3.096
$\ln k_4$	-20.771	-20.687	-20.587	-20.477

Çinko için reaksiyon hız sabiti ile sıcaklık arasındaki ilişkinin belirlenebilmesi için farklı sıcaklıklar ile belirlenen görünür hız sabitinin (k_5'') sayısal değerleri Çizelge 4.28'de verilmiştir. Kimyasal reaksiyon hız sabiti ile sıcaklık arasındaki ilişki Denklem 4.42 ile ifade edilebilir.

$$k_{4'} = k_o \cdot \exp \left(\frac{E_{A1}}{R \cdot T} \right) \quad (4.42)$$



Şekil 4.33: Bakır için farklı sıcaklıklardaki $1/T$ ile $\ln k_4$ değerlerinin değişimi.

Reaksiyon hız sabitinin sıcaklık ile ilişkisinin belirlenebilmesi için çözelti derişiminden, ortalama tane boyutundan, katı/sıvı oranından ve karıştırma hızından bağımsız olan hız sabiti değerleri Denklem 4.43'ten belirlenebilir.

$$k_{4'} = \frac{k_{5''}}{(C)^{0.3692} \cdot (TB)^{-0.7533} \cdot \left(\frac{K}{S}\right)^{-0.2461} \cdot (KH)^{2.0649}} \quad (4.43)$$

Derişim, ortalama tane boyutu, katı/sıvı oranı ve karıştırma hızından bağımsız olan hız sabiti denemelerinde sabit tutulan değerler 0.38 M, $214 \cdot 10^{-6}$ m, 0.01 g mL^{-1} ve 500 rpm'dir. Böylece Denklem 4.44'ten hesaplanan $k_{4'}$ değerleri Çizelge 4.28'de gösterilmiş ve Şekil 4.34'te $1/T$ 'ye karşı $\ln k_{4'}$ grafiğı oluşturulmuştur. Bu doğrunun eğiminden $-E_{a1}/R$ 'nin sayısal değeri -1950.7 K olarak hesaplanmıştır. Böylece bu değerden yola çıkarak aktivasyon enerjisi yani E_{a1} ;

$$E_{a1} = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot (1950.7 \text{ K}) = 16218.12 \text{ J mol}^{-1} = 16.22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (4.44)$$

olarak hesaplanmıştır. Doğrunun kayma değeri olan -22.728'ten faydalanarak Arrhenius sabiti değerinin yani üstel ön faktörü $1.35 \cdot 10^{-10} \text{ dk}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Böylece bakır için tüm bağımsız parametrelerdeki sabit değerler olan k_0 , a , b , c , d değerleri ve aktivasyon enerjisinin (E_A) belirlenmesiyle Denklem 4.15'teki denklem aşağıdaki matematiksel modelle temsil edilebilir.

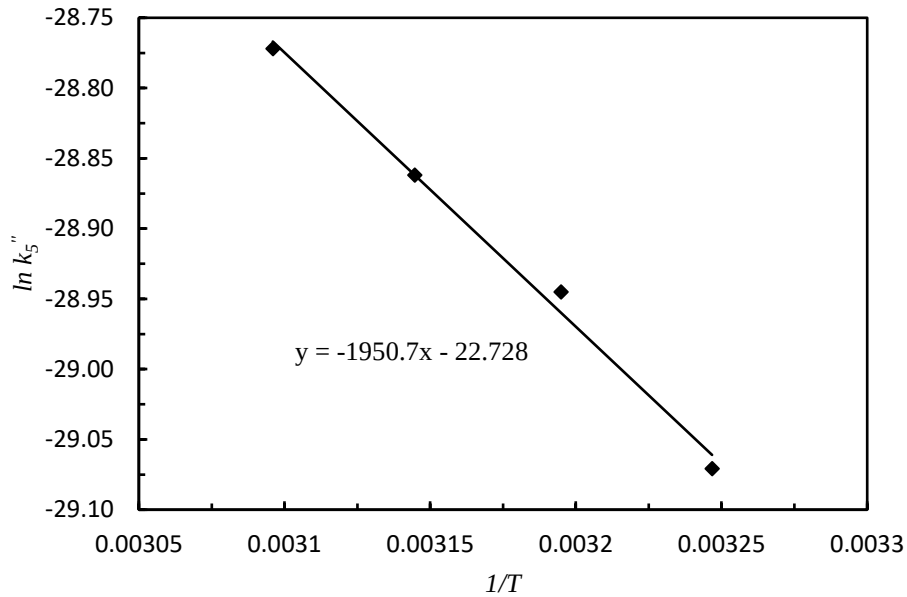
$$[1 - (1 - X_{Cu})^{\frac{1}{3}}]^2 = 5.3 \cdot 10^{-7} \cdot (C)^{1.5949} \cdot (TB)^{-1.0101} \cdot \left(\frac{K}{S}\right)^{-0.6791} \cdot (KH)^{0.5647} \cdot \exp\left(\frac{-1951}{T}\right) \cdot t \quad (4.45)$$

Çinko için tüm bağımsız parametrelerdeki sabit değerler olan k_0 , a_1 , b_1 , c_1 , d_1 ve E_{A1} değerlerinin belirlenmesiyle Denklem 4.16'daki denklem aşağıdaki matematiksel modelle temsil edilebilir.

$$[1 - (1 - X_{Zn})^{\frac{1}{3}}]^2 = 1.35 \cdot 10^{-10} \cdot (C)^{0.3692} \cdot (TB)^{-0.7533} \cdot \left(\frac{K}{S}\right)^{-0.2461} \cdot (KH)^{2.0649} \cdot \exp\left(\frac{-1950.7}{T}\right) \cdot t \quad (4.46)$$

Çizelge 4.28: Çinko için farklı sıcaklıklarda belirlenen görünür hız sabitinin değerleri.

$T, ^\circ\text{C}$	35	40	45	50
T, K	308	313	318	323
k_5''	0.000112	0.000127	0.000138	0.000151
$k_4' \cdot 10^{13}$	2.370	2.687	2.920	3.195
$1/T \cdot 10^3$	3.247	3.195	3.145	3.010
$\ln k_4'$	-29.070	-28.945	-28.862	-28.772

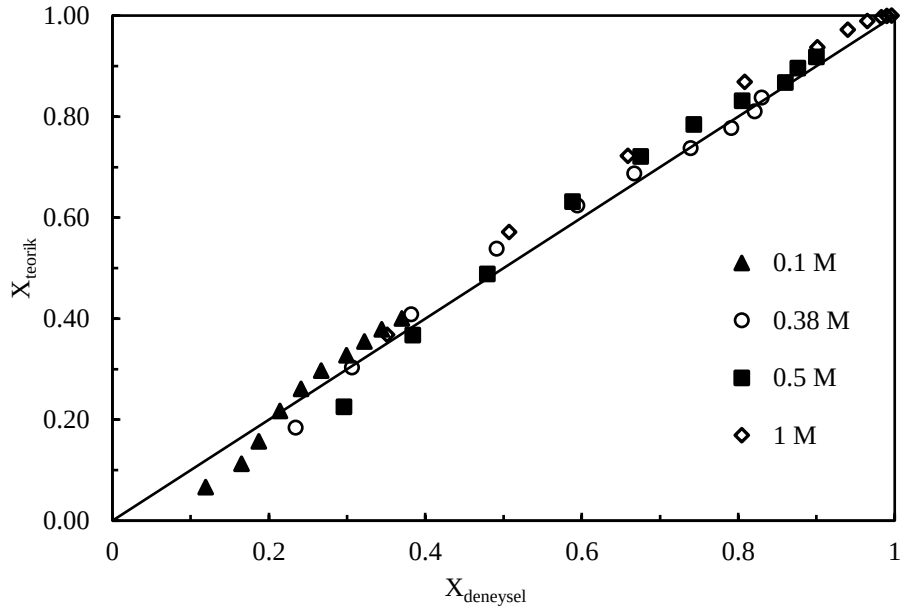


Şekil 4.34: Çinko için farklı sıcaklıklardaki $1/T$ ile $\ln k_4$ değerlerinin değişimi.

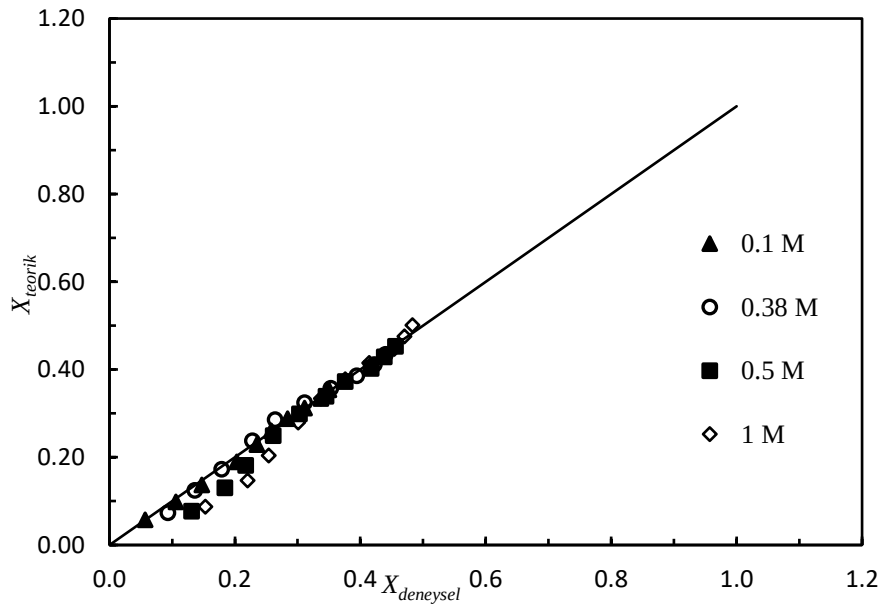
Bu eşitliklerden görüldüğü gibi amonyak derişimi, karıştırma hızı ve sıcaklığın artması malahit cevherinden bakır ve çinkonun çözünme hızında artışa, tane boyutu ile katı/sıvı oranının artması çözünme hızında azalışa neden olmaktadır.

Denklem 4.45 ve Denklem 4.46'daki kinetik modellerden elde edilen teorik dönüşüm değerleriyle (X_{teorik}) deneysel olarak elde edilen değerler ($X_{deneysel}$) grafiğe geçirilerek model ile deneysel verilerin uygunluğu belirlenmiştir. Bakır ve çinko için parametrelerin tümü için grafiğe geçirilen $X_{deneysel} - X_{teorik}$ değerleri Şekil 4.35 ile 4.44 arasında verilmiştir Çözelti konsantrasyonu, ortalama tane boyutu, karıştırma hızı, katı/sıvı oranı ve sıcaklık parametreleri için Şekil 4.35 ile Şekil 4.44 arasında verilen grafiklerden, bakırın ve çinkonun

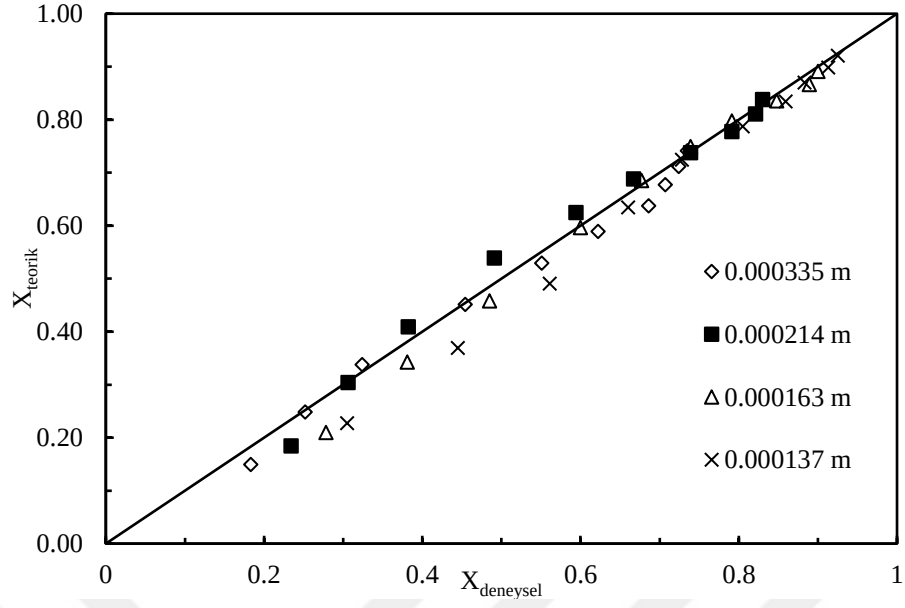
kinetiğinde karışık kinetik modelden belirlenen teorik dönüşüm değerleri ile deneylerden elde edilen dönüşüm değerlerinin uyum içerisinde oldukları gözlemlenmektedir. Böylece malahit cevherinin amonyak/amonyum nitrat tampon çözeltisinde çözünmesi için hız kontrol basamağı olarak kararlı halde ürün tabakasından difüzyon kontrollü karışık kinetik modelinin temsili olarak kullanılabileceği söylenebilir.



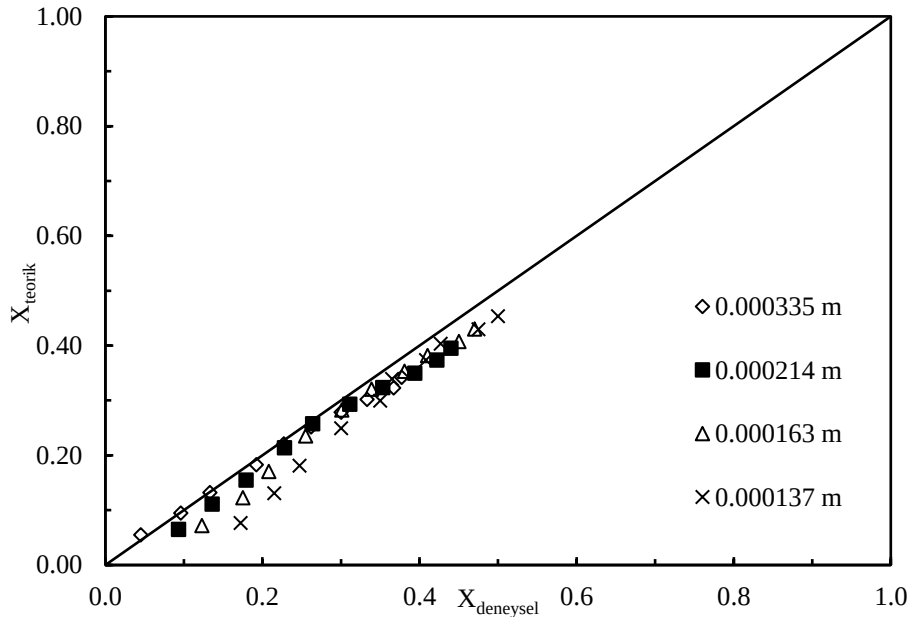
Şekil 4.35: Bakır için farklı amonyak derişimlerinde $X_{deneyisel}$ - X_{teorik} grafiğı.



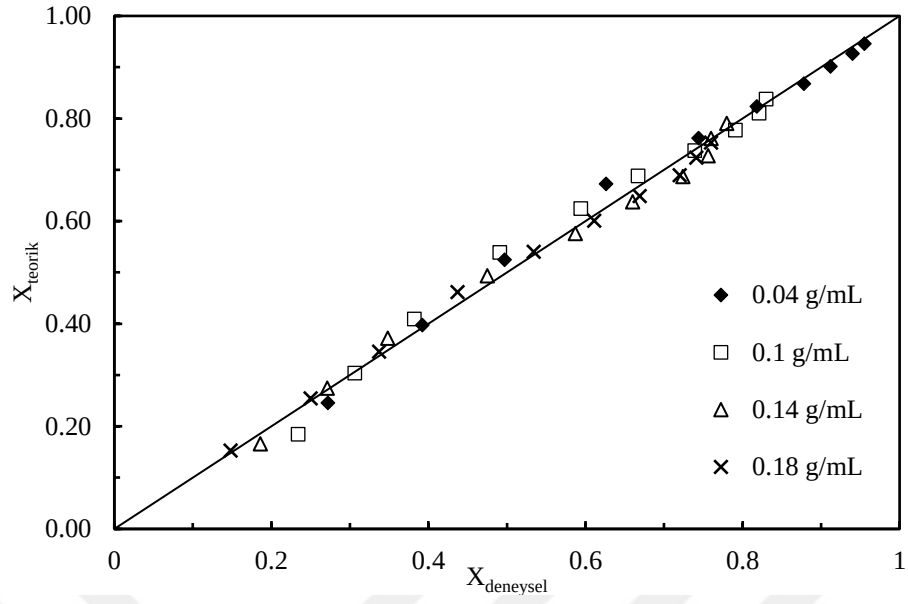
Şekil 4.36: Çinko için farklı amonyak derişimlerinde $X_{deneyisel}$ - X_{teorik} grafiğı.



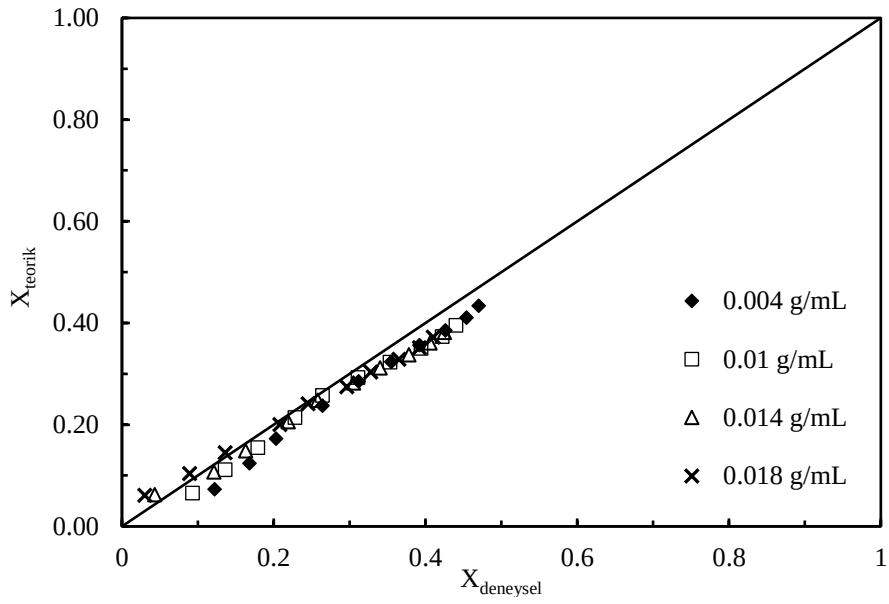
Şekil 4.37: Bakır için farklı tane boyutlarında $X_{\text{deneysel}}-X_{\text{teorik}}$ grafiği.



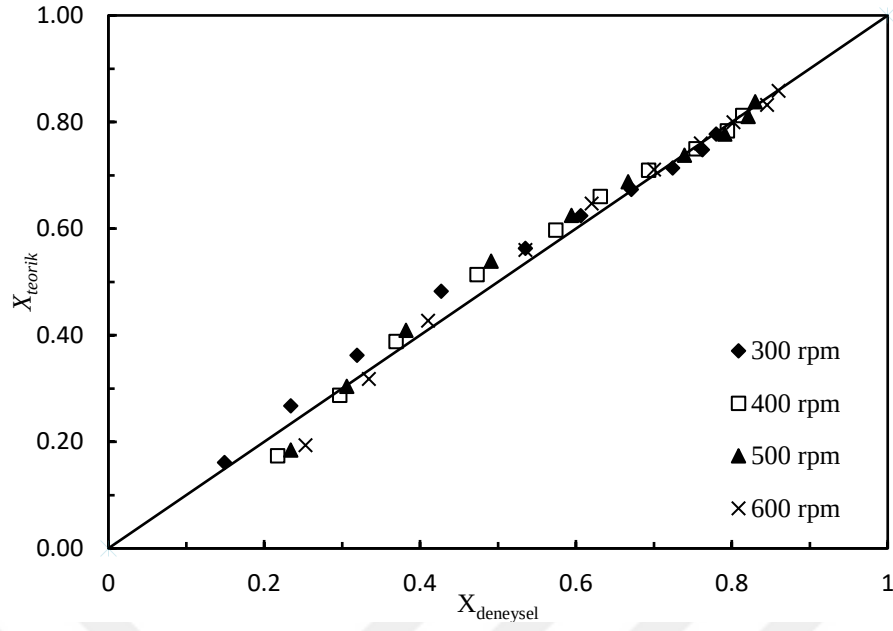
Şekil 4.38: Çinko için farklı tane boyutlarında $X_{\text{deneysel}}-X_{\text{teorik}}$ grafiği.



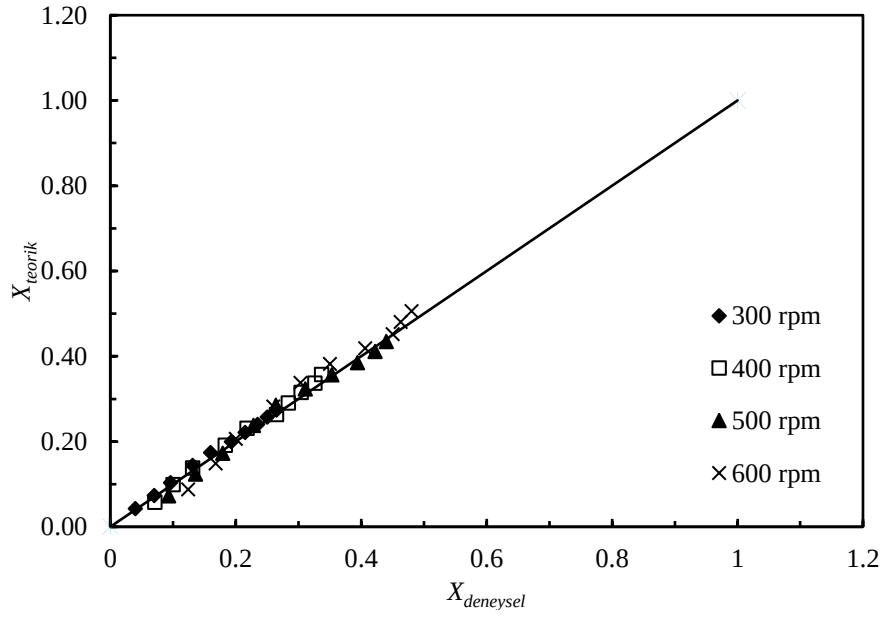
Şekil 4.39: Bakır için farklı katı/sıvı oranlarında $X_{deneysel}$ - X_{teorik} grafiği.



Şekil 4.40: Çinko için farklı katı/sıvı oranlarında $X_{deneysel}$ - X_{teorik} grafiği.



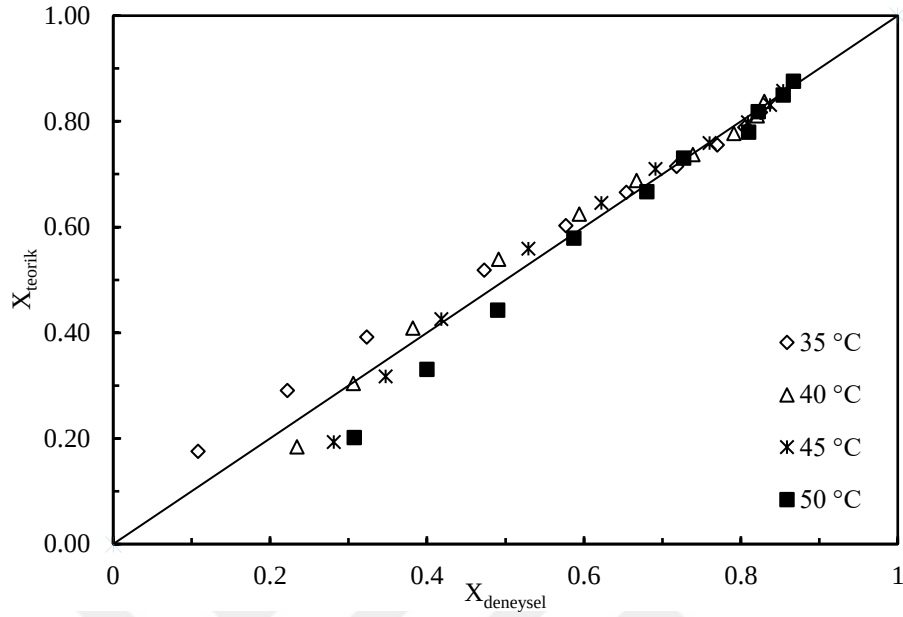
Şekil 4.41: Bakır için farklı karıştırma hızlarında $X_{deneysel}$ - X_{teorik} grafiği.



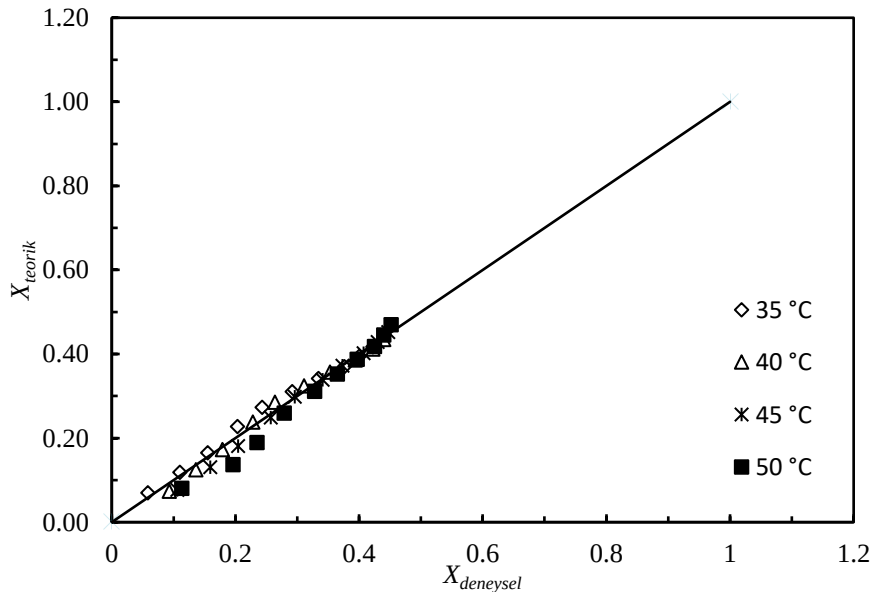
Şekil 4.42: Çinko için farklı karıştırma hızlarında $X_{deneysel}$ - X_{teorik} grafiği.

Difüzyon kontrollü heterojen reaksiyonlarda sıcaklık çok etkili olmazken reaksiyon kontrollü heterojen reaksiyonlarda sıcaklık oldukça etkindir. Literatürde difüzyon kontrollü reaksiyonların genellikle 40 kJ/mol'den daha düşük aktivasyon enerjisine sahip olduğu belirtilirken, reaksiyon kontrollü reaksiyonların ise 40 kJ/mol'den daha yüksek aktivasyon enerjisine sahip olduğu bildirilir (Ekmekyapar ve diğ, 2012). Bu çalışmada aktivasyon

enerjisi hem bakır hem de çinko için 16.22 kJ/mol olarak hesaplandığından ve ayrıca reaksiyon hızının sıcaklığa bağlılığı düşük düzeyde olduğundan, malahit cevherinin



Şekil 4.43: Bakır için farklı sıcaklıklarda $X_{deneyisel}$ - X_{teorik} grafiği.



Şekil 4.44: Çinko için farklı sıcaklıklarda $X_{deneyisel}$ - X_{teorik} grafiği.

amonyak/amonyum nitrat çözeltilerindeki çözünme reaksiyonunun difüzyon kontrollü olduğu söylenebilir.

Malahit cevheri için liç kinetiği literatürde oldukça fazla bulunmaktadır. Bu çalışmalar incelendiğinde liç kinetiği çoğunlukla difüzyon kontrollü olduğu ifade edilmiştir. Bingöl ve

Canbazoğlu (2004) yaptıkları çalışmada malahit cevherinin çözünme kinetiğinin sülfürik asit çözeltilerinde difüzyon kontrollü modele, Ekmekyapar ve diğ. (2015) yaptığı başka bir çalışmada malahitin amonyum sülfat çözeltilerinde ürün filminden difüzyon kontrollü modele, Oudenne ve Olson (1983) yaptığı bir çalışmada amonyum karbonat çözeltilerinde kimyasal reaksiyon kontrollü modele, Künkül ve diğ. (2013) amonyum asetat ile yaptığı bir çalışmada karışık kinetik modele daha uygun olduğu ve bu modelle kontrol edildiği bildirilmiştir.

Tez çalışmasının liç bölümünde malahit cevherinin çözünmesini etkileyen parametreler olan amonyak/amonyum nitrat derişimi, ortalama tane boyutu, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı ve liç ortamının sıcaklığının etkileri incelenmiştir. Araştırılan bağımsız değişkenlerin bakırın ve çinkonun çözünmesinde önemli bir etkisinin olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak liç işleminin uygun şartlara getirilmesiyle cevher içeriğindeki bakırın ve çinkonun seçici olarak çözelti ortamına geçebileceği belirlenmiştir.

Liç kinetiği çalışmalarının küçülen çekirdek modeli esasına dayanarak kararlı halde ürün tabakasından difüzyon kontrollü karışık kinetik modele uyduğu belirlenmiştir. Çalışmalar sonucunda çözücü derişimi, karıştırma hızı ve liç ortamının sıcaklığının artması ile çözünmenin arttığı ancak ortalama tane boyutunun ve katı/sıvı oranının artması ile çözünmenin azaldığı bulunmuştur. Malahitin amonyak/amonyum nitrat çözeltilerindeki çözünme kinetiğini temsil eden modelin bakır için Denklem 4.45 ve çinko için Denklem 4.46'de verilen denklemler ile temsil edilebileceği belirlenmiştir.

Sonuç olarak malahit cevherindeki bakır ve çinkoyu uygun proses şartlarında seçici bir şekilde çözmek amacıyla amonyak/amonyum nitrat çözeltilerinin kullanılabileceği söylenebilir.

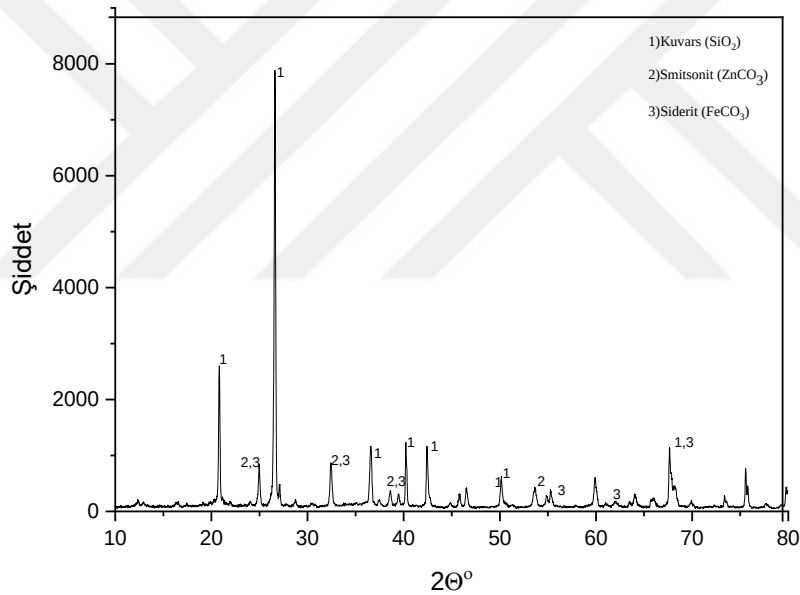
Son olarak 0.38 M/0.110 M $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$ çözelti konsantrasyonunda ve 40°C sıcaklıkta yapılan deney şartlarında liç deneyleri sonunda kalan katı kalıntının XRD spektrumu Şekil 4.45'te gösterilmiştir. XRD spektrumunda liç işlemi sonunda elde edilen kalıntıda $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (malahit) piki görülmemektedir. Katı kalıntı kuvars, smitsonit ve siderit yapılarından oluşmuştur. Bundan dolayı deney koşullarının optimize edilmesiyle cevherdeki bakırın istenilen oranda çözündürülebileceği ve çinkonun ise kısmi olarak çözündürülebileceği söylenebilir.

4.5 Sentezlenen Katalizörlerin Karakterizasyonu

Bu bölümde sentezlenen katalizörün karakterizasyon sonuçları verilmiştir. Katalizörün karakterizasyonunda XRD, BET yüzey alanı, SEM-EDS, TGA-DTA analiz ve FTIR spektrometresi kullanılmıştır.

4.5.1 X-ışını kırınım

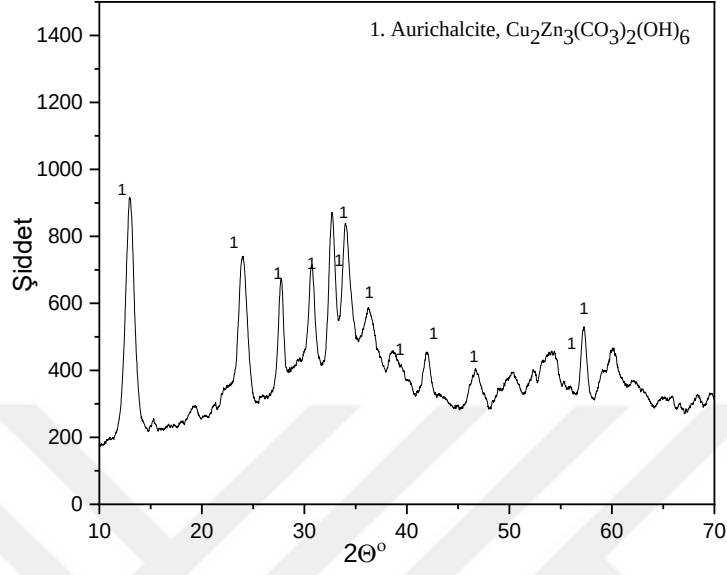
Çöktürme işlemi sonunda elde edilen karbonat formundaki öncül ile katı ürünün katalizör olarak kullanılabilmesi için 350 °C’de oksijen gazının 1 L/dk debiyle beslenmesi ile 6 saat süresince bir tüp fırında kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Karbonat formundaki öncül ürün ile kalsine edilen katalizörün X-ışını kırınım difraktogramları sırasıyla Şekil 4.46 (a) ve (b)’de verilmiştir



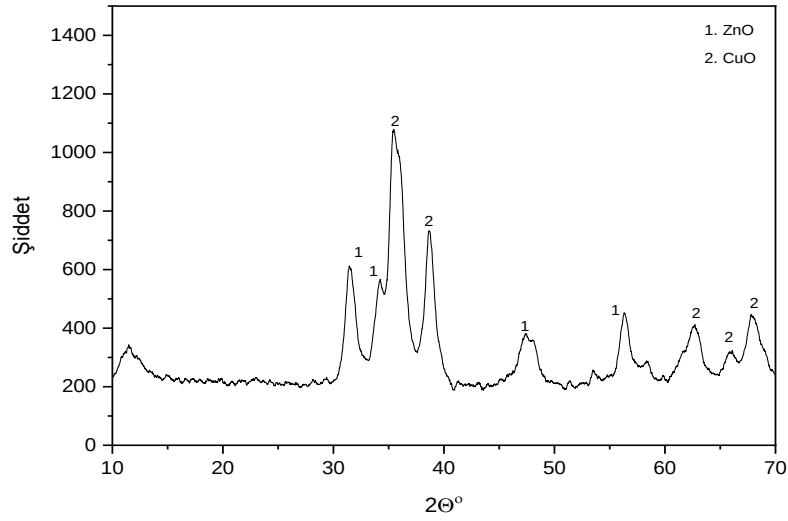
Şekil 4.45: Liç işleminden sona kalan katının XRD spektrumu.

Şekil 4.46 a’da aurichalcite ait karakteristik pikler görülmektedir. Bu piklerin CO_3^{2-} formunda olan aurichalcite fazına ait olduğu tespit edilmiştir. Aurichalcite’in en yüksek iki piki 13.0° ve 34.3° değerinde belirlenmiştir. Bu piklerin dışında aurichalcite’in diğer kırınım pikleri $20^\circ < 2\theta < 60^\circ$ ’de gözlenmiştir (Behrens ve diğ, 2009; Wang ve Liu, 2014). Şekil 4.46 b’de kalsine katalizörün X-ışını difraktogramı incelendiğinde, CO_3^{2-} formundaki yapı kaybolarak bunun yerine CuO ve ZnO fazları oluşmuştur. CuO’in en yüksek iki piki 2θ ’nın, 35.2° ve 38.5° değerlerinde ve ZnO’in en yüksek piki ise 31.7° değerinde gözlenmiştir. Gözlemlenen piklere ek olarak, ZnO ve CuO kırınım pikleri $30^\circ < 2\theta < 70^\circ$ ’de gözlenmiştir

(Çelik, 2012). Bu veriler ışığında kalsinasyon işleminden sonra elde edilen katı ürünün CuO/ZnO katalizörü olduğu anlaşılmıştır.



(a)



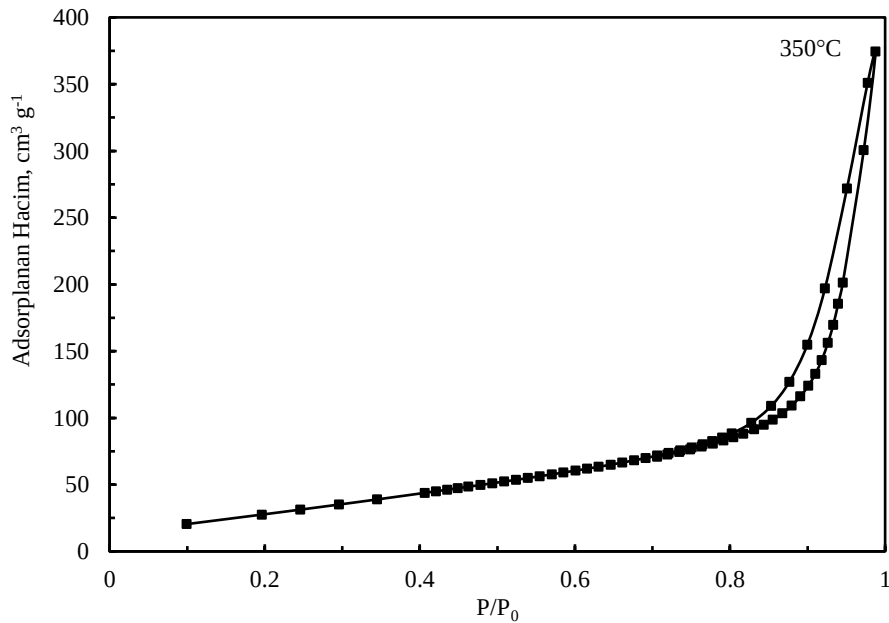
(b)

Şekil 4.46: a) Çöktürme işlemi sonunda elde edilen öncül katı ürün b) katı ürünün kalsinasyondan sonraki X-ışını difraktogramları.

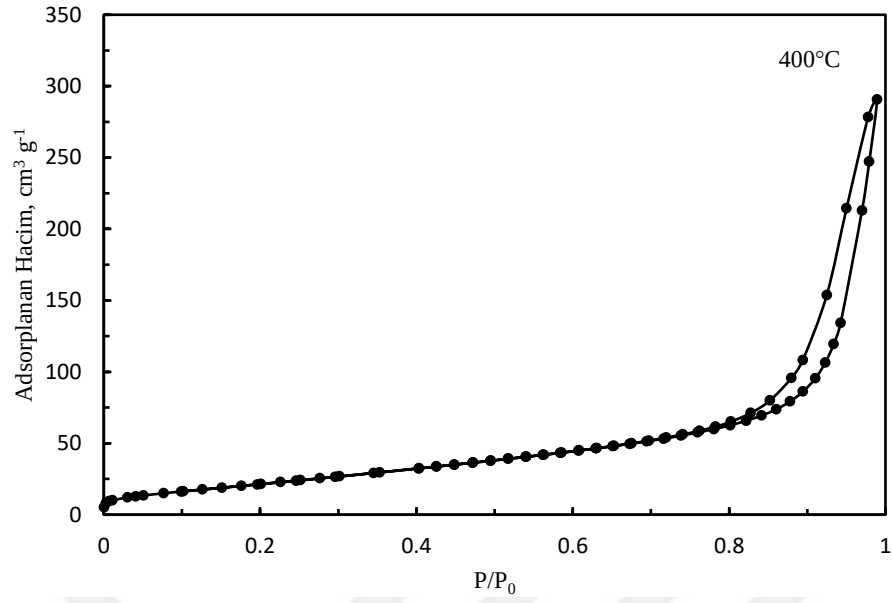
4.5.2 BET yüzey alanı ve mikrogözenek boyutu ölçümleri

Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında hazırlanan CuO/ZnO katalizörlerinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm davranışları Şekil 4.47’de gösterilmiştir. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen katalizörlerin izoterm davranışları incelendiğinde, bütün katalizörlerin benzer izoterm davranışı gösterdiği görülmüştür.

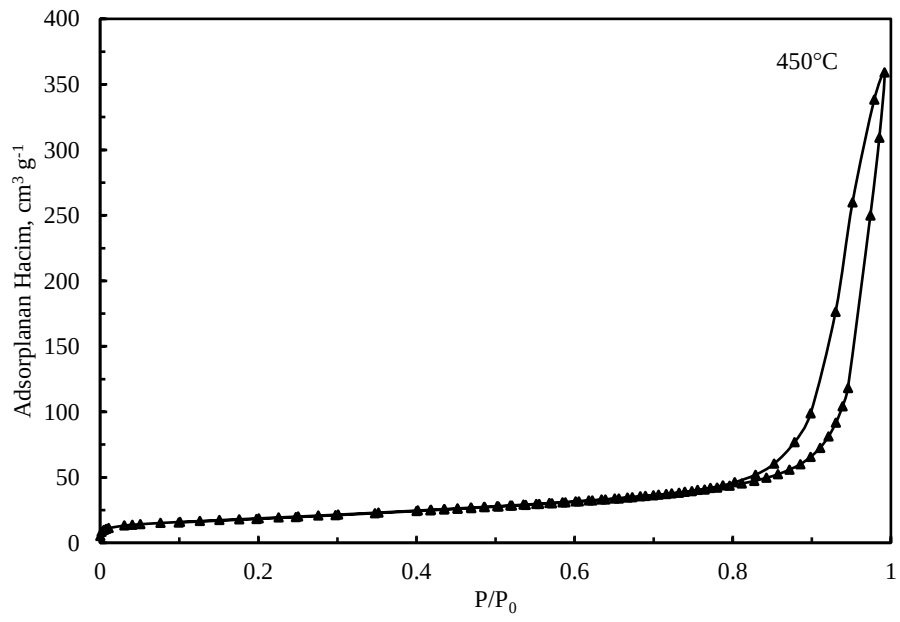
350, 400 ve 450 °C sıcaklıklarındaki izotermeler Brunauer-Deming-Deming-Teller (BDDT) sınıflandırmasına göre, Tip IV izotermine benzerlik göstermektedir. Relatif basınçlara göre 350°C’de adsorplanan hacim miktarının, diğer sıcaklıklarda kalsine edilen katalizörlere göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum 350 °C’de kalsine edilen katalizörün daha fazla gözenek hacmi ve yüzey alanına sahip olduğuna işaret etmektedir (Phuong ve diğ, 2016). Yüzey alanının büyüklüğü ise daha iyi bir aktivite demektir (Balıkçı, 2007). Histerizis döngüsünün $0.8 < P/P_0 < 1$ basınç aralığında üst üste gelmesi mezogözenek yapısının varlığını doğrulamaktadır. Katalizörlerin gözenek yapıları birbirine benzediği için katalizörlerdeki histerizis başlama değerlerinin birbirine oldukça yakın olduğu gözlemlenmiştir. Aynı zamanda, desorpsiyon izotermelerinde görülen histerizis halkaları H3 tipi halkalara benzemektedir (Balıkçı, 2007; Soltani ve diğ, 2017).



(a)



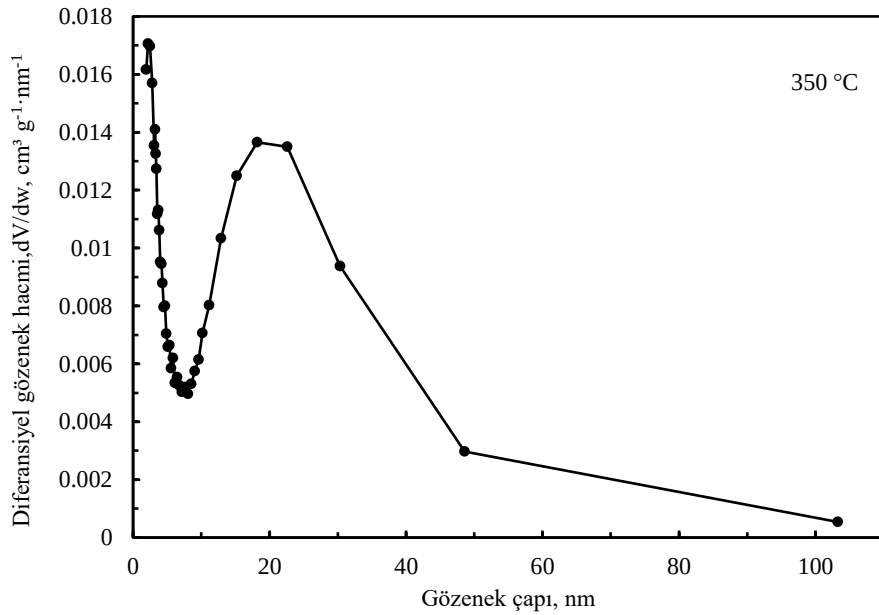
(b)



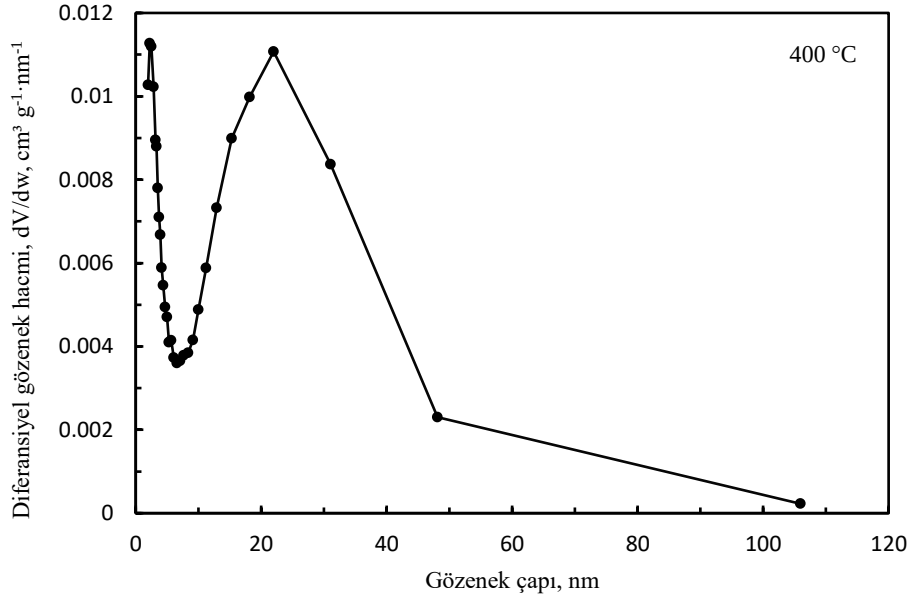
(c)

Şekil 4.47: Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen Cu/Zn oksit katalizörünün kısmi basınca karşı N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.

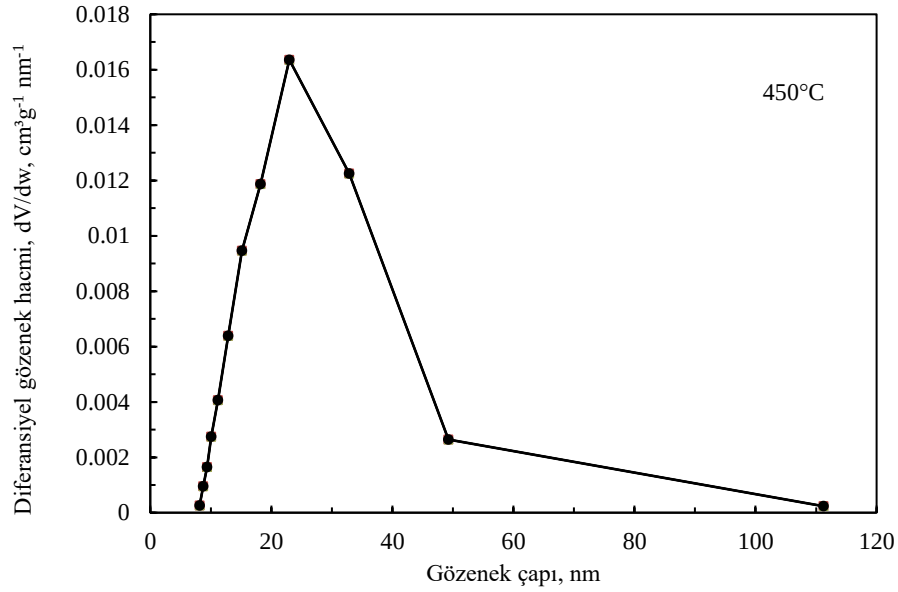
Katalizörlerin diferansiyel gözenek boyut dağılımları Barrett- Joyner- Halenda (BJH) desorpsiyon metodu ile belirlenmiştir. BJH desorpsiyon metodu, silindirik yapıdaki gözeneklerin relatif basınçta bir sıvı ile doldurulduğu varsayımı yapılarak üretilmiştir (Balıkcı, 2007). Sonuçlar Şekil 4.48’de gösterilmiştir. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen katalizörlerde geniş bir skalada mezogözenekli yapılar bulunmaktadır. Katalizörlerin birden fazla ortalama gözenek çapları oldukları belirlenmiş ve 350 ve 400 °C sıcaklıklarda mezogözenekler 2-20 nm aralığında dağılırken, 450 °C ise 8-20 nm arasında dağılmıştır. En yüksek frekanslı mezogözenek 350 °C, 400 °C ve 450 °C sıcaklıklar için sırasıyla yaklaşık 2.2, 2.5 ve 22 nm’de 0.017, 0.011 ve 0.016 cm³ g⁻¹. nm⁻¹ civarında görülmüştür. Bu verilere göre düşük sıcaklıklarda yapılan kalsinasyonun daha fazla mezogözenek içerdiği ve gözenek boyutu dağılımının kalsinasyon sıcaklığından etkilendiği sonuçlarına varılabilir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.48: Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen Cu/Zn oksit katalizörünün diferansiyel gözenek boyut dağılımları.

Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen katalizörlerin BET yüzey alanı, ortalama gözenek çapı, gözenek hacmi ve spesifik yüzey alanı Çizelge 4.29’da gösterilmiştir. Çizelge 4.29’a göre kalsinasyon sıcaklığının artması ile BET yüzey alanının, spesifik yüzey alanının ve gözenek hacminin azaldığı, ortalama gözenek çapının ise arttığı görülmektedir. Ortalama gözenek çapının artması, spesifik yüzey alanını azaltmada gözenek genişlemesinin oynadığı

role işaret etmektedir. BET yüzey alanında ve toplam gözenek hacmindeki azalış sırasıyla %42.5 ve %36.4'tür. Bu sonuç tane büyümesi ve gözenek genişlemesi yoluyla sinterleşme işleminden kaynaklanmış olabilir. Katalizörlerin sinterleşme süresini tane büyüklüğü ve gözenek genişliği belirlemektedir (Deraz, 2001).

Çizelge 4.29: Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen Cu/Zn oksit katalizörlerinin bazı yüzey özellikleri.

Kalsinasyon Sıcaklıkları, °C	BET Yüzey Alanı $S_{BET}, m^2 g^{-1}$	Ortalama Gözenek Çapı r, nm	Gözenek Hacmi $V_p, cm^3 g^{-1}$
350	116.57	11.72	0.33
400	86.75	16.85	0.23
450	67.02	27.95	0.21

4.5.3 Taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılım spektrometresi

Şekil 4.49-4.51 arasında farklı sıcaklıklarda kalsine edilen Cu/Zn oksit katalizörünün SEM görüntüleri ve EDS spektrumları verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde katalizörlerin morfolojisinde küresel tanecikli partiküllerin yanında iğ şeklinde aglomera partiküllerin bulunduğu görülmektedir. Bu durum katalizörlerde sırasıyla ZnO ve CuO varlığını göstermektedir (Iqbal ve diğ, 2015; Kayar, 2018). Bununla birlikte sıcaklığın artması ile homojen dağılımdan çıkarak gelişigüzel olarak dağılmaya başlamış ve topaklaşma meydana gelmiştir.

Şekil 4.49-4.51 (b)'de Cu, Zn ve O gibi katalizörü oluşturan elementler kalitatif ve kantitatif olarak tespit edilmiştir. Dolayısıyla, katalizörlerde CuO ve ZnO partiküllerinin varlığı EDS tekniği ile doğrulanmıştır.

4.5.4 Termal analiz

Kalsinasyon sırasında meydana gelen süreçlerin daha iyi anlaşılması için TGA-DTA analizleri gerçekleştirilmiştir. TGA-DTA analiz termogramları Şekil 4.52'de gösterilmiştir

Şekil 4.52'de görülen çöktürülen öncül katıya ait TGA termogramında katının yaklaşık 35°C'de ayrışması başlamış ve 500°C'de bitmiştir. 35°C ile 190°C (7.92-7.78 mg) arasında katalizörde yaklaşık %1.8'lik başlangıç kaybı meydana gelmiştir. Bu fiziksel olarak emilen suyun desorpsiyonuna ve ayrıca katalizörü oluşturan metal oksitlerin gözeneklerinde adsorplanan suya atfedilir. İkinci kütle kaybı 190°C ile 360°C arasında (7.78-6.51 mg) ve yaklaşık % 16.3'tür. Bu kayıp katı yapısındaki karbonatların parçalanarak karbondioksitin uzaklaştığını ve bir miktar suyun desorbe edildiğini göstermektedir. Son kütle kaybı 360°C ile 450°C'de (6.51-6.00 mg) arasındadır. Bu kütle kaybı ise yaklaşık % 7.83'tür. >350°C'de

sıcaklıktaki kütle kaybı CO₂ kaybından kaynaklanmış olabilir. Bu kütle kaybı yüksek sıcaklıkta bir karbonat fazının varlığına atfedilir. Bu artık karbonatların katalizörün performansını arttırdığı bildirilmiştir (Smith ve diğ, 2017; Cahino ve diğ, 2019). Termal stabilite kütlenin yaklaşık % 25.93 kaybından sonra elde edilmiştir. Bu sonuç katalizörün tamamen oksit formuna dönüşmediğini göstermektedir.

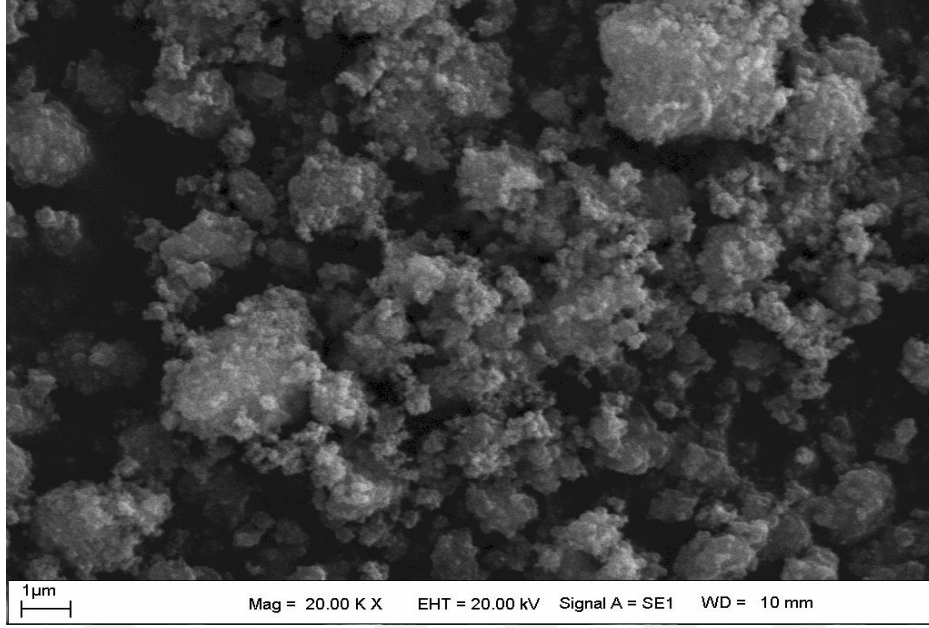
DTA termogramı incelendiğinde, iki tane ekzotermik pik görünmekle beraber ilk pik 100-300 °C aralığında geniş bir piktir ve diğer pik 350-450 °C arasında daha keskin bir piktir. Bu pikler sırasıyla kalsinasyon öncesi öncüllerin ayrışması ve ZnCO₃'tan ZnO oluşumuna atfedilir (Budiman ve diğ, 2013).

Bu sonuçlar katalizörün 350 °C'de kalsinasyon işleminin yapılmasının uygun olduğunu ve kurutmadan sonra CuCO₃ ve ZnCO₃ öncüllerinin 350 °C'de ayrıştığını göstermektedir.

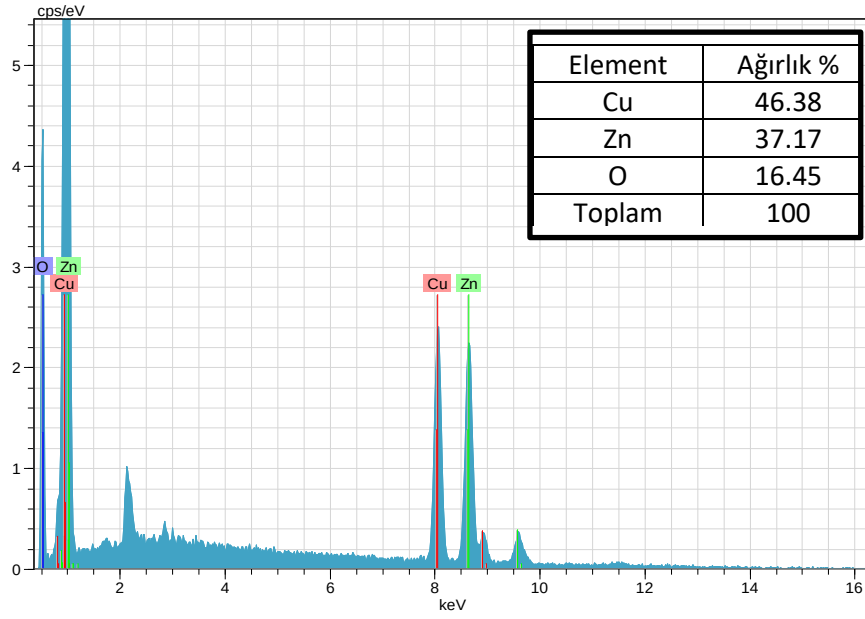
4.5.5 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi

Şekil 4.53'te çöktürülen öncül katı (a) ve 350°C sıcaklıkta kalsine edilen (b) numunelerin 400-4000 cm⁻¹ aralığında FTIR spektrumu verilmektedir. Öncül (a) ve kalsine katalizörün (b) spektrumları arasında farklılıklar olduğu görülmektedir. 400-600 cm⁻¹ arasındaki pikler metal oksit bağlarına atfedilir (Das ve Srivastava, 2017). 832 cm⁻¹'de görünen pik ve 1408 cm⁻¹-1475 cm⁻¹'deki ikili pik C=O bağına ait bükülme titreşimleridir. Kalsinasyondan sonra C=O bağı bükülme titreşimleri kaybolmuş veya oldukça zayıflamıştır. Bu durum, kalsinasyon sonucunda karbonatın ayrıştığını göstermektedir. Bunun yanında, öncül katı numunede 3100-3600 cm⁻¹ aralığındaki geniş bant absorbe olmuş suyun hidroksil gruplarıyla ilişkili olduğu bilinmektedir. Kalsinasyon ile bu bandın kaybolduğu yani yapıdaki suyun uzaklaştığına işaret etmektedir (Smith ve diğ, 2017; Saravanakkumar ve diğ, 2018).

Bu çalışmada karakterizasyonu yapılan kalsine katalizörün Cu/Zn oksit yapısında ve yaklaşık %44 bakır oksit ve %56 çinko oksit içeriğine sahip olduğu kompleksometrik analiz ile belirlenmiştir.

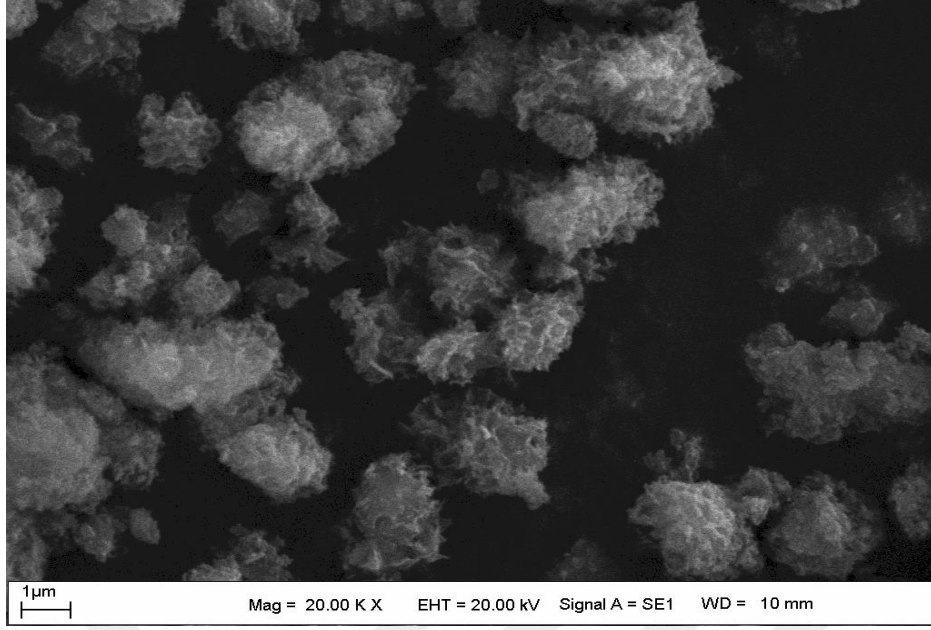


(a)

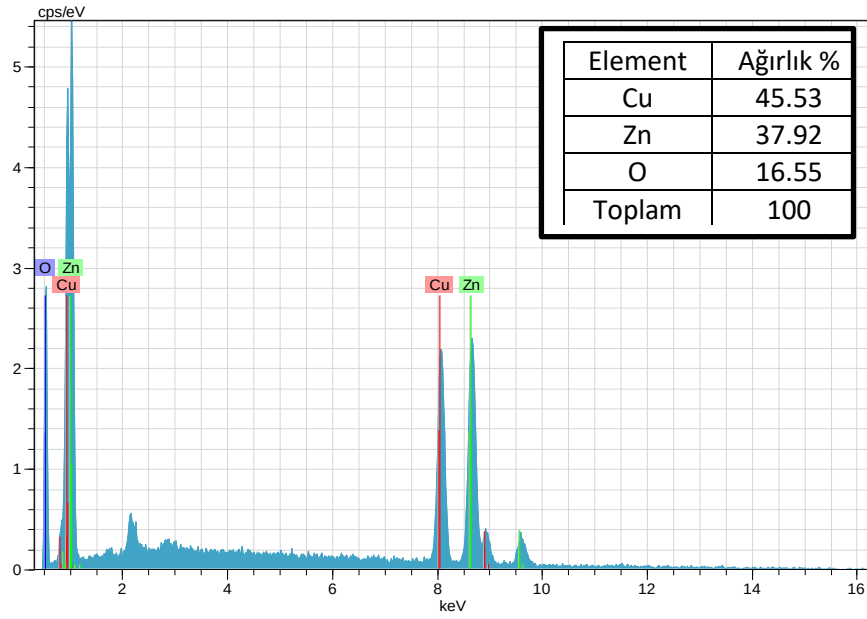


(b)

Şekil 4.49: 350 °C’de kalsine edilen Cu/Zn oksit katalizörüne ait (a) SEM görüntüsü ve (b) EDS spektrumu (2000X büyütme).

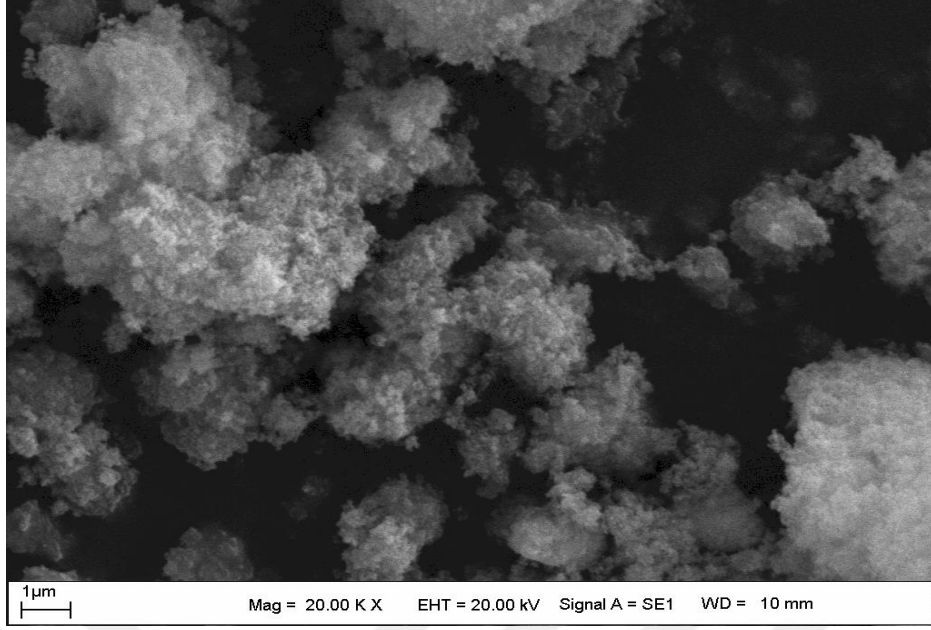


(a)

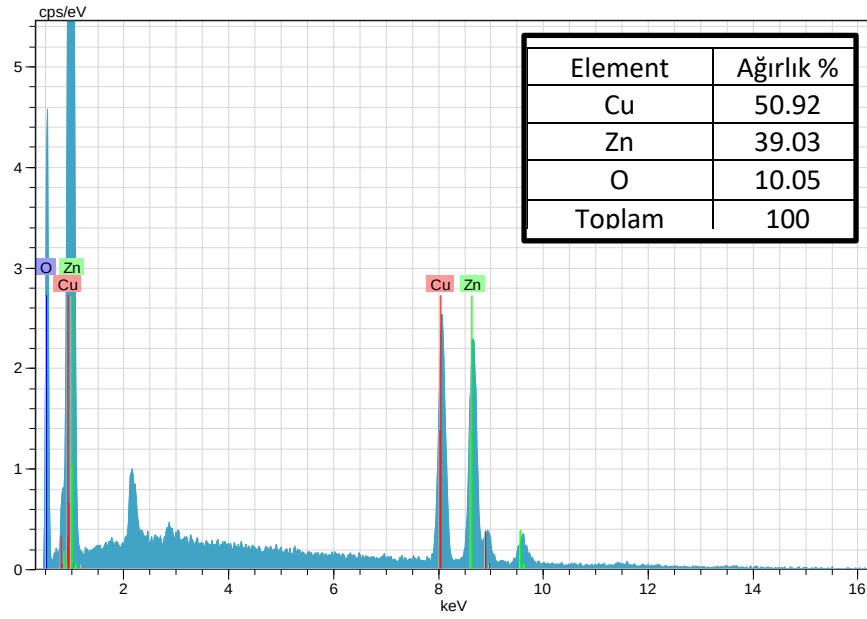


(b)

Şekil 4.50: 400 °C’de kalsine edilen Cu/Zn oksit katalizörüne ait (a) SEM görüntüsü ve (b) EDS spektrumu (2000X büyütme).

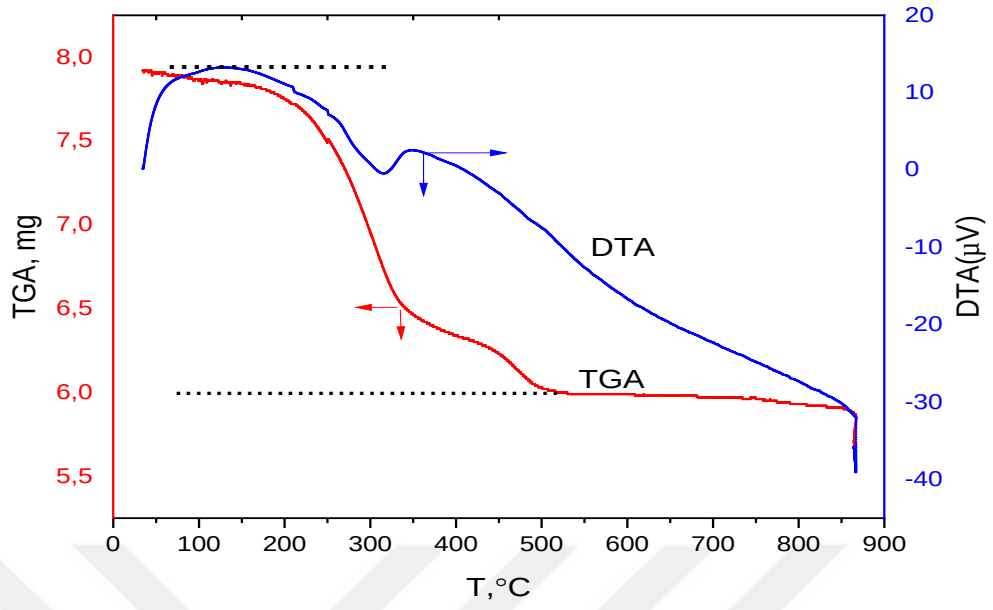


(a)

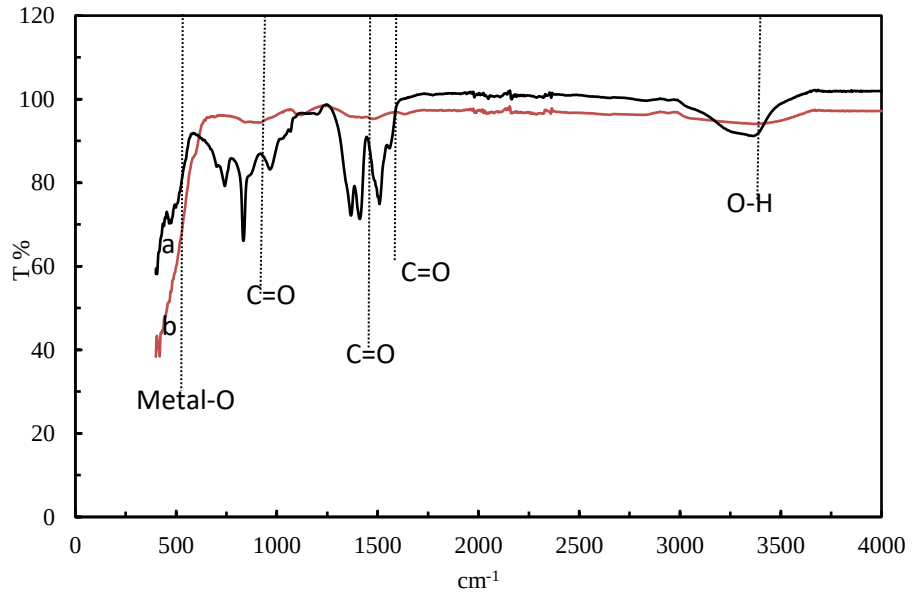


(b)

Şekil 4.51: 450 °C’de kalsine edilen Cu/Zn oksit katalizörüne ait (a) SEM görüntüsü ve (b) EDS spektrumu (2000X büyütme).



Şekil 4.52: Öncül katının termogramı.



Şekil 4.53: (a) Çöktürülen öncül katı (b) 350 °C’de kalsine edilen Cu/Zn oksit katalizörünün FTIR spektrumu.

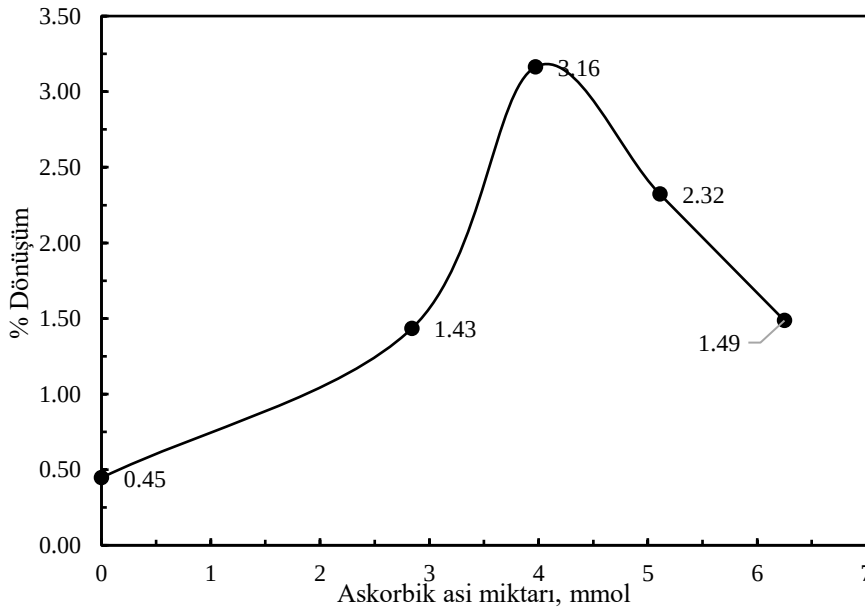
4.6 Benzenin Fenole Tek Kademeli Sıvı Faz Oksidasyon Reaksiyonunda Reaksiyon Koşullarının Etkisi ve Katalitik Performansın İncelenmesi

Cu/Zn oksit katalizörlerinin katalitik aktiviteleri benzenin fenole tek kademeli sıvı faz oksidasyon reaksiyonu üzerinde incelendi. Fenol üretimini etkileyen reaksiyon parametreleri

olarak; askorbik asit miktarı, karıştırma hızı, reaksiyon süresi, katalizör miktarı, benzen derişimi ve sıcaklık seçildi. Fenol verimini maksimum yapan reaksiyon şartlarının belirlenmesi için seçilen parametrelerin dönüşüme olan etkileri belirlendi.

4.6.1 Askorbik asit miktarının etkisi

25 mL asetonitrilde hazırlanan 0.0027 M benzen, 0.4 g Cu/Zn oksit katalizörü, 1 atm oksijen basıncı, 40 °C ve 24 saat süre ile yürütülen reaksiyonda 0, 2.84, 3.97, 5.11 ve 6.25 mmol olmak üzere beş farklı askorbik asit miktarı incelendi. Askorbik asit derişiminin dönüşüme olan etkisi Şekil 4.54'te gösterilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, askorbik asit miktarının artması ile dönüşümün belli bir değere kadar arttığı ancak daha fazla askorbik asidin dönüşümü azalttığı görülmektedir. Yüksek miktardaki askorbik asidin benzen oksidasyonu sırasında üretilen H_2O_2 'yi ayrıştırdığı ve bu nedenle fenol verimini düşürdüğü ileri sürülmektedir (Kanzaki ve diğ, 2004). Şekil 4.54'te görüldüğü gibi fenole dönüşümün pik verdiği askorbik asit miktarı, 3.97 mmol, diğer bağımsız parametrelerin incelendiği deneylerde sabit tutuldu.



Şekil 4.54: Askorbik asit miktarının fenol dönüşümüne etkisi.
(Reaksiyon koşulları: 0.0027 M benzen, 0.4 g katalizör, 1 atm O_2 , 400 rpm, 40 °C, 24 saat)

4.6.2 Karıştırma hızının etkisi

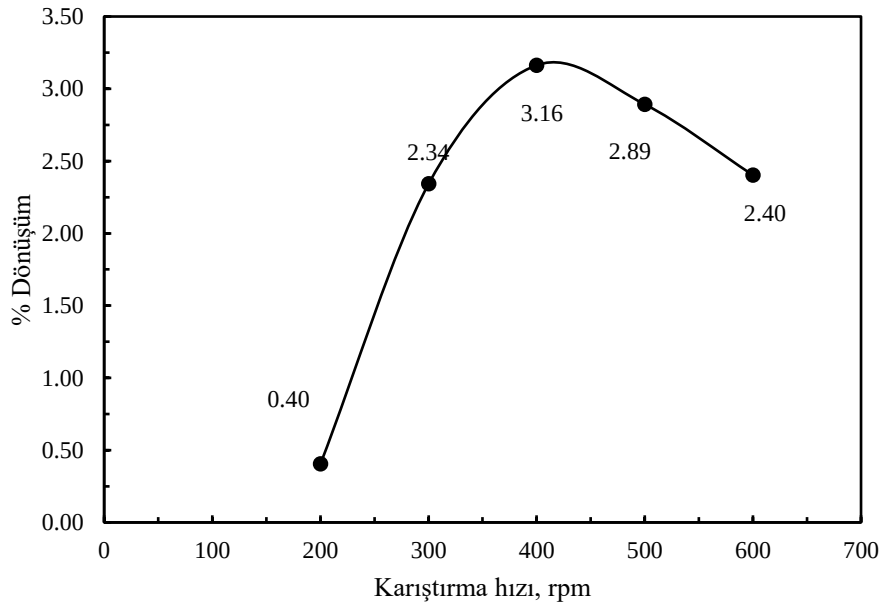
25 mL asetonitrilde hazırlanan 0.0027 M benzen, 3.97 mmol askorbik asit, 0.4 g Cu/Zn oksit katalizörü, 1 atm oksijen basıncında, 40 °C, 24 saat süre ile yürütülen reaksiyon 200,

300, 400, 500 ve 600 rpm olmak üzere beş farklı karıştırma hızında gerçekleştirildi. Şekil 4.55'te karıştırma hızının dönüşüm üzerine etkisi verilmiştir.

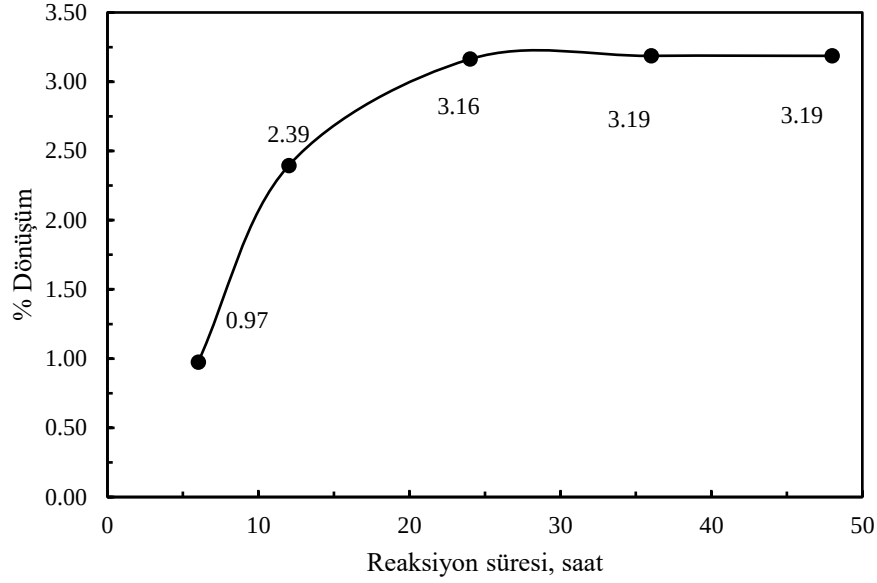
Şekil 4.55 incelendiğinde, 40 °C'de 24 saat reaksiyon sonunda, 400 rpm karıştırma hızına kadar karıştırma hızının artmasıyla dönüşümün arttığı, ancak karıştırma hızının daha fazla artması fenol dönüşümünü azalttığı görülmektedir. Böylece diğer bağımsız parametrelerin incelendiği deneylerde karıştırma hızı 400 rpm olarak alındı.

4.6.3 Reaksiyon süresinin etkisi

25 mL asetonitrilde hazırlanan 0.0027 M benzen, 3.97 mmol askorbik asit, 0.4 g Cu/Zn oksit katalizörü, 400 rpm karıştırma hızı, 1 atm oksijen basıncı, 40°C'de yürütülen reaksiyon 6, 12, 24, 36 ve 48 saat süreler ile gerçekleştirildi. Şekil 4.56'da temas süresinin dönüşüm değerleri üzerine etkisi verilmiştir. Şekil 4.56 incelendiğinde, 20 saatten sonra fenole dönüşümün sabit kaldığı dolayısıyla uygun sürenin 24 saat olduğu görülmektedir. Böylece diğer bağımsız parametrelerin incelendiği deneylerde reaksiyon süresi 24 saat olarak alındı.



Şekil 4.55: Karıştırma hızının fenol dönüşümüne etkisi.
(Reaksiyon koşulları: 0.0027 M benzen, 0.4 g katalizör, 1 atm O₂, 40°C, 24 saat, 3.97 mmol askorbik asit)



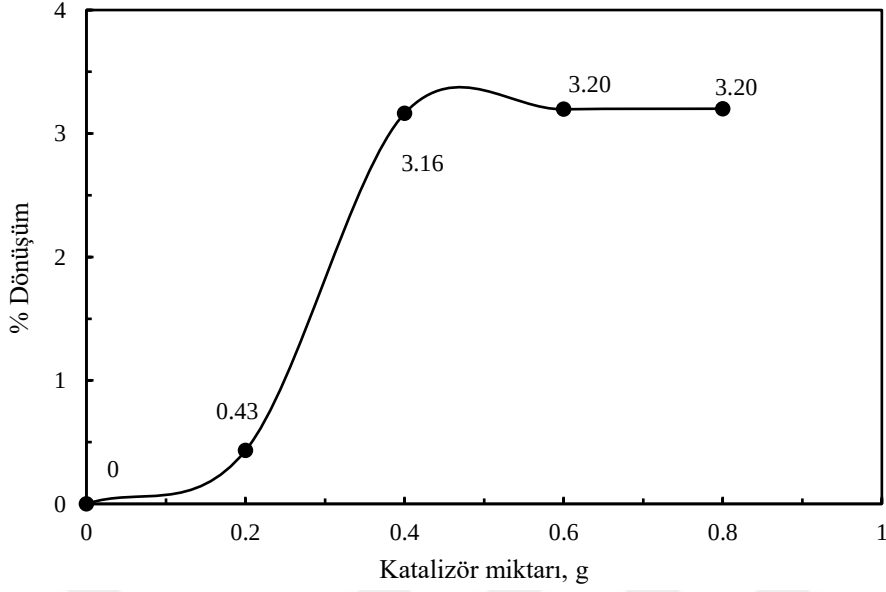
Şekil 4.56: Reaksiyon süresinin fenol dönüşümüne etkisi.
(Reaksiyon koşulları: 0.0027 M benzen, 3.97 mmol askorbik asit, 0.4 g katalizör, 1 atm O₂, 400 rpm, 40°C)

4.6.4 Katalizör miktarının etkisi

25 mL asetonitrilde hazırlanan 0.0027 M benzen, 1 atm O₂ basıncında, 3.97 mmol askorbik asit, 400 rpm karıştırma hızı, 40 °C, 24 saat süre ile yürütülen reaksiyonda 0, 0.2, 0.4, 0.6 ve 0.8 g olmak üzere beş farklı katalizör miktarı incelendi. Katalizör miktarının dönüşümüne olan etkisi Şekil 4.57’te gösterilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, 24 saat sürdürülen reaksiyon sonunda, katalizör miktarının artması ile dönüşümün belli bir değere kadar arttığı, daha sonrasında ise dönüşümde fazla bir değişim gözlemlenmediği belirlendi. Katalizör kullanılmadığında fenol üretiminin gerçekleşmediği görülmektedir. Böylece diğer bağımsız parametrelerin incelendiği deneylerde katalizör miktarı 0.4 g olarak alındı.

4.6.5 Benzen derişiminin etkisi

3.97 mmol askorbik asit, 0.4 g katalizör, 400 rpm karıştırma hızı, 24 saat süre, 1 atm oksijen basıncı ve 40°C’de yürütülen reaksiyon 25 mL asetonitrilde hazırlanan 0.0027, 0.0135, 0.135, 0.68 ve 1.35 M benzen derişimleri kullanılarak gerçekleştirildi. Şekil 4.58’de benzen derişiminin fenole dönüşümüne etkisi verilmiştir.



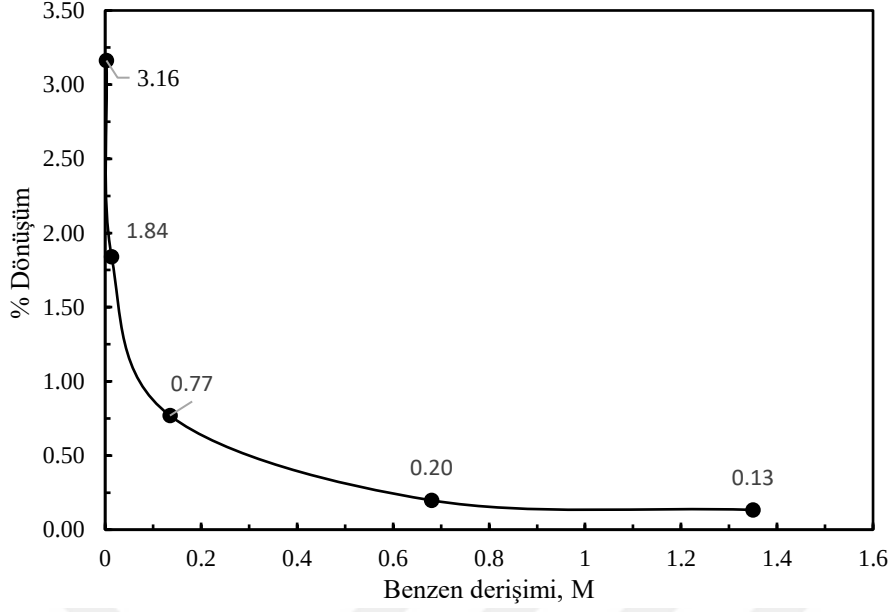
Şekil 4.57: Katalizör miktarının fenol dönüşümüne etkisi.

(Reaksiyon koşulları: 0.0027 M benzen, 3.97 mmol askorbik asit, 1 atm O₂, 24 saat, 400 rpm, 40°C)

Benzen derişimi arttırıldıkça fenole dönüşümün azaldığı görülmektedir. Benzenin oksijenle reaksiyonu sonucunda katekol, benzokinon ve hidrokinon gibi ürünlerde oluştuğundan benzen derişiminin arttırılmasıyla fenolün kısmi oksidasyonunun ilerlediği tahmin edilmektedir. Bu sebeple net fenol oluşumu azalmaktadır. Dolayısıyla incelenen benzen başlangıç derişimleri arasında uygun derişimin 0.0027 M olduğu görülmektedir. Diğer bağımsız parametrelerin incelendiği deneylerde benzen derişimi 0.0027 M olarak alındı.

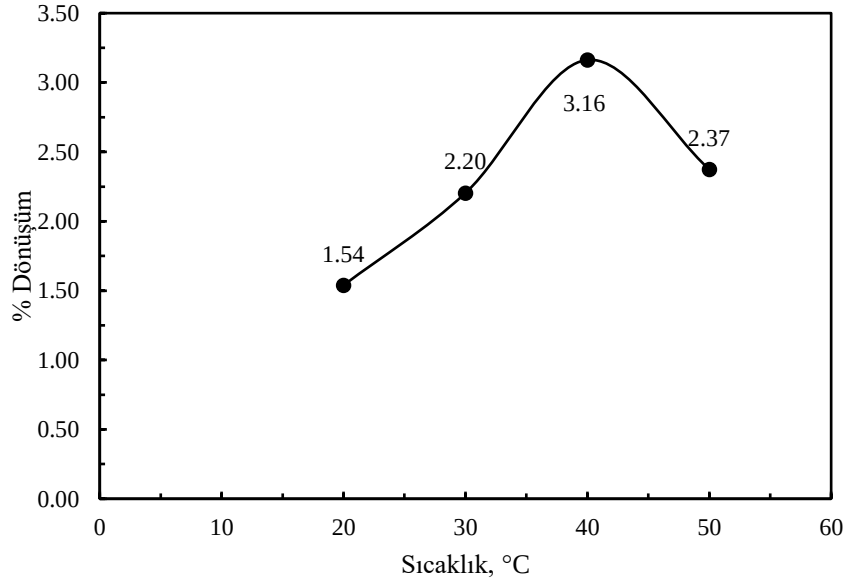
4.6.6 Sıcaklığın etkisi

25 mL asetonitrilde hazırlanan 0.0027 M benzen, 3.97 mmol askorbik asit, 0.4 g katalizör, 400 rpm karıştırma hızı, 24 saat süre ile yürütülen reaksiyon 20, 30, 40 ve 50 °C sıcaklıklarda gerçekleştirildi. Şekil 4.59'da sıcaklığın benzenin fenole dönüşümü üzerine etkisi verilmiştir. Şekil 4.59 incelendiğinde, 40°C civarında fenole dönüşümün maksimum olduğu görülmektedir. Böylece diğer bağımsız parametrelerin incelendiği deneylerde sıcaklık 40 °C olarak alındı.



Şekil 4.58: Benzen derişiminin fenol dönüşümüne etkisi.
(Reaksiyon koşulları: 3.97 mmol askorbik asit, 0.4 g katalizör, 24 saat, 1 atm O₂, 400 rpm, 40 °C)

Benzenin fenole sıvı fazda dönüşüm reaksiyonu için uygun koşullar; 3.97 mmol askorbik asit, 400 rpm karıştırma hızı, 0.4 g katalizör miktarı, 24 saat reaksiyon süresi, 0.0027 M benzen derişimi ve 40 °C sıcaklık olarak belirlendi. Yüksek askorbik asit ve benzen derişimi ve yüksek sıcaklıklarda fenole dönüşümün azalmasının büyük olasılıkla oluşan fenolün ileriye doğru oksidasyonundan kaynaklandığı ifade edilmektedir. (Zhou ve diğ, 2010).



Şekil 4.59: Sıcaklığın fenol dönüşümüne etkisi.
(Reaksiyon koşulları: 0.0027 M benzen, 3.97 mmol askorbik asit, 24 saat, 0.4 g katalizör, 1 atm O₂, 400 rpm)

4.7 Benzenin Fenole Tek Kademeli Sıvı Faz Oksidasyon Reaksiyonunun Kinetiğinin İncelenmesi

Heterojen fazda yürütülen sıvı faz oksidasyon reaksiyonu, 100 mL hacimli, üç boyunlu, borosilikat cam reaktörde yarı kesikli olarak gerçekleştirildi.

Tek kademeli sıvı faz reaksiyonundaki fenole dönüşüm (% Dönüşüm) ve benzen derişimleri (C_B) grafikleri zamanın fonksiyonu olarak Excel programı yardımıyla yapıldı.

4.7.1 Benzenin fenole tek kademeli sıvı faz oksidasyon reaksiyonuna benzen derişiminin etkisi

Benzen derişiminin heterojen oksidasyon reaksiyonu üzerinde etkisinin incelenmesi amacıyla 0.0027, 0.0135, 0.135 ve 0.68 M dört farklı benzen konsantrasyonunda reaksiyon gerçekleştirildi. Bu reaksiyonun zamana karşı % fenol dönüşüm değerleri hesaplanmış ve Şekil 4.60'ta grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.60'ta belirlenmiş reaksiyon şartlarında başlangıç benzen derişimi arttıkça 24 saat sonundaki net fenole dönüşüm azaldığı görülmektedir. Bu sonuçlar reaksiyonun yüksek benzen derişimlerinde oluşan fenolün oksidasyona uğrayarak hidrokinon, benzokinon ve katekol gibi ürünlere dönüştüğü tezini doğrulamaktadır.

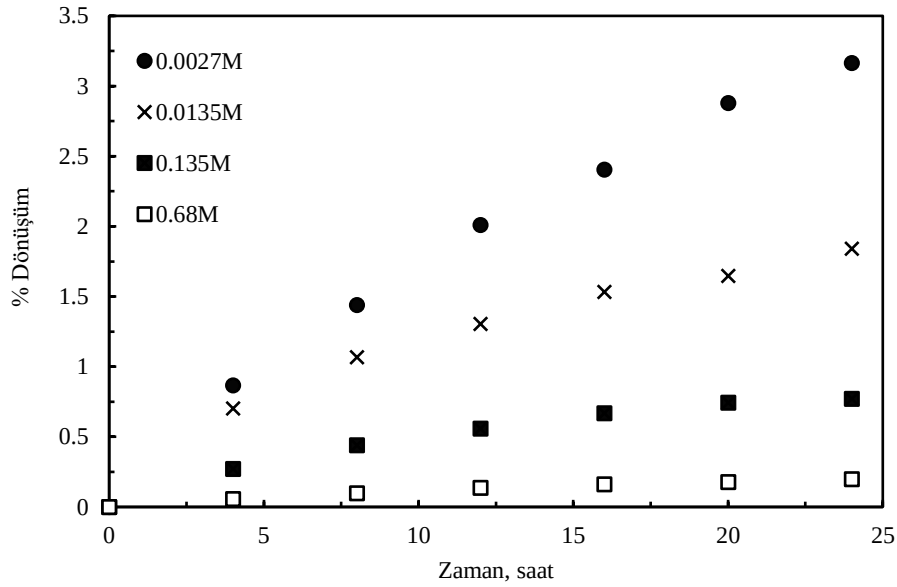
Benzenin oksijen ile Cu/Zn katalizörü üzerinde sıvı fazda net reaksiyonunun kinetiğini belirlemek için seçilen beş farklı başlangıç derişimlerinde zamana karşı benzenin derişimi Çizelge 4.30'da verilmiştir. Farklı mertebeler denendi ancak verilerin I. mertebe reaksiyon kinetiğine uygun olduğu görüldü. $\ln(C_{B0}/C_B)$ değerlerine karşılık zaman grafiği Şekil 4.61'de verilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi orijinden geçen uygun bir doğru elde edilmiştir. Dolayısıyla, benzenin oksijenle net reaksiyonu I. mertebeden kabul edilebilir.

4.7.2 Benzenin fenole tek kademeli sıvı faz oksidasyon reaksiyonuna sıcaklığın etkisi

Heterojen oksidasyon reaksiyonu üzerine sıcaklığın etkisi 20, 30, 40 ve 50 °C sıcaklık değerleri kullanılarak gerçekleştirildi. Fenol dönüşümüne sıcaklık etkisinin incelendiği deney sonuçları Şekil 4.62'de gösterilmiştir. Zamanla değişen benzen derişimleri Çizelge 4.31'de verilmiştir.

Şekil 4.62'de gösterildiği gibi sıcaklığın artırılması ile dönüşüm artmaktadır. Ancak sıcaklık 40 °C'den 50 °C'ye çıkarılınca dönüşüm azalmıştır. Bu durum Şekil 4.62'de de görülmektedir. Benzenin oksidasyon reaksiyonunun gözeneklerdeki difüzyona bağlı

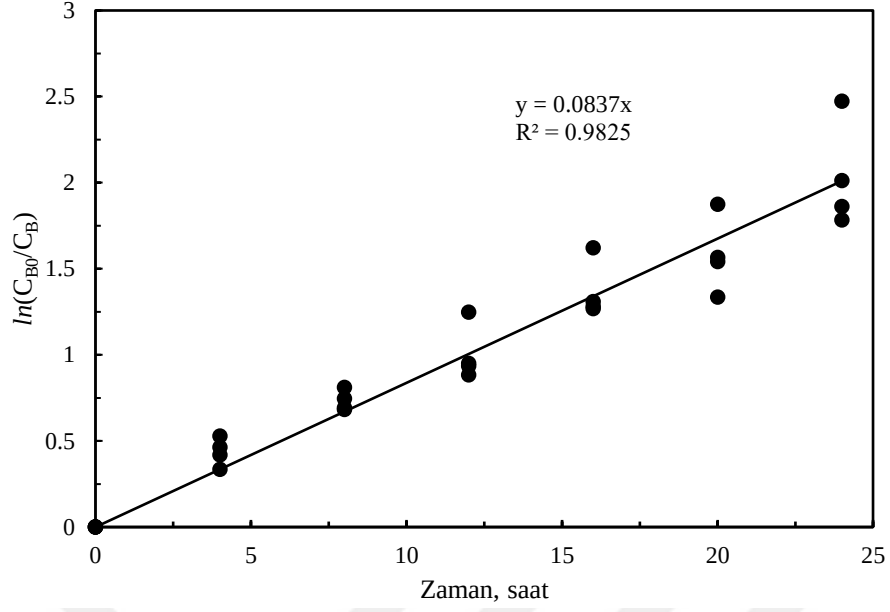
olmadığı yüzey reaksiyonunun hızı kontrol ettiği ifade edilebilir. Sıcaklığa karşı olan bu duyarlılık kimyasal bir dönüşüm söz konusu olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.60: Benzen derişiminin zamanla fenol dönüşümüne etkisi.
(Reaksiyon koşulları; 3.97 mmol askorbik asit, 0.4 g katalizör, 400 rpm, 1 atm O₂, 40°C)

Çizelge 4.30: Farklı benzen derişimlerinde zamana karşı reaktant derişimi (C_B) değerleri.

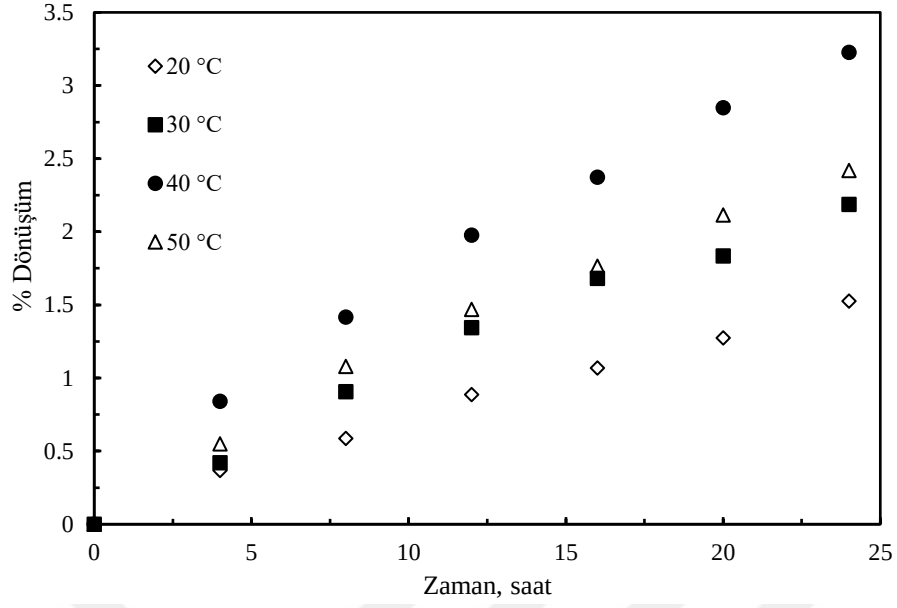
Zaman, saat	0	4	8	12	16	20	24
0.0027 M C₆H₆							
C _B *10 ³ , M	2.70	1.70	1.28	1.06	0.75	0.71	0.42
0.0135 M C₆H₆							
C _B *10 ³ , M	13.5	8.88	6.76	5.22	3.80	2.89	2.27
0.135 M C₆H₆							
C _B *10 ³ , M	135	96.569	68.19	55.78	36.45	28.20	18.04
0.68 M C₆H₆							
C _B *10 ³ , M	680	400.98	302.41	195.25	134.47	104.39	57.35



Şekil 4.61: Benzenin oksidasyon reaksiyonu için zaman- $\ln(C_{B0}/C_B)$ grafiği.

Kimyasal değişimlerin sıcaklığa karşı duyarlılıkları fiziksel değişimlerin sıcaklığa karşı duyarlılıklarından oldukça fazladır. Bu nedenle benzenin oksidasyon reaksiyonunun iç ve dış difüzyon kontrolüne bağlı olmadığını ve yüzey reaksiyon basamağının hız kontrolüne bağlı olduğunu söyleyebiliriz (Boztepe, 2007).

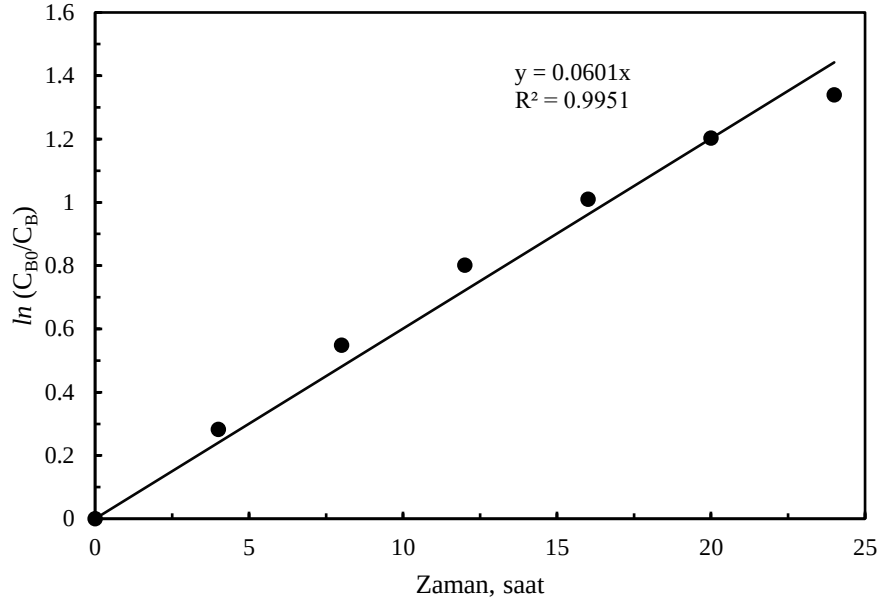
Şekil 4.63 ile Şekil 4.66 arasında farklı sıcaklıklar için 1. dereceden zamana karşı $\ln(C_{B0}/C_B)$ grafikleri gösterilmiştir.



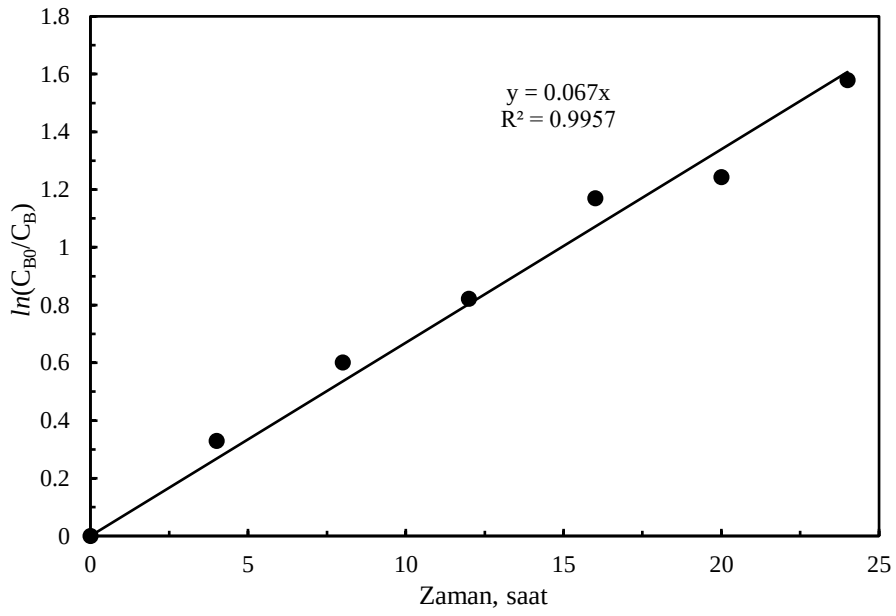
Şekil 4.62: Sıcaklığın zamanla fenol dönüşümüne etkisi.
(Reaksiyon koşulları; 0.0027 M benzen, 3.97 mmol askorbik asit, 0.4 g katalizör, 1 atm O₂, 400 rpm)

Çizelge 4.31: Farklı sıcaklıklarda zamana karşı reaktant derişimi (C_B) değerleri.

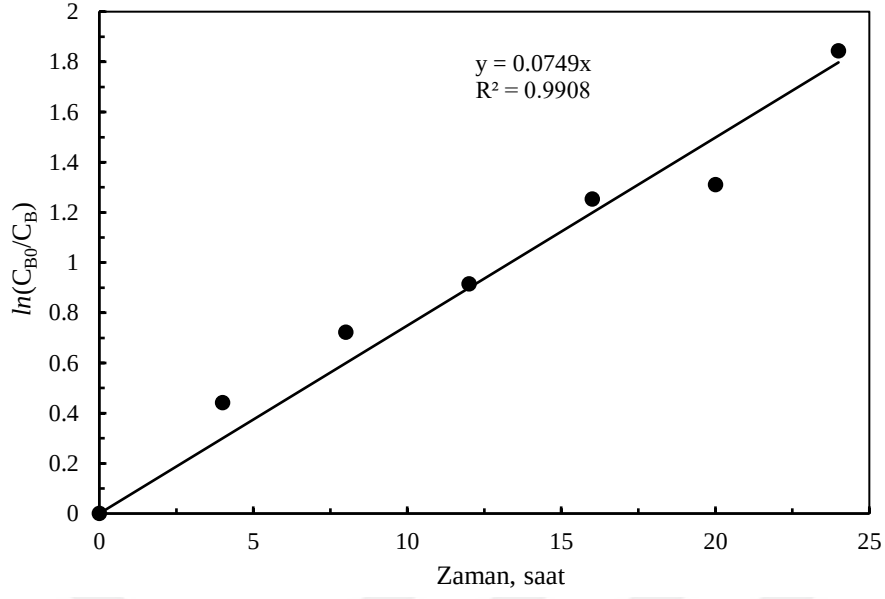
Zaman, saat	0	4	8	12	16	20	24
C _B *10 ³ , M	2.70	1.99	1.53	1.19	0.96	0.79	0.69
C _B *10 ³ , M	2.70	1.90	1.45	1.16	0.82	0.76	0.54
C _B *10 ³ , M	2.70	1.70	1.28	1.06	0.75	0.71	0.42
C _B *10 ³ M	2.70	1.83	1.33	1.10	0.65	0.59	0.43



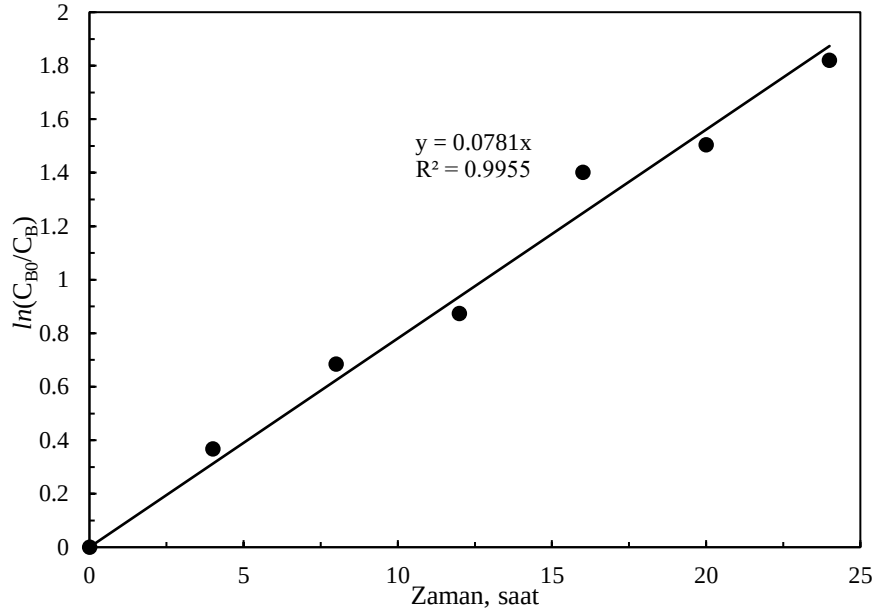
Şekil 4.63: 20 °C sıcaklık için zaman- $\ln(C_{B0}/C_B)$ grafiği.



Şekil 4.64: 30 °C sıcaklık için zaman- $\ln(C_{B0}/C_B)$ grafiği.



Şekil 4.65: 40 °C sıcaklık için zaman- $\ln(C_{B0}/C_B)$ grafiği.



Şekil 4.66: 50°C sıcaklık için zaman- $\ln(C_{B0}/C_B)$ grafiği.

Bu grafiklerden görüldüğü gibi orjinden geçen doğrular elde edildi ve bu doğruların regresyon katsayılarının yüksek çıkması, bu reaksiyonun benzen derişimi için 1. dereceden kinetiğe uygun olduğunu göstermektedir.

4.8 Benzenin Fenole Tek Kademeli Sıvı Faz Oksidasyon Reaksiyonunun Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması

Her bir sıcaklıkta t 'ye karşı $\ln(C_{B0}/C_B)$ grafiğe geçirildiğinde elde edilen düz doğruların eğiminden hız sabiti değerleri (k) hesaplanmış olur. Belirlenen hız sabiti değerleri Çizelge 4.32'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.32: Farklı sıcaklıklardaki oksidasyon reaksiyonunun hız sabit değerleri.

Sıcaklık, K	k, 1/saat
293	0.0601
303	0.0670
313	0.0749
323	0.0781

Çizelge 4.32'den reaksiyon hız sabiti değerlerinin sıcaklığın artması ile arttığı görülmüştür. Hız sabiti değerlerinin Denklem 4.47'deki logaritmik formda yazılan Arrhenius eşitliğine uygulanması ile $1/T$ 'ye karşı $\ln k$ grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen doğru Şekil 4.70'te verilmiştir. Bu doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi (E_a) ve kayma değerinden frekans faktörü sabiti (A) değeri hesaplanmıştır.

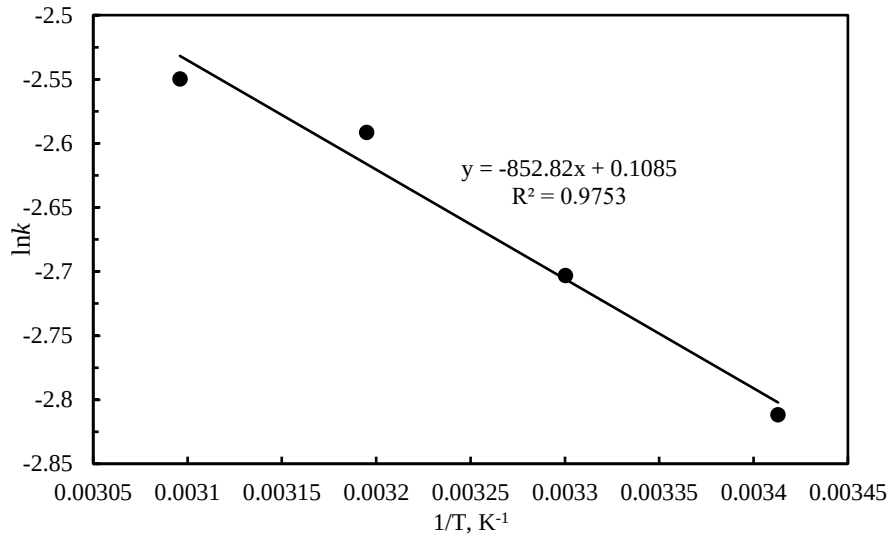
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R.T} \quad (4.47)$$

Bu denklemde; “A” frekans faktörünü, “ E_a ” aktivasyon enerjisini ($J \text{ mol}^{-1}$), “R” ideal gaz sabitini ($J \text{ mol}^{-1} \cdot K^{-1}$), “T” mutlak sıcaklığı (K) göstermektedir. Şekil 4.67'ye göre elde edilen doğrunun eğiminden net reaksiyonun aktivasyon enerjisi E_a , 7.09 kJ/mol, frekans faktörü (A) sabitinin değeri 1.043 saat^{-1} olarak bulunmuştur.

4.9 Katalizörün Kararlılığı

Katalizdeki en büyük problemlerden biri, reaksiyon katalizör üzerinde gerçekleşirken meydana gelen katalitik aktivite kaybıdır. Katalizör aktivitesi katalizör kullanıldıkça azalır.. Bu nedenle reaksiyonda erişilebilen aktif bölgelerin toplam miktarının zamanla az değişmesi ve böylece katalizörlerin tekrar kullanımları ile aktivite kayıplarının olmaması ekonomik açıdan oldukça önemli bir konudur. Bu nedenle benzenin fenole dönüşüm reaksiyonunda kullanılan Cu/Zn oksit katalizörlerinin yeniden kullanılabilirliği araştırılmış ve kullanım sayısına karşılık fenol dönüşümleri Şekil 4.68 ve benzen dönüşümleri Şekil 4.69'da grafiğe geçirilmiştir.

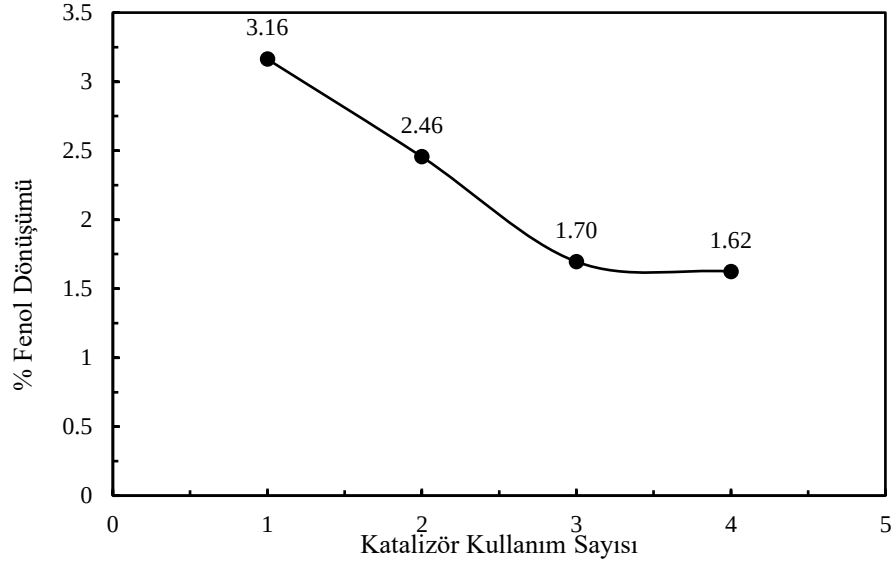
Şekil 4.68'e göre aynı koşullar altında yürütülen reaksiyonda 24 saat sonra fenole dönüşüm katalizörün ilk kullanımında %3.16, 2., 3. ve 4. kullanımlarda sırasıyla %2.46, %1.70 ve %1.62 olmuştur. Aktivitede azalma olmakla birlikte Cu/Zn oksit katalizörünün kısmen yeniden kullanılabilir bir katalizör olduğu anlaşılmaktadır.



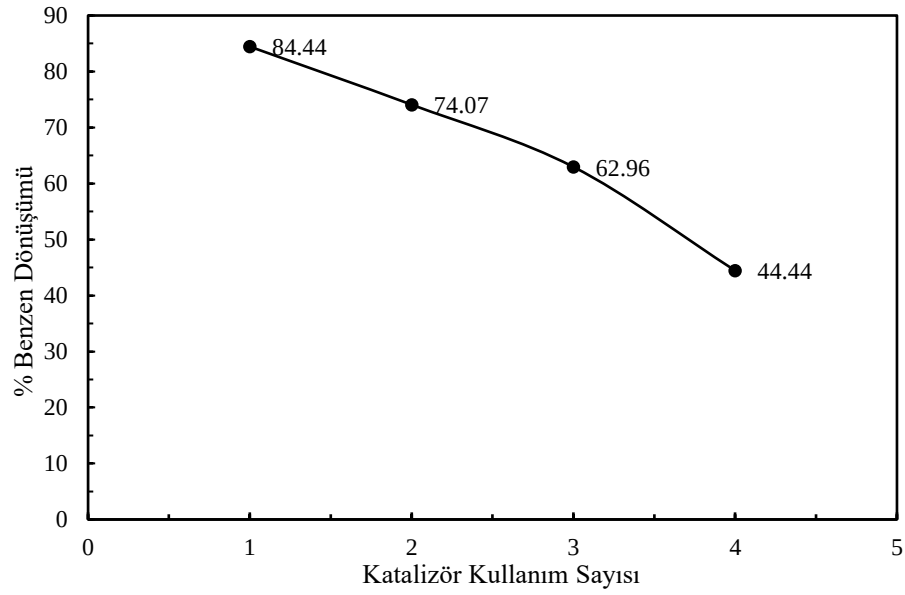
Şekil 4.67: Benzenin tek kademeli oksidasyon reaksiyonunda $1/T$ 'ye karşı $\ln k$ grafiği.

Şekil 4.69 katalizör kullanım sayısına karşı benzenin net dönüşümünü vermektedir. Buna göre katalizörün 1. kullanımında %84.44, 2., 3. ve 4. kullanımlarında sırasıyla %74.07, %62.96 ve %44.44 benzen dönüşümü elde edilmiştir.

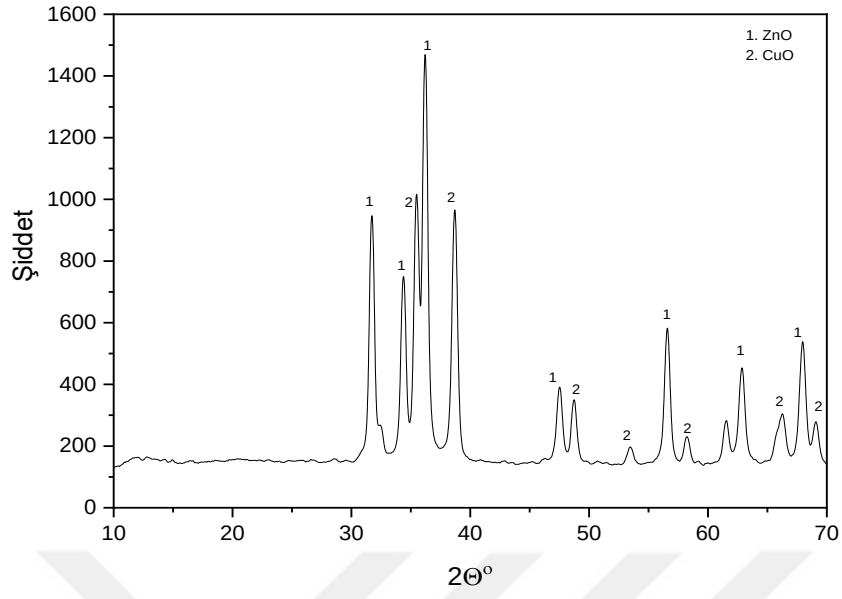
Katalizörün reaksiyonda 2. kez kullanımından sonra elde edilen X-ışını difraktogramı Şekil 4.70'te gösterilmektedir. Şekil 4.46(b) ile kıyaslandığında kıyaslandığında difraktogram piklerinin daha keskin ve belirgin hale geldiği görülmektedir. Reaksiyon asidik ortamda gerçekleştiğinden katalizörün kristal yapısının güçlendiği kısmi oksidasyonun meydana gelmiş olabileceği değerlendirilmiştir.



Şekil 4.68: Katalizörün kullanım sayısına karşı % fenol dönüşümü.
(Reaksiyon şartları: 0.0027 M benzen, 3.97 mmol askorbik asit, 0.4 g katalizör, 1 atm O₂, 40 °C, 24 saat)



Şekil 4.69: Katalizörün kullanım sayısına karşı % benzen dönüşümü.
(Reaksiyon şartları: 0.0027 M benzen, 3.97 mmol askorbik asit, 0.4 g katalizör, 1 atm O₂, 40 °C, 24 saat)



Şekil 4.70: Reaksiyonda 2. kez kullanılan katalizörün X-ışını difraktogramı

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında malahit cevherinden bakır ve çinkonun hidrometalurjik yöntemle liç edilmesi ve elde edilen çözeltiden çöktürme yöntemiyle Cu/Zn oksit katalizörlerinin sentezlenmesi incelendi. Tez çalışması malahit cevherinden bakır ve çinkonun liçi, liç çözeltisinde bulunan Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının çöktürülerek bakır/çinko oksit ikili katalizörünün üretimi ve sentezlenen katalizörün benzenin fenole tek kademeli sıvı faz reaksiyonunda kullanılmak üzere aktivite testlerinin yapılması olmak üzere üç aşamada gerçekleştirildi.

Bakır iyonlarının mümkün olan en yüksek değerde çinko iyonlarının ise mümkün olan en düşük değerde liç çözeltisinde bulunmasını sağlamak için deneysel olarak belirlenen liç şartlarında (sıcaklık:40°C, karıştırma hızı 500 rpm, katı/sıvı oranı 5/500 g/mL, ortalama tane boyutu 0.000214 m), çözelti pH'sı ve amonyak/amonyum nitrat derişiminin yanıt (%Cu ve %Zn) üzerine olan etkileri cevap yüzeyi yöntemi ile belirlendi ve optimum değerleri sırasıyla 9.8 ve 0.38 M/0.11 M olarak bulundu. Bu koşullarda yapılan liç işleminde cevherdeki bakırın %82.3'ünün ve çinkonun ise %45.1'inin çözelti ortamına transfer edildiği belirlendi.

Hidrometalurjik liç yöntemiyle malahit cevherinin amonyak/amonyum nitrat çözeltilerinde çözündürülmesiyle $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ iyonları çözelti ortamına alındı. Amonyak/amonyum nitrat çözelti derişimi, katı/sıvı oranı, ortalama tane boyutu, karıştırma hızı ve sıcaklık gibi parametrelerin çözünme hızı üzerine olan etkileri incelendi. Amonyak/amonyum nitrat çözelti derişiminin, karıştırma hızının ve sıcaklığın artmasıyla çözünme değerlerinde artış meydana gelirken, katı/sıvı oranının ve tane boyutunun azalmasıyla çözünürlüğün arttığı gözlemlendi. Yapılan liç deney verilerinden Cu ve Zn'nun liç kinetiği literatürde yapılan çalışmalar ışığında incelendi. Liç reaksiyonunun aktivasyon enerjisinin değeri hem bakır hem çinko için 16.22 kJ/mol olarak bulundu. Aktivasyon enerjilerinin bu değerleri amonyak/amonyum nitrat çözeltisinde bakır ve çinkonun çözünmesinin difüzyon ile kontrol edildiğini göstermektedir.

Liç işleminden sonra çözelti ortamındaki bakır ve çinko iyonları bileşikleri halinde sodyum karbonat ile çöktürülerek Cu/Zn katalizörleri sentezlendi. Sentezlenen katalizörler XRD, BET, SEM-EDS, TGA-DTA, ve FTIR analizleri ile karakterize edildi.

Sentezlenen katalizörlerin aktiviteleri bir reaktörde yarı kesikli olarak benzenin fenole tek kademeli oksidasyon tepkimesi ile test edildi. Fenol verimini etkileyen parametreler katalizör miktarı, askorbik asit derişimi, karıştırma hızı, benzen derişimi, reaksiyon süresi

ve tepkime sıcaklığı olarak seçildi ve incelendi. Oksidasyon reaksiyonunun optimum koşulları 3.97 mmol askorbik asit derişimi, 0.4 g katalizör miktarı, 400 rpm karıştırma hızı, 24 saat reaksiyon süresi, 0.0027M C₆H₆ derişimi, 40 °C tepkime sıcaklığı olarak belirlendi. Katalitik reaksiyonun birinci dereceden kinetik modele uygun olduğu belirlendi. Benzenin fenole tek kademeli oksidasyon reaksiyonu için aktivasyon enerjisinin değeri 7.09 kJ/mol olarak bulundu ve frekans faktörü 1.043 saat⁻¹ olarak hesaplandı.

Katalizörün kararlılığını belirlemek için yapılan deneylerde katalizörün aktivitesinin ikinci kullanımdan sonra kaybetmeye başladığı görüldü ancak dördüncü kullanımdan sonra aktivitesinin önemli bir kısmını muhafaza ettiği görüldü.

Bu tez çalışması ile saf metal tuzlarını kullanmadan, malahit cevherinden elde edilen temiz liç çözeltilisinden doğrudan bakır/çinko oksit katalizörü üretimi yapıldı. Saf metal tuzlarının üretim prosesi devre dışı kaldığından üretilmiş olan katalizörün daha ekonomik bir yolla elde edilmiş olacağı düşünülmüştür. Katalizörün maliyeti azaldığından, kullanılacağı endüstriyel proseste üretilecek olan ürünün fiyatının da bundan olumlu yönde etkileneceği düşünülmüştür. Böylece çalışmanın literatüre oldukça önemli bir katkı sağladığı düşünülmektedir.

Çalışmada kullanılan katalizör için sonraki çalışmalarda alınabilecek önlemler ve sistemin geliştirilmesine yönelik öneriler şu şekilde sıralanabilir.

- Katalizörün aktif merkezlerini ve reaksiyonun mekanizmasını belirlemek için FTIR kullanılabilir. In situ FTIR ile katalizör yüzeyinde adsorbe edilmiş grup ve türler, aktif ara maddeler ve katalizör yüzeyinin özellikleri incelenebilir.
- Çalışmada seçilen birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen katalizörlerin aktivitesi kullanımdan önce hidrojenle indirgeme yöntemiyle artırılabilir. Sentezlenen katalizörlere farklı promotör maddeleri ilave edilerek de katalitik aktivite çalışmaları yapılabilir.
- Farklı organik (aseton, asetik asit, piridin vb.) çözeltiler kullanılmasıyla fenol üretimi çalışılabilir.
- Hazırlanan katalizör farklı gaz faz reaksiyonlarında (dimetil eter sentezi, alkol sentezi, su gazı shift reaksiyonu vb.) kullanılarak katalitik aktivite testleri incelenebilir.

KAYNAKLAR

1. **Aghazadeh, S., Olyaei, Y., & Noaparast, M.** (2015). Leaching optimisation of oxide copper ore from Meskani mine. *International Journal of Mining and Mineral Engineering*, 6 (4), 295.
2. **Akyalçın, S.** (2010). Heterojen katalizörler varlığında etilen oksit-su tepkimesinin kinetik incelenmesi (Doktora tezi). Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
3. **Al Mesfer, M.K., Danish, M., and Ahmed, S.M.** (2016). Catalytic conversion of benzene to phenol. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 89 (11), 1869-1878.
4. **Altınçekiç, T. G.** (2011). Nanoboyutlu bakır içeren ikili katalizörlerin hazırlanması ve tanımlanması (Doktora tezi). İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
5. **Arab, P., Badiei, A., Koolivand, A and Ziarani, G.M.** (2011). Direct hydroxylation of benzene to phenol over Fe₃O₄ supported on nanoporous carbon, *Chinese Journal of Catalysis*, 32 (2), 258-263.
6. **Arınan, A.** (2010). Direct Synthesis Of Dimethyl Ether (DME) From Synthesis Gas Using Novel Catalysts (Master's thesis). Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
7. **Arzutuğ, M. E., Kocakerim, M.M., and Copur, M.** (2004). Leaching of malcahite ore in NH₃-saturated water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43 (15), 4118-4123.
8. **Asghar, A., Abdul Raman, A. A. and Daud, W. M. A. W.** (2014). A comparison of central composite design and taguchi method for optimizing fenton process. *The Scientific World Journal*, 1-14.
9. **Aydoğan, S.** (2000). Hafik Madentepe Bakır Cürufklarının Sülfürik Asit, Asidik Ferrik Sülfat ve Amonyak Liçi Koşullarının Belirlenmesi (Doktora tezi). Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
10. **Balducci, L., Bianchi, D., Bortolo, R., D'Aloisio, R., Ricci, M., Tassinaari, R., and Ungaralli, R.** (2003). Direct oxidation of benzene to phenol with hydrogen peroxide over a modified titanium silicalite. *Angewandte Chemie International Edition*, 42 (40), 4937-4940.
11. **Balıkçı, F.** (2017). Gümüş kobalt seryum karışık oksit katalizörlerinin sentezi, karakterizasyonu ve düşük sıcaklıkta seçici karbon monoksit oksidasyonunun reaksiyon mekanizmasının incelenmesi (Doktora tezi). Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
12. **Başar, İ. A.** (2018). Dalı darı bitkisinden hidrojen peroksit-asetik asit ön arıtma yöntemi ile biyoyakıt üretim prosesinin optimizasyonu (Yüksek Lisans tezi). Akdeniz Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Antalya.
13. **Bates, R. G. and Pinching, G. D.** (1949). Acidic dissociation constant of ammonium ion at 0° to 50°C and the base strength of ammonia. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 42, 419-430.

14. **Battistel, E., Tassinari, R., Fornaroli, M., Bonoldi, L.** (2003). Oxidation of benzene by molecular oxygen catalysed by vanadium. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 202 (1-2), 107–115.
15. **Bayat, A.** (2013). Dimethyl Ether From Synthesis Gas Over Bifunctional Hybrid Catalyst Mixtures (Master's thesis). Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
16. **Baygın, A.** (2006). İyileştirici İçeren Nanoboyutlu Sülfate Zirkon Tipi Katalizörlerinin Hazırlanması ve Tanımlanması (Yüksek Lisans tezi). İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
17. **Behrens, M., Girgsdies, F., Trunschke, A., and Schlögl, R.** (2009). Minerals as model compounds for Cu/ZnO catalyst precursors: structural and thermal properties and IR spectra of mineral and synthetic (Zincian) malachite, rosasite and aurichalcite and a catalyst precursor mixture. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2009 (10), 1347-1357.
18. **Bezerra, M. A., Santelli, R. E., Oliveira, E. P., Villar, L. S., & Escaleira, L. A.** (2008). Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry, *Talanta*, 76 (5), 965–977.
19. **Bingöl, D. and Canbazoğlu, M.** (2004). Dissolution kinetics of malachite in sulphuric acid, *Hydrometallurgy*, 72 (1-2), 159- 165.
20. **Bingöl, D., Canbazoğlu, M., Aydoğan, S.** (2005). Dissolution kinetics of malachite in ammonia / ammonium carbonate leaching. *Hydrometallurgy*, 76 (1-2), 55-62.
21. **Bortolotto, L.** (2011). Direct Hydroxylation Of Benzene To Phenol İn A Microstructured Pd-Based Membrane Reactor (Doktoral thesis).
22. **Boz, İ., Altınçekiç, G.T.** (2011). Liquid phase hydroxylation of benzene to phenol over Cu/ZnO catalysts. *Reaction Kinetic Mechanisms and Catalysis*, 105 (1), 195-205.
23. **Boztepe, C.** (2017). Homojen Katalizörlerin Heterojenleştirilmesi ve Özelliklerinin İncelenmesi (Doktora tezi). İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
24. **Budiman, A., Ridwan, M., Kim, S.M., Choi, J., Yoon, C.W., ha, J., Suh, D.J. Suh, Y.** (2013). Design and preparation of high-surface-area Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts using a modified co-precipitation method for the water-gas shift reaction. *Applied catalysis A: General*, 462-463, 220-226.
25. **Cahino, A.M., Loureiro, R.G. Dantas, J., Madeira, V.S., Fernandes, P.C.R.** (2019). Characterization and evaluation of ZnO/CuO catalyst in the degradation of methylene blue using solar radiation. *Ceramics International*, 45, 13628-13636.
26. **Castillo, E. D.** (2007). *Process Optimization A Statistical Approach*. Springe, Pennsylvania, USA.
27. **Chen, C., Xu, J., Jin, M., Li, G., Hu, C.** (2011). Direct synthesis of phenol from benzene on an activated carbon catalyst treated with nitric acid. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 24 (3), 358-364.

28. **Chorkendorff, I. ad Niemantsverdriet, J.W.** (2017). *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. Wiley-VCH.
29. **Chou, B., Tsai, J., Cheng, S.** (2001). Cu-substituted molecular sieves as liquid phase oxidation catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*, 48 (1-3), 309-317.
30. **Copcuoğlu, Z. Ü.** (2011). *Listeria Monocytogenes* Tayinine Yönelik DNA Hibridizasyonuna Dayalı Elektrokimyasal Genosensör Tasarımı ve Optimizasyonu (Doktora tezi). Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
31. **Çelik, G.** (2012). Bi-Functional Nanostructured Novel Catalysts For Dimethyl Ether Synthesis (Master thesis). Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
32. **Çetinyokuş, S.** (2014). İzobütan Dehidrojenasyonu İçin MCM-41 Destekli Katalizörlerin Sentezi ve Membran Reaktör Uygulamaları (Doktora tezi). Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
33. **Das, S., Srivastava, V. C.** (2017). Synthesis and characterization of ZnO/CuO nanocomposite by electrochemical method. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 57,173-177.
34. **Deraz, N.M.** (2001). Surface and catalytic properties of Cu/Zn mixed oxide catalysts. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 190 (3), 251-260.
35. **Derman, A. D.** (2019). Çoklu Bağlantı Durumunda Yanlı Regresyon Yöntemlerinin İncelenmesi (Yüksek Lisans tezi). Ordu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ordu.
36. **Dickinson, C. F. and Heal, G. R.** (1999). Solid-liquid diffusion controlled rate equations. *Thermochimica Acta*. 340-341, 89-103.
37. **Douglas, G. Brookins.** (1988). *Eh-pH Diagrams for Geochemistry*, Berlin Heidelberg, Spriger-Verlag.
38. **Ekmekyapar, A., Aktaş, E., Künkül, A. and Demirkıran, N.** (2012). Investigation of leaching kinetics of copper from malachite ore in ammonium nitrate solutions. *Metallurgical And Materials Transactions B*, 43 (4),764-772.
39. **Ekmekyapar, A., Demirkıran, N., Künkül, A., Aktaş, E.** (2015). Leaching of malachite ore in ammonium sulfate solutions and production of copper oxide. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 32 (1), 155-165.
40. **Erşan, M.** (2011). Rhizopus Delemar ile Lipaz ve Asit Fosfataz Enzimlerinin Üretimi ve Ağır Metal Biyobirikiminin Eşzamanlı Olarak İncelenmesi (Doktora tezi). Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
41. **Ertl, G., Knözinger, H., Weitkamp, J.** (1999). *Preparation of Solid Catalysts*. Germany, Wiley -VCH.
42. **Ertl, G., Knozinger, H., Schüth, F., Weitkamp, J.** (2008). *Handbook of Heterogenous Catalysis*. Germany, Wiley-VCH.
43. **Farhadi, K., Bahram, M., Shokatynia, D., & Salehiyan, F.** (2008). Central composite design applied to the optimization of a triiodide polymeric

membrane electrode based on triiodide-piroxicam ion pair. *Analytical Letters*, 41 (11), 2097–2116.

44. **Fogler, H. S.** (1992). *Elements of Chemical Reaction Engineering*. New Delhi, Prentice-Hall of India.
45. **Free M. L.** (2013). *Hydrometallurgy: Fundamentals and Applications*. Kanada, John Wiley&Sony.
46. **Gholami, J., Badiei, A., Abbasi, A., Manteghiam, M., Ziarani, G. M.** (2013). Direct oxidation of benzene to phenol in liquid phase over nanoporous silica of chromium-lus-1. *Iranica Journal of Energy & Environment*, 4 (1), 24-27.
47. **Gupta, C.K. & Mukherjee, T.K.** (1990). *Hydrometallurgy in Extaction Processes*. India, Volume I. Boston: CRC Press.
48. **Gupta, C.K.** (2003). *Chemical Metallurgy: Principles and Practice*. Weinheim, Wiley-VCH.
49. **Güçbilmez, Y.** (2005). Vanadium and molybdenum incorporated MCM-41 catalysts for selective oxidation of ethanol (Doctorate thesis), Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
50. **Gülensoy, H.** (2003). *Kompleksometrenin Esasları ve Kompleksometrik Titrasyonlar*, Türkiye Kimya Derneği Yayınları No:16, İstanbul, 2003, 74-80.
51. **Günerhan, Ü.** (2011). Birleştirilmiş Alkali ve Termal Ön Arıtım Yöntemlerinin Lignoselülozik Atıkların Anaerobik Parçalanabilirliği Üzerine Etkilerinin İncelenmesi (Yüksek Lisans tezi), Akdeniz Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Antalya.
52. **Habashi, F.** (1963). Kinetics and mechanism of copper dissolution in aqueous ammonia. *Beirichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie*, 67 (4), 402-406.
53. **Habbache, N., Alane, N., Djerad, S., & Tifouti, L.** (2009). Leaching of copper oxide with different acid solutions. *Chemical Engineering Journal*, 152 (2), 503–508.
54. **Hagen, J.** (2006). *Industrial Catalysis A Practical Approach*, Germany, Wiley-VCH.
55. **Han, K.N.** (2002). *Fundamentals of Aqueous Metallurgy*. Society for Mining, Metallurgy.
56. **Havlik, T.** (2008). *Hydrometallurgy: Principles and Application*. New York, CRC Press.
57. **Hosseini, S.S.S., Khezri, S., & Khosravi, A.** (2018). Experimental design for the optimization of coacervative extraction of brilliant green in water samples using anionic surfactant. *Applied Water Science*. 8 (4), 109.
58. **Hoşgün, S.** (2018). Kobalt ve Nikel İçeren Destekli Katalizörlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Sodyum Borhidrürden Hidroliz Tepkimesi ile Hidrojen Üretiminde Kullanılması (Doktora tezi). Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

59. **Iqbal, J., Safdar, N., Jan, T., Ismail, M., Hussain, S. S., Mahmood, A., Mansoor, Q.** (2015). Facile synthesis as well as structural, raman, dielectric and antibacterial characteristics of cu doped zno nanoparticles. *Journal of Materials Science and Technology*, 31 (3), 300-304.
60. **Ishida, M., Masumoto, Y., Hamada, R., Nishiyama, S., Tsuruya, S., and Masai, M.** (1999). Liquid-phase oxygenation of benzene over supported vanadium catalysts. *Journal of the Chemical Society*, 2 (4), 847-854.
61. **Ju, S., Motang, T., Shenghai, Y., Yingnian, L.** (2005). Dissolution kinetics of smithsonite ore in ammonium chloride solution. *Hydrometallurgy*, 80, 67-74.
62. **Kambur, A.** (2010). Nano Boyutlu Metal Oksit Katalizörlerinin Hazırlanması ve Fotokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi (Yüksek Lisans tezi). İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
63. **Kanzaki, H., Kitamura, T., Hamada, R., Nishiyama, S., Tsuruya, S.** (2004). Activities for phenol formation using Cu catalysts supported on Al₂O₃ in the liquid-phase oxidation of benzene in aqueous solvent with high acetic acid concentration. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 208 (1-2), 203-211.
64. **Karabulut, D.** (2018). Heterojen Katalizör Varlığında Benzil Alkol ile Benzenin Benzilasyon Tepkimesinin İncelenmesi (Yüksek Lisans tezi). Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
65. **Kasapoğlu, Ö.A.** (2007). Talaşlı İmalatta Bir Kalite Karakteristiğinin Modellenmesi (Doktora tezi). İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
66. **Kayar, S.** (2018). ZnO üzerine farklı oranlarda CuO ve/veya CoO katkılanmış nanokompozitlerin morfolojik, yapısal, optiksel ve dielektrik özelliklerinin incelenmesi (Yüksek Lisans tezi). Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
67. **Kelley, T.R.** (2010). Optimization, an important stage of engineering design. *The Technology Teacher*, 69 (5), 18 – 23.
68. **Kerkez, Ö.** (2008). Nanoboyutlu Epoksidasyon Katalizörünün Sentezi ve Tanımlanması (Yüksek Lisans tezi). İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
69. **Khirsariya, P., Mewada, K. R.** (2018). Rewiev of direct hydroxylation of benzene to phenol and its thermodynamic analysis.
70. **Kılıçarslan A.** (2015). Pirinç atıklarındaki bakır ve çinkonun hidrometalurjik yöntemle geri kazanımında iyonik sıvıların kullanılabilirliğinin araştırılması (Doktora tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
71. **Kınalı, M.** (2020). Metal Endüstrisi Arıtma Çamurlarından Çinkonun Organik Asitler ile Liçingi ve Kalıntının Kompozit Malzeme Üretiminde Kullanılabilirliğinin Araştırılması (Yüksek Lisans tezi). Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
72. **Kitamura, T., Kanzaki, H., Hamada, R., Nishiyama, S., and Tsuruya, S.** (2004). Liquid-phase oxidation of benzene to phenol by copper catalysts in aqueous solvent with a high acetic acid concentration. *Canadian Journal of Chemistry*, 82 (11), 1597-1605.

73. **Koç B., Ertekin K.F.** (2009). Yanıt yüzey yöntemi ve gıda işleme uygulamaları. *Gıda*, 35 (1), 63-70.
74. **Künkül, A., Gülezgin, A., Demirkıran, N.** (2013). Investigation of the use of ammonium acetate as an alternative lixiviant in the leaching of malachite ore. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 19 (1), 25–34.
75. **Levenspiel, O.** (1999). *Chemical Reaction Engineering* (3rd ed.). New York, Chichester Weinheim brisbane Singapore Toronto, John Wiley & Sons.
76. **Liu, W., Tang, M., Tang, C., He, J., Yang, S., Yang, J.** (2010). Dissolution kinetics of low grade complex copper ore in ammonia-ammonium chloride solution. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20 (5), 910-917.
77. **Liu, Z., Yin, Z., Hu, H., & Chen, Q.** (2012). Dissolution kinetics of malachite in ammonia/ammonium sulphate solution. *Journal of Central South University*, 19 (4), 903–910.
78. **Long, Z., Liu, Y., Zhao, P., Wang, Q., Zhou, Y., Wang, J.** (2015). Aerobic oxidation of benzene to phenol over polyoxometalate-paired Pd^{II}-coordinated hybrid: Reductant-free heterogeneous catalysis. *Catalysis Communications* 59, 1–4.
79. **Luo, G., Lv, X., Wang, X., Yan, S., Gao, X., Xu, J., Ma, H., Jiao, Y., Li, F., Chen, J.** (2015). Direct hydroxylation of benzene to phenol with molecular oxygen over vanadium oxide nanosphere and mechanism research. *Royal Society of Chemistry Advances*, 5 (114), 94164-94170.
80. **Masumoto, Y., Hamada, R., Yokota, K., Nishiyama, S., Tsuruya, S.** (2002). Liquid-phase oxidation of benzene to phenol by vanadium catalysts in aqueous solvent with high acetic acid concentration. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 184 (1-2), 215-222.
81. **Meng, X., & Han, K. N.** (1996). The principles and applications of ammonia leaching of metals-A Review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 16 (1), 23–61.
82. **Mercan, D.** (2012). Manganoksit, Kobaltoksit, Gümüş ve Nikel İçeren Farklı Destekli Katalizörlerin Sentezi ve Karakterizasyonu (Yüksek Lisans tezi). Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
83. **Mielby, J.J.** (2014). Selective oxidations using Nanostructured Heterogeneous catalysts (PhD thesis). DTU Chemical Engineering.
84. **Miyahara, T., Kanzaki, H., Hamada, R., Kuroiwa, S., Nishiyama, S., Tsuruya, S.** (2001). Liquid-phase oxidation of benzene to phenol by CuO–Al₂O₃ catalysts prepared by co-precipitation method. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 176 (1-2), 141-150.
85. **Molinari, R., Poerio, T., Argurio, P.** (2006). One-step production of phenol by selective oxidation of benzene in a biphasic system. *Catalysis Today*, 118 (1-2), 52-56.
86. **Montgomery, D.C.** (2008). *Design and Analysis of Experiments*. USA, John Wiley & Sons.
87. **Okamoto, Y., Fukino, K., Imanaka, T. and Teranishi, S.** (1983). Surface Characterization of CuO-ZnO Methanol-Synthesis Catalysts by X-ray

Photoelectron Spectroscopy. 1. Precursor and Calcined Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry*, 87 (19), 3740-3747.

88. **Okamura, J., Nishiyama, S., Tsuruya, S., Masai, M.,** (1998). Formation of Cu-supported mesoporous silicates and aluminosilicates and liquid-phase oxidation of benzene catalyzed by the Cu-mesoporous silicates and aluminosilicates. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 135 (2), 133-142.
89. **Oudenne, P. D., Olson, F. A.** (1983). Leaching kinetics of malachite in ammonium carbonate solutions, *Metallurgical Transactions B.*, 14 (1), 33-40.
90. **Önol, K.** (2010). Kalkopirit Cevher ve Konsantrelerinin Liçi Üzerinde Mikrodalga Etkisinin İncelenmesi (Yüksek Lisans tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
91. **Phuong, D.T.M., Miyanishi, T., Okayama, T., Kose, R.** (2016). Pore characteristics & adsorption capacities of biochars derived from rice residues as affected by variety and pyrolysis temperature, *The American Journal of Innovative Research and Applied Sciences*, 2 (5), 179-189.
92. **Radmehr, V., Koleini, S. M. J., Khalesi, M. R., Mohammadi, M.R.T.** (2013). Ammonia leaching: a new approach of copper industry in hydrometallurgical processes, *Journal of The Institution of Engineers (India)*., 94 (2), 95-104.
93. **Rasmussen, K., Rauscher, H., Mech, A., Sintes, J.R., Gilliland, D., Gonzalez, M., Kearns, P., Moss, K., Visser, M., Groenewold, M. And Bleeker, E.A.J.** (2018). Physico-chemical properties of manufactured nanomaterials-characterisation and relevant methods. An outlook based on the oecd testing programme, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 92, 8-28.
94. **Richardson, J. T.** (1989). *Principles of Catalyst Development*. Kluwer Academic/Plenum Publishers.
95. **Saravanakkumar, D., Sivaranjani, S., Kaviyarasu, K., Ayeshamariam, A., Ravikumar, B., Pandiarajan, S., Veeralakshmi, C., Jayachandran, M. and Maaza, M.** (2018). Synthesis and characterization of ZnO–CuO nanocomposites powder by modified perfume spray pyrolysis method and its antimicrobial investigation, *Journal of Semiconductors*, 39 (3), 033001.
96. **Smith, G.V. and Notheisz, F.** (2000). *Heterogeneous Catalysis in Organic Chemistry*. Academic Press.
97. **Smith, P. J., Kondrat, S. A., Chater, P. A., Yeo, B. R., Shaw, G. M., Lu, L., Hutchings, G. J.** (2017). A new class of Cu/ZnO catalysts derived from zincian georgeite precursors prepared by co-precipitation. *Chemical Science*, 8 (3), 2436–2447.
98. **Soltani, S., Rashid, U., Nehdi, I.A., Al-Resayes, S.I.** (2017). Esterification of palm fatty acid distillate using a sulfonated mesoporous CuO-ZnO mixed metal oxide catalyst, *Chemical Engineering & Technology*, 40 (10), 1931-1939.
99. **Stöckmann, M., Konietzki, F., Nothheis, J.U., Voss, J., Keune, W., Maier, W.F.** (2001). Selective oxidation of benzene to phenol in the liquid phase with amorphous microporous mixed oxides, *Applied Catalysis A: General*. 208 (1-2), 343-358.

100. **Şener, C.** (2006). Synthesis and characterization of Pd-MCM-Type mesoporous nanocomposite materials (Yüksek Lisans tezi). Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
101. **Şimşek B.** (2014). Hazır Betonun Optimal Karışım Oranlarının Belirlenmesi için Birçok Yanıtlı Modelleme ve Eniyileme Uygulaması: Topsis Tabanlı Taguchi Yaklaşımı ile Cevap Yüzey Yöntemi (Doktora tezi), Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
102. **Takata, K., Yamaguchi, S., Nishiyama, S., Tsuruya, S.** (2005). Cu precipitate formed during the benzene oxidation catalyzed by supported Cu in the presence of ascorbic acid and O₂, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 225 (1), 125-130.
103. **Talan, D., Atalay, M.Ü., Altun, N.E.** (2017). Extraction of zinc from smithsonite by ammonia leaching, *Proceedings of the 3rd World Congress on Mechanical, Chemical, and Material Engineering, Rome, Italy: June 8-10.*
104. **Tanarungsun, G., Kiatkittipong, W., Assabumrungrat, S., Yamada, H., Tagawa, T., and Praserttham, P.** (2007). Multi transition metal catalysts supported on TiO₂ for hydroxylation of benzene to phenol with hydrogen peroxide, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 13 (5), 870-877.
105. **Tanaydın, M.K.** (2018). Hidrometalurjik yöntemlerin uygulanmasıyla malahit cevherinden metalik bakır üretilmesinin incelenmesi (Doktora Tezi). İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
106. **Tanaydın, M.K., Bakıcı, T. Z., Demirkıran, N.** (2021). Determination of optimum process conditions by central composite design method and examination of leaching kinetics of Smithsonite ore using nitric acid solution, *Journal of Sustainable Metallurgy*, 7 (1), 178-191.
107. **Teke, E.** (2014). Üleksitin sodyum dihidrojen fosfat çözeltilerinde çözünme kinetiği ve optimizasyonu (Yüksek Lisans tezi). Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
108. **Tosun, E.** (2016). Ecballium Elaterium (L) A. Rich.'den izole edilen kukurbitasinlerin hücre proliferasyonu ve telomeraz aktivitesi üzerine etkisinin araştırılması (Doktora tezi). İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
109. **Turan M. D., Altundoğan, H. S.** (2011). Hidrometalurjik araştırmalarda yanıt yüzey yöntemlerinin (CYY) kullanımı, *Madencilik*, 50 (3), 11-23.
110. **Uçar, G.** (2005). Kalkopirit konsantresinin sülfürik asitli ortamda potasyum dikromat etkisinde liç şartlarının belirlenmesi (Yüksek Lisans tezi). Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
111. **Usluoğlu, A.** (2006). Katı asit katalizörlerin yüzey asitlik özelliklerinin belirlenmesi (Yüksek Lisans tezi). İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
112. **Wachs, I.E.** (2010). *Characterization of Catalytic Materials*. Momentum Press, LLC, New York.
113. **Wang, S., & Liu, H.** (2014). Selective hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol on hydroxycarbonate-derived Cu-ZnO-Al₂O₃ catalysts, *Chinese Journal of Catalysis*, 35 (5), 631-643.

114. **Wei, L., Mo-tang, T., Chao-bo, T., Jing, H., Sheng-hai, Y., Jian-guang, J.** (2010). Dissolution kinetics of low grade complex copper ore in ammonia-ammonium chloride solution. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20 (5), 910-917.
115. **Wen, C.Y.** (1968). Non catalytic heterogeneous solid fluid reaction models, *Industrial & Engineering Chemistry*, 60 (9), 34-54.
116. **Witek-Krowiak, A., Chojnacka, K., Podstawczyk, D., Dawiec, A. and Pokomeda, K.** (2014). Application of response surface methodology and artificial neural network methods in modelling and optimization of biosorption process, *Bioresource technology*, 160,150-160.
117. **Wu, D., Wen, S., Yang, J., Deng, J., Jiang, L.** (2013). Dissolution kinetics of smithsonite in sulfamic acid solution, *Asian Journal of Chemistry*, 25 (18), 10556-10560.
118. **Venkatachalam, S.** (1988). *Hydrometallurgy*, Narosa Publishing House London.
119. **Yamaguchi, S., Sumimoto, S., Ichihashi, Y., Nishiyama, S., and Tsuruya, S.** (2005). Liquid-phase oxidation of benzene to phenol over v-substituted heteropolyacid catalysts, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44 (1), 1-7.
120. **Yıldırım, N.** (2010). En Küçük Kareler, Ridge Regresyon ve Robust Regresyon Yöntemlerinde Analiz Sonuçlarına Aykırı Değerlerin Etkilerinin Belirlenmesi (Yüksek Lisans tezi). Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
121. **Yiğit, E.** (2015). Bazı Oksit Esaslı Katalizörlerin Geliştirilmesi, Karakterizasyonu ve Fotokatalitik Etkilerinin İncelenmesi (Yüksek Lisans tezi). İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
122. **Zhang, J., Tang, Y., Li, G., & Hu, C.** (2005). Room temperature direct oxidation of benzene to phenol using hydrogen peroxide in the presence of vanadium-substituted heteropolymolybdates. *Applied Catalysis A: General*, 278 (2), 251-261.
123. **Zhou, C. Wang, J., Leng, Y., Ge, H.** (2010). Hydroxylation of benzene to phenol by molecular oxygen over an organic-inorganic hybrid catalyst: Schiff base manganese complex attached to molybdovanadophosphoric heteropolyacid, *Catalysis Letters*, 135 (1-2), 120-125.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Zümra BAKICI KARACAHAN

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans:** 2008, Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü
- **Yüksek Lisans:** 2012, Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü
- **Doktora:** 2022, İnönü Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

MESLEKİ DENEYİM:

- 2010 Tunceli Üni., Mühendislik Fak., Kimya Mühendisliği Böl. Araştırma Görevlisi olarak çalıştı.
- 2019 Munzur Üni. Güzel Sanatlar Fak., Gastronomi ve Mutfak Sanatları Böl., Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN ÇALIŞMALAR/SUNUMLAR

- **Karacahan, B. Z., Baysar, A., Demirkıran, N. (2022).** Cu/Zn oksit ikili katalizörü üretmek amacıyla malahit cevherinin $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$ liçinde optimum pH ve NH_3 derişiminin yanıt yüzey yöntemiyle belirlenmesi. Bilimsel Madencilik Dergisi, 2022.
- **Bakıcı Tanaydın, Z., Baysar, A., & Demirkıran, N. (2019, Haziran).** Amonyak Amonyum Nitrat Çözeltilerinde Malahit Cevherinden Bakır ve Çinko Liçinin Yanıt Yüzey Yöntemiyle Optimizasyonu. Presented at the 2nd International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem 2019), Ankara.

DİĞER YAYINLAR/SUNUMLAR

- **Tanaydın, B.Z., Karacahan, M.K., İnce M., & Demirkıran, N. (2022).** Ponza ile bakır ve kurşun iyonlarının adsorpsiyon karakteristikleri. Gümüşhane Üniversitesi (Kabul edildi).
- **Tanaydın, M. K., Bakıcı Tanaydın, Z., & Demirkıran, N. (2021).** Determination of Optimum Process Conditions by Central Composite Design Method and Examination of Leaching Kinetics of Smithsonite Ore Using Nitric Acid Solution. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 7(1), 178-191.
- **Tanaydın, B.Z., Tanaydın, M.K., İnce M., & Demirkıran, N. (2020).** Bakır ve Kadmiyumun Perlit ile Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin Karşılaştırılması. *International Journal of Pure and Applied Sciences*, 6(2), 208-218.

- **Bakıcı Tanaydın, Z., Tanaydın, M.K., & Demirkıran, N. (2019).** Nitrik Asit Çözeltilerinde Malahit Cevherinin Liç Koşullarının Yanıt Yüzey Yöntemiyle Optimizasyonu. Presented at the 2nd International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem 2019), Ankara.
- **Z. Bakıcı Tanaydın, M.K. Tanaydın, N. Demirkıran & M. Ince. (2017).** Adsorption of Cu(II) Ions With Pumice, Presented at the International Advanced Researches & Engineering Congress, (IAREC'17), Osmaniye.
- **Z. Bakıcı Tanaydın, M. K. Tanaydın, N. Demirkıran & M. İnce. (2017).** Adsorption of Ni (II) Ions From Aqueous Solutions By Kaolinite, Presented at the International Advanced Researches & Engineering Congress, (IAREC'17), Osmaniye.
- **Bakıcı Tanaydın, Z., Tanaydın, M. K., İnce, M., & Demirkıran, N. (2017).** Lead II Adsorption From Aqueous Solutions using a Natural Adsorbent Pumice. Presented at the International Conference on Advances and Innovations in Engineering (ICAIE), Elazığ.
- **Bakıcı Tanaydın, Z., Tanaydın, M. K., İnce, M., & Demirkıran, N. (2017).** Kaolin Adsorption Performance for Cadmium II from Aqueous Solution. Presented at the International Conference on Advances and Innovations in Engineering (ICAIE), Elazığ.
- **M. K. Tanaydın, Z. Bakıcı Tanaydın, M. Ince & N. Demirkıran. (2017).** Removal of Copper from Aqueous Solution Using Perlite. Presented at the II. International Conference on Advances in Natural And Applied Sciences (Icanas 2017).
- **Z. Bakıcı Tanaydın, M. K. Tanaydın, M. Ince & N. Demirkıran, (2017).** Removal Of Nickel from Aqueous Solution Using Perlite. Presented at the II. International Conference on Advances in Natural And Applied Sciences (Icanas 2017).
- **N. Demirkıran, M. Tanaydın & Z. Bakıcı Tanaydın, (2011).** Su Atık Çözeltilerinden Çinkonun Çöktürme Yoluyla Kazanılması ve ZnO Elde Edilmesinin İncelenmesi, Poster Sunumu, 9.ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi.
- **N. Demirkıran, M. K. Tanaydın, A. Ekmekyapar, A. Künkül & Z. Bakıcı Tanaydın. (2011).** Uleksitin İzotermal Kalsinasyonu ve Amonyum Karbonat Çözeltilerindeki Çözünürlüğünün İncelenmesi, Poster Sunumu, 25.Ulusal Kimya Kongresi.
- **Z. Bakıcı Tanaydın, V. Selen & M. Tanyıldızı, (2010).** Soya Küspesinin C. Reactive Black 5 Boyarmaddesinin Gideriminde Kullanım, Poster Sunumu, 9. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi.