مدلسازي سينتيك استخراج پلاتين از كاتاليست‌هاي مستعمل با استفاده از مدل Elovich

محسن نيكخو[١]، مرتضي بقالها[٢*] و داوود رشتچيان[٣]

[١] دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسي شيمي و نفت – دانشگاه صنعتي شريف

[٢] دانشياردانشكده مهندسي شيمي و نفت – دانشگاه صنعتي شريف

[٣] استاد دانشكده مهندسي شيمي و نفت – دانشگاه صنعتي شريف

(تاريخ دريافت ٨٥/٨/١٧ , تاريخ دريافت روايت اصلاح شده ٨٨/٩/٢١ ، تاريخ تصويب ٨٨/١٢/٢٤)

چكيده

در اين مقاله سينتيك استخراج پلاتين از دو نوع مختلف كاتاليست رفورمينگ و توليد اسيد نيتريك به وسيله تيزاب (Aqua Regia) بررسي شده است. مدل‌هاي سينتيكي مختلفي براي واكنش‌هاي هتروژن جامد- مايع پيشنهاد شده است. از ميان ۴ مدل رايج در اين واكنش‌ها (SCM، HDM ، Power ، Elovich)، مدل سينتيكي Elovich بهترين همخواني را با نتايج آزمايشگاهي حاصل از دو نوع كاتاليست را دارد. در اين مقاله يك رابطه كلي براي استخراج پلاتين از كاتاليست‌هاي مستعمل به دست آمده و تأثير عوامل مختلف مانند دما و نسبت وزني مايع به جامد بر آن با توجه به نتايج آزمايشگاهي موجود در مراجع بررسي شده است. معادله سينتيكي حاصل دو ترم مجزا دارد كه يک ترم آن براي دو گونه كاتاليست است. اين ترم، نشان‌دهنده سرعت اوليه واكنش بوده و تابعي از دما و غلظت‌هاي اوليه است. ترم دوم معادلات سرعت كه تابعي از مشخصات فيزيكي دو كاتاليست و نسبت وزني مايع به جامد مصرفي است، براي دو كاتاليست به علت تفاوت در ساختار و مواد موجود در كاتاليست‌ها متفاوت است.

واژه های کلیدی: استخراج پلاتين، محلول تيزاب، معادله Elovich، كاتاليست مستعمل

مقدمه

پلاتين، پالاديم و روديم اعضاي اصلي فلزات گروه پلاتين (PGM) هستند كه از نظر صنعتي و اقتصادي اهميت زيادي دارند. به علت خواص و كاربرد ويژه آنها به عنوان كاتاليست در بسياري از فرآيندهاي نفتي و شيميايي و ارزش اقتصادي بالاي آنها، تحقيقات بسياري بر بازيابي و استخراج اين فلزات از كاتاليزورهاي مستعمل و زباله‌ها و فاضلاب صنعتي انجام گرفته است. اين فلزات جزو ٩٠ عنصري هستند كه كمتر از ٢ درصد از جرم پوسته زمين را تشكيل مي‌دهند و جزو عناصر كمياب بوده، به طوري كه درصد فراواني پلاتين در پوسته زمين 10^{-6} درصد است [١] .

افزايش روزافزون كاربردهاي پلاتين به عنوان كاتاليست در مبدل‌هاي كاتاليستي اتومبيل‌ها و صنايع شيميايي و نفتي و در صنايع الكترونيك و محدوديت منابع استخراجي پلاتين و خطرهاي دفع زباله‌هاي صنعتي حاوي اين عنصر از نظر زيست محيطي، باعث انجام تحقيقات فراواني روي روش‌هاي صنعتي و نيمه صنعتي بازيابي اين فلز گران قيمت شده است. جدول (١) ميزان افزايش اين تحقيقات را به صورت افزايش تعداد مقالات و ثبت روش‌ها در ٣٠ سال گذشته در زمينه بازيابي پلاتين از كاتاليزورهاي مستعمل نشان داده است [٢] .

جدول ١: تعداد مقالات و ثبت روش‌های بازیابی پلاتین از كاتاليزورها [2].

Period	1993 to 2003	1975 to 1992
Patent	43	38
Reviews	11	2
Articles	34	7

منابع ثانويه عمده پلاتين كه ارزش اقتصادي بازيابي را داشته باشند، شامل كاتاليزورهاي مبدل اتومبيل، كاتاليزورهاي صنايع نفتي و شيميايي، قراضه‌هاي صنايع الكترونيك و ضايعات صنايع جواهرسازي و شيشه هستند

* نويسنده مسئول : تلفن : ٦٦١٦٦٤٢٣ , فاكس : ٦٦٠٢٢٨٥٣ ، Email: baghalha@sharif.edu

[٣]. مهم‌ترين كاربرد كاتاليست‌هاي حاوي پلاتين در صنايع نفتي در كاتاليست‌هاي رفورمينگ هيدروكربن‌ها براي بالا بردن عدد اكتان سوخت است. عمر مفيد اين كاتاليست‌ها، بين ٣-٤ سال است [٤]. اين كاتاليست‌ها در حدود ٠.٧-٠.٢درصد وزني حاوي پلاتين بوده و همچنين فلزات با ارزش ديگري نظير پالاديم، روديم و ايريديم را نيز دارد كه ممكن است گاهي به ميزاني كه ارزش بازيابي داشته باشند نيز برسند. پايه اصلي و بيش از ٩٠درصد اين كاتاليست‌ها را آلومينا (γ-Al2O3) تشكيل مي‌دهد. در صنايع شيميايي نيز عمده استفاده پلاتين در فرآيند توليد اسيد نيتريك از طريق اكسيداسيون آمونياك است كه پلاتين در آن نقش كاتاليستي دارد.

هدف از اين مقاله، بررسي سينتيكي استخراج پلاتين از دو نوع كاتاليست مستعمل اشاره‌شده در صنايع نفتي و شيميايي با توجه به داده‌هاي آزمايشگاهي موجود در مقالات (Barakat, 2004) و (Jafarifar, 2005) بوده است. همچنين تأثير عوامل مختلف نيز بر سينتيك واكنش مربوط به آن بررسي شده است.

روش‌های استخراج:

در دهه‌هاي اخير، روش‌هاي مختلف و زيادي براي بازيابي و جداسازي پلاتين از مواد مستعمل و يا فاضلاب‌هاي صنعتي بررسي شده است. Matjie et al. [٥] محلول‌هاي رايج براي استخراج فلزات را بر كاتاليست فيشر-تروپس براي استخراج پلاتين را بررسي كرد. با بررسي محلول‌هاي هيدروكسيد سديم، اسيد نيتريك، اسيد هيدروكلريدريك و اسيد سولفوريك و تيزاب به اين نتيجه رسيد كه پلاتين به طور كامل در محلول تيزاب حل مي‌شود، ولي به اندازه مورد نظر در اسيدهاي معدني به تنهايي حل نمي‌شود. Acacia et al. [٢] نيز انحلال پلاتين در محلول‌هاي HF، NaF، HCl، HNO_3، H_2O_2 و محلول‌هاي دوتايي از آنها را بررسي كردند و به اين نتيجه رسيدند كه انحلال‌پذيري پلاتين در اين محلول‌ها به جز تيزاب كم است. روش‌هاي ديگري براي استخراج پلاتين مانند انحلال در محلول سيانيد در دماي بالا[٦] و يا استفاده از محلول H2SO4 و NaHSO4 [٧] و يا استفاده از گاز فلوئور و محلول HF [٨] نيز در مقالات پيشنهاد شده است. از بين روش‌هاي موجود، روش انحلال در محلول تيزاب (Aqua Regia) بهترين گزينه صنعتي است، زيرا اين روش نسبت به ديگر روش‌ها بازده بالاتري (بالاي ٩٨ درصد) داشته كه به علت ارزش بالاي پلاتين از نظر اقتصادي نسبت به ديگر روش‌ها برتري دارد [١٠و٩]. همچنين اين روش براي هر نوع كاتاليستي قابل انجام است و نسبت به وجود ديگر عناصر فلزي حساس نيست. در مقابل استخراج با سيانيد نسبت به حضور عنصر آهن حساس است و باعث پايين آمدن خلوص محصول مي‌شود [٦]. همچنين استخراج با محلول تيزاب از نظر سادگي فرآيند و شرايط دما و فشاري فرآيند، در مجموع روش مناسب‌تري در مقياس صنعتي است.

محلول تيزاب از اختلاط محلول اسيد هيدروكلريدريك (٣٦درصد) و اسيد نيتريك (٦٥درصد) با نسبت حجمي 3HCl:1HNO3 تهيه مي‌شود و محلولي غير پايدار بوده و قبل از مصرف بايد تهيه شود و قابليت نگهداري براي زمان طولاني را ندارد. داي‌ل اين موضوع واكنشی است كه به كندي در محلول صورت مي‌گيرد (٢ هفته براي محلول اشباع) و از قدرت اكسيدكنندگي محلول به مرور زمان كاسته مي‌شود و با توليد بخار به همراه گازهاي Cl_2 و NOCl همراه است [١١]:

$$3HCl(aq) + HNO_3(aq) \rightarrow Cl_2(g) + NOCl(g) + 2H_2O \quad (1)$$

اغلب فلزات در محلول‌هاي اسيدي اكسيدكننده مانند تيزاب حل مي‌شوند. انحلال ممكن است در فشار اتمسفر و يا بالاتر از آن براى بالاتر بردن دماي انحلال انجام بگيرد. همچنين انتقال حرارت جا به جايي و يا گرم كردن به وسيله ماكروويو نيز توسط برخي براي بالاتر بردن سرعت انحلال [١٢و١٠] بررسي شده است. واكنش اصلي در انحلال پلاتين به اين است:

$$8HCl + 2HNO_3 + Pt \rightarrow 2H_2PtCl_6 + 4H_2O + 2NOCl \quad (2)$$

در اين واكنش، اسيد نيتريك (يون نيترات) نقش اكسيدكننده پلاتين را ايفا مي‌كند. سرعت اي‌ن واكنش با افزايش دما افزايش مي‌يابد و بالاترين سرعت، در دماي جوش تيزاب گزارش شده است [١٠و٩]. همچنين تابعيت سرعت با غلظت $[H^+]$ در غلظت‌هاي ١٢-٦ مولار يون هيدروژن كم است و وجود كمپلكس پلاتين در محيط واكنش نيز تأثيري بر سرعت واكنش ندارد [٤].

براي طراحي و بهينه‌سازي فرآيند استخراج پلاتين در محلول تيزاب، لازم است تا اطلاعات سينتيكي سيستم واكنش موجود باشد.

براي به دست آوردن معادله سينتيكي انحلال براي استخراج پلاتين، از دو دسته اطلاعات آزمايشگاهي موجود در مقالات ديگر [۱۰و۹] استفاده شد تا با مقايسه نتايج آنها اثرات عوامل مختلف در اين فرآيند بررسي شود.

نتايج آزمايشگاهي

اولين دسته از اطلاعات آزمايشگاهي از Barakat & Mahmuud [۹] كه فلز پلاتين موجود در يك كاتاليست مستعمل فرآيند توليد اسيد نيتريك را استخراج كردند، به دست آمده است. در فرآيند توليد اسيد نيتريك از آمونياك، فلز پلاتين به عنوان كاتاليست و به صورت توري در رآكتور استفاده مي‌شود. به دليل شرايط بالاي دمايي و فشاري به مرور زمان، مقداري از اين كاتاليست به صورت غبار و ذرات ريز روي لوله‌هاي داخلي و بدنه رآكتور مي‌نشيند كه در زمان شست و شوي دوره‌اي رآكتور به صورت لجن به همراه اكسيد آهن و سيليكا به دست مي‌آيد. اين لجن حاوي ۲۰-۱۰درصد وزني پلاتين است. در نتيجه به دليل عيار بالاي پلاتين آن بازيابي آن اهميت بالاي اقتصادي و زيست محيطي دارد. نتايج به دست آمده از آزمايش‌ها، استخراج پلاتين روي اين نمونه كه حاوي ۱۳درصد پلاتين بوده است، در جدول (۲) در شرايط مختلف نشان داده شده است.

دسته دوم از اطلاعات آزمايشگاهي مورد استفاده از آزمايش‌هاي Jafarifar & Daryanavard [۱۰]، كه بر استخراج پلاتين از كاتاليست مستعمل رفورمينگ انجام شده، به دست آمده است. اين كاتاليست ۰.۲درصد پلاتين و ۹۵.۵درصد آلومينا به عنوان پايه كاتاليست داشته است. نتايج حاصل از آزمايش‌هاي آنها در جدول (۳) نشان داده شده است.

شرايط دما و فشار در هر دو آزمايش يكسان بوده، پلاتين فلزي توسط محلول تيزاب حل‌شده به صورت كمپلكس $[PtCl_6]^{2-}$ وارد فاز مايع مي‌شود.

بررسي سينتيكي واكنش

واكنش‌هاي هتروژن بين سيال و جامد (مانند تبادل يوني با رزين يا استخراج فلزات) را مي‌توان به صورت توالي چند فرآيند انتقال جرم و شيميايي بيان كرد. اين واكنش‌ها اغلب شامل سه مرحله هستند: (۱) نفوذ واكنشگرها از درون فيلم سيال تا سطح جامد، (۲) ديفيوژن مواد درون ماتريس جامد و (۳) واكنش شيميايي. در بعضي موارد همچنين ديفيوژن محصولات از ماتريس جامد يا فيلم سيال ممكن است مطرح باشد. در هر واكنش، بسته به شرايط، همه مراحل در سرعت واكنش تعيين كننده نيستند و ممكن است يك يا چند مرحله تعيين كننده سرعت و مقاومت اصلي در برابر پيشرفت واكنش باشند. در واكنش‌هايي كه سرعت آنها تابع دما است، ممكن است با تغيير دما و تغيير سرعت واكنش شيميايي مكانيزم كنترل كننده سرعت نيز تغيير كند.

جدول۲: نتايج حاصل از آزمايش‌هاي استخراج بر گرد حاصل از فرآيند توليد اسيد نيتريک [9].

time (min)	Recovery eff %	L/S	T ©
15	73.95	25	109
30	86.84	25	109
45	92.11	25	109
60	95.13	25	109
75	96.32	25	109
90	97.89	25	109
105	97.89	25	109
120	97.89	25	109
180	97.89	25	109
120	77.5	2.5	109
120	92.92	5	109
120	98.33	7.5	109
120	98.33	10	109
120	98.33	15	109
120	98.33	25	109
120	24.21	10	30
120	61.05	10	60
120	84.21	10	75.2
120	92.63	10	90
120	97.89	10	109

جدول۳: نتايج حاصل از آزمايش‌هاي استخراج بر كاتاليست مستعمل ريفورمينگ [10].

time (min)	Recovery eff %	L/S	T ©
20.45	75	10	109
40.15	85	10	109
61.19	91.9	10	109
80.6	95	10	109
100	95.95	10	109
119.7	96.67	10	109
140.15	96.67	10	109
157.2	96.67	10	109
180	68.4	1.49	109
180	84.02	2	109
180	94.02	3	109
180	96.96	4	109
180	96.96	5	109
180	96.96	6	109
180	96.96	7	109
180	96.96	8	109
180	96.96	9	109

دو مدل بر مبناي اين تئوري، در بيان سينتيك اين واكنش‌ها رايج هستند: ١- مدل هسته كوچك‌شونده (SCM) [١٤و١٣] و ٢- مدل نفوذ همگن (HDM) [٨]. در روابط ٣ تا ٦ معادلات مربوط به اين دو مدل سينتيكي بيان شده است.

معادله SCM:

- اگر نفوذ از درون سيال كنترل كننده سرعت باشد:

$$t \propto \frac{x}{x_\infty} \qquad (٣)$$

- اگر نفوذ درون جامد كنترل كننده سرعت باشد:

$$t \propto 1-3(1-\frac{x}{x_\infty})^{\frac{2}{3}}-2\frac{x}{x_\infty} \qquad (٤)$$

- اگر واكنش شيميايی كنترل كننده سرعت باشد:

$$t \propto 1-(1-\frac{x}{x_\infty})^{\frac{1}{3}} \qquad (٥)$$

معادله HDM:

$$t \propto -\ln(1-\frac{x}{x_\infty}) \qquad (٦)$$

مدل تجربي ديگري در اين گونه واكنش‌ها، معادله تواني (Power Law Model) [١٥] است. عوامل اين معادله تجربي، هيچ توجيه فيزيكي نداشته و فقط يك معادله براي بيان رابطه ميزان سرعت واكنش با زمان است و به صورت روابط ٧ تا ٩ بيان مي‌شود. در اين معادله‌ها، X درصد تبديل پلاتين و X_∞، نشان‌دهنده درصد تبديل نهايي پلاتين است و n، نشان‌دهنده درجه واكنش است:

$$\frac{dX}{dt} = k(1-\frac{X}{X_\infty})^n \qquad (٧)$$

$$n=1 \Rightarrow kt = -X_\infty \ln(X_\infty - X) \qquad (٨)$$

$$n \neq 1 \Rightarrow kt = \frac{X_\infty^{\,n}}{(X_\infty - X)^{n-1}} \Rightarrow \ln(t) = \ln(\frac{X_\infty^{\,n}}{k}) + (1-n)\ln(X_\infty - X) \qquad (٩)$$

مدل نيمه تجربي ديگري كه در واكنش‌هاي هتروژن، بخصوص جذب و دفع سطحي استفاده مي‌شود، معادله Elovich است [١٩-١٥]. اين معادله در ابتدا براي جذب شيميايي گازها روي سطح جامدات كه سرعت در آن به علت افزايش پوشش سطحي با زمان كاهش مي‌يابد، در سال ١٩٧٠ ارائه شد. اين مدل يكي از مهم‌ترين مدل‌هاي سينتيكي مورد استفاده در بررسي سينتيك جذب و دفع شيميايي گازها است. اما اين مدل براي ديگر واكنش‌هاي هتروژن مانند جذب يون‌هاي فلزات بر رزين‌ها [١٦]، سينتيك استخراج آرسنيك به وسيله قليا يا اسيد [١٧] و دفع فلزات سنگين، استخراج و سنتيك دفع در فاز مايع [١٩و١٨و١٥] نيز استفاده شده است.

در جدول (٤) نتايج حاصل از برازش داده‌هاي حاصل از آزمايش‌ها با چهار مدل (HDM ،SCM ، Power ، Elovich) نشان داده شده است.

همان طور كه از نتايج مشخص است، مدل Elovich بزرگ‌ترين ضريب همبستگی، R^2، را داشته، بنابراين بيشترين همخواني را با داده‌هاي حاصل از آزمايش‌ها براي هر دو نوع كاتاليست را دارد.

جدول٤: نتايج حاصل از بررسی چهار مدل سينتيكی.

Model	Rate controlling Step	R^2 Linear correlation	
		Reforming catalyst	Nitric acid catalyst
SCM	a. Film diffusion	0.11	0.10
	b. Ash diffusion	0.75	0.75
	c. Chemical reaction	0.64	0.59
HDM	Film diffusion	0.97	0.88
Power	Reaction or mass transfer	0.91	0.96
Elovich	Reaction or mass transfer	0.99	0.97

جدول٥: عوامل محاسبه شده در رابطه Elovich .

	Acid nitric catalyst	Reforming catalyst
α	6.911	7.013
a (1/min)	1.635	1.670
to (min)	0.088	0.085
R^2	0.971	0.9856

مدلسازی استخراج پلاتين با معادله Elovic

مبناي تئوري مدل Elovich در جذب يا دفع، تغيير انرژي جذب با گسترش پوشش سطحي است. به عبارت ديگر سايت‌هاي فعال در جذب شيميايي به طور طبيعي هتروژن بوده است؛ در نتيجه انرژي اكتيواسيون مختلفي در جذب شيميايي دارند [١٨] و اين باعث مي‌شود كه يك

واکنش در سطح جامد با سرعت‌هاي مختلف انجام بگيرد. فرم اصلي معادله Elovich به صورت معادله (١٠) است. در اين معادله، X درصد تبديل پلاتين و X_∞ نشان‌دهنده درصد تبديل نهايي پلاتين است:

$$\frac{d\,(\frac{X}{X_\infty})}{dt} = a\,.e^{-\alpha\,(\frac{X}{X_\infty})} \qquad (١٠)$$

'a' و 'α' ثوابت معادله هستند كه 'a' سرعت اوليه واكنش ناميده مي‌شود [٢٠]، زيرا در شروع واكنش كه ميزان پيشرفت واكنش صفر است($X/X_\infty \to 0$)، سرعت واكنش برابر 'a' مي‌شود.

در فرآيند جذب، 'α' وابسته به ميزان پوشش سطحي و انرژي اكتيواسيون واكنش [٢٠] يا نشان‌دهنده تعداد سايت‌هاي فعال در واكنش [٢١] بيان شده است و در نتيجه اين عوامل بايد تابع خواص فيزيكي جامد و نسبت وزني اوليه مايع به جامد باشد [١٨].

با قرار دادن شرايط اوليه $X/X_\infty=0$ در $t=0$ و انتگرال‌گيري از معادله Elovich رابطه به فرم معادله (١١) به دست مي‌آيد.

$$\frac{X}{X_\infty} = \frac{1}{\alpha}\ln(1+t/t_0)$$
$$\Rightarrow \frac{X}{X_\infty} = \frac{1}{\alpha}\ln(t+t_0) - \frac{1}{\alpha}\ln(t_0) \qquad (١١)$$

كه در آن $t_0 = 1/a\alpha$ است. براي برازش داده‌هاي آزمايشگاهي به رابطه (٧)، به علت مجهول بودن عوامل t_0، نمي‌توان از روش‌هاي مستقيم استفاده كرد و به همين دليل چون در اغلب موارد $t>>t_0$ است، معادله به صورت معادله (١٢) ساده مي‌شود:

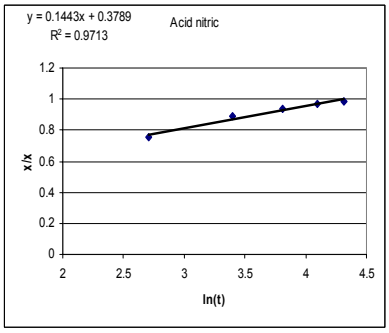
$$\frac{X}{X_\infty} = \frac{1}{\alpha}\ln(t/t_0) \qquad (١٢)$$

با رسم X/X_∞ بر حسب $\ln(t)$ مقادير اوليه t_0 و a و $1/\alpha$ به دست مي‌آيد و از اين مقادير استفاده كرده و منحني X/X_∞ بر حسب $\ln(t+t_0)$ را رسم مي‌كنيم و مقادير جديد t_0 و a و $1/\alpha$ را به دست آورده و اين كار را تا همگرايي عامل t_0 ادامه مي‌دهيم.

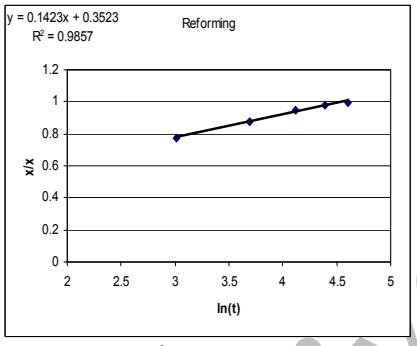
نتايج نهايي مقادير عوامل معادله در جدول (٥) و نمودار نهايي نيز در شكل (١) نشان داده شده است.

طبق نتايج به دست آمده، همخواني و شباهت زيادي بين عوامل حاصل از دو كاتاليست مشاهده مي‌شود. اين موضوع باعث شد كه به بررسي امكان رسيدن به يك رابطه واحد براي دو نوع كاتاليست پرداخته شود. براي اين هدف، تابع هدفي به صورت رابطه (١٣) تعريف شد:

$$er = \sum\left(((\frac{X}{X_\infty})_{exp.} - (\frac{X}{X_\infty})_{calc.})/(\frac{X}{X_\infty})_{exp.} \right)^2 \qquad (١٣)$$



a- اسيد نيتريك



b- ريفورمينگ

شكل١: نتيجه نهايي برازش داده‌هاي آزمايشي استخراج پلاتين از كاتاليست.

اين تابع، نشان‌دهنده مجموع خطاهاي بين مقادير پلاتين استخراج‌شده بر اساس داده‌هاي آزمايشگاهي و معادله Elovich به دست آمده است. عوامل بهينه‌سازي اين تابع a و $1/\alpha$ هستند. در دماي ١٠٩ درجه سانتيگراد و نسبت وزني مايع به جامد ٢٥ براي كاتاليست مستعمل توليد اسيد نيتريك و ١٠ براي كاتاليست رفورمينگ تابع هدف تعريف شده در ۴ حالت زير بررسي شده است:

(١) مقادير به دست آمده از معادلات مجزا براي هر كاتاليست (محاسبه عامل a و $1/\alpha$ مجزا براي دو كاتاليست).

(٢) استفاده از مقادير حاصل از برازش داده‌ها براي عامل a و مينيمم كردن تابع هدف بر حسب عامل $1/\alpha$ (محاسبه عامل مجزا و $1/\alpha$ مشترک براي دو كاتاليست).

(٣) استفاده از مقادير حاصل از برازش داده‌ها براي عامل $1/\alpha$ و مينيمم كردن تابع هدف بر حسب عامل a (محاسبه عامل مجزا و a مشترک براي دو كاتاليست).

(۴) مينيمم كردن تابع هدف با تغيير هر دو عامل $1/\alpha$ و a (محاسبه عامل و $1/\alpha$ مشترک براي دو كاتاليست).

در حالت ١ براي هر كاتاليست از يك معادله مجزا استفاده شده است و در حالت ٣ مقادير a براي دو كاتاليست برابر، ولي $1/\alpha$ متفاوت است.

در حالت ٢ مقادير a براي دو كاتاليست متفاوت، ولي $1/\alpha$ يكسان است. در حالت ۴ دو عامل براي كاتاليست‌ها برابر و در نتيجه يك معادله براي دو كاتاليست استفاده شده است.

نتايج حاصل از بهينه‌سازي تابع هدف و مقادير عوامل آن در جدول (۶) نشان داده شده است. اين بهينه‌سازي با استفاده از نرم‌افزار MATLAB انجام گرفته است.

با توجه به نتايج به دست آمده، زماني كه سرعت اوليه a براي دو كاتاليست يكي باشد، بهترين همخواني با نتايج تجربي به دست مي‌آيد (تابع Err كمترين مقدار را دارد). در نتيجه همان طور كه گفته شد، اين فرض كه عامل a تابع دما و غلظت اوليه است، با نتايج به دست آمده تأييد مي‌شود.

همچنين اين نتايج تأييدكننده تابعيت $1/\alpha$ از خواص فيزيكي كاتاليست و نسبت وزني مايع به جامد است، زيرا در جدول (۶) نسبت مايع به جامد براي دو كاتاليست متفاوت، ولي دما و غلظت اوليه مواد يكسان است.

همان طور كه گفته شد، عامل $1/\alpha$ تابع نسبت وزني مايع به جامد است. دو رابطه (١۴) و (١۵) ارتباط بين عامل $1/\alpha$ و اين نسبت را براي دو كاتاليست از برازش اطلاعات آزمايشگاهي در نسبت‌هاي مختلف وزني جامد به مايع (S/L) به دست آمده است (شكل (٢)).

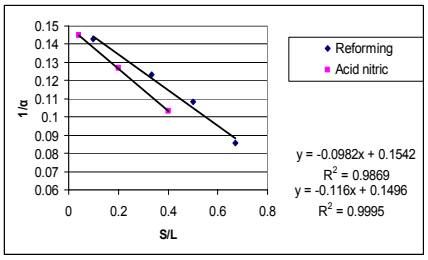
Reforming catalyst:

$$\frac{1}{\alpha} = 0.1542 - 0.0982(\frac{S}{L}) \qquad (١٤)$$

Acid nitric catalyst:

$$\frac{1}{\alpha} = 0.1496 - 0.1160(\frac{S}{L}) \qquad (١٥)$$

تابعيت عامل $1/\alpha$ با نسبت وزني جامد به مايع، مي‌تواند به دو دليل باشد. يكي مصرف شدن H^+ به وسيله ديگر فلزات موجود در كاتاليست و افت غلظت $[H^+]$. دوم كاهش ميزان پوشش سطحي با كاهش نسبت وزني مايع به جامد.



شكل٢: تابعيت خطي عامل $1/\alpha$ بر حسب نسبت S/L.

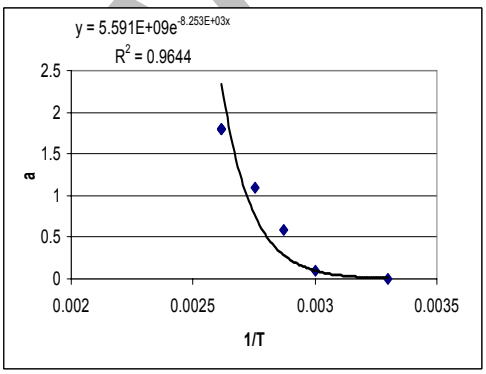
همان طور كه گفته شد، عامل a (سرعت اوليه) تابع دماي واكنش است. براي بيان اين رابطه، فرم‌هاي مختلفي از توابع بررسي شد، ولي كمترين خطا در استفاده از معادله آرنيوس [٢٢] حاصل شد.

معادله آرنيوس به صورت رابطه (١۶) است كه در آن A، Frequency factor ناميده مي‌شود و E انرژي اكتيواسيون واكنش است.

$$a = Ae^{-(\frac{E_a}{RT})} \qquad (١٦)$$

در شكل شماره (٣) نتايج حاصل از برازش داده‌هاي حاصل از آزمايش استخراج پلاتين از كاتاليست توليد اسيد نيتريك در دماهاي مختلف در معادله (١۶) نشان داده شده است.

عامل A در رابطه (١۶) تابعي از غلظت‌هاي اوليه است كه چون همه آزمايش‌ها با غلظت‌هاي اوليه يكسان انجام شده است، عددي ثابت به دست مي‌آيد ($A = 5.591\times10^9$). ميزان انرژي اكتيواسيون واكنش نيز برابر با 68.62 kJ/mol است.



شكل ٣: برازش داده‌هاى آزمايشى استخراج پلاتين از كاتاليست توليد اسيد نيتريک در دماهاى مختلف در معادله آرنيوس (١٢).

جدول ۶: نتایج حاصل از بهینه‌سازی عوامل معادله Elovich برای حالت‌های مختلف با MATLAB.

Description	err	Acid nitric Cat.		Reforming Cat.	
		1/α	a (1/min)	1/α	a (1/min)
Without optimization	0.0049	0.145	1.635	0.143	1.670
Optimize 1/α	0.0051	0.146	1.635	0.146	1.670
Optimize a	0.0028	0.145	1.805	0.143	1.805
optimize a & 1/α	0.0043	0.139	2.128	0.139	2.128

جدول ۷: عوامل معادله Elovich برای دو کاتالیست.

Catalyst	A (1/min)	Ea (kJ/mol)	b1	b2	X_∞
Reform.	5.60E 9	68.62	0.098	0.154	0.98
N. Acid	5.60E 9	68.62	0.116	0.150	0.97

کاتالیست حاصل از رآکتور تولید اسید نیتریك، به صورت پودر با اندازه ذرات $D_p<106\ \mu m$ است و چون ذرات پلاتین کوچك بوده و ظرف واکنش نیز همزن بوده است، انتقال جرم مقاومت کمي دارد. این حالت براي کاتالیست رفورمینگ نیز صادق است، زیرا این کاتالیست سطح ویژه بالا و متخلخل داشته و ظرف واکنش نیز داراي همزن بوده است. در نتیجه واکنش شیمیایي در هر دو نمونه کنترل‌کننده سرعت است و یکساني رابطه سرعت به دست آمده براي دو کاتالیست، این موضوع را تأیید مي‌کند.

واکنش انحلال پلاتین، براي هر دو نمونه در ۵۰ دقیقه بعد از آغاز، بسیار سریع بوده است. در این زمان قسمت عمده پلاتین به فاز مایع انتقال مي‌یابد. بعد از این زمان، سرعت واکنش به طور قابل توجهي کاهش یافته که دلیل آن در دسترس نبودن پلاتین در سطح جامد و در نتیجه اهمیت یافتن انتقال جرم است. در نتیجه این واکنش ۲ مرحله دارد: ۱- مرحله سریع اولیه که به وسیله عامل a در معادله Elovich نمایان مي‌شود و ۲- مرحله کند ثانویه که با عامل $1/\alpha$ در معادله Elovich ظهور مي‌کند. رابطه سنتیکي به دست آمده براي استخراج پلاتین به صورت معادله (۱۷) براي کاتالیست ریفورمینگ و معادله (۱۸) براي کاتالیست اسید نیتریك است. ضرایب مربوط به دو کاتالیست نیز در جدول (۷) آورده شده است.

$$\frac{d(\frac{X}{X_\infty})}{dt} = (5.60\times10^9 e^{\frac{-68.62E3}{RT}})\, e^{(0.098(\frac{S}{L})-0.154)\frac{X}{X_\infty}} \qquad (۱۷)$$

$$1/\alpha = b_2 - b_1(S/L)$$

$$\frac{d(\frac{X}{X_\infty})}{dt} = (5.60\times10^9 e^{\frac{-68.62E3}{RT}})\, e^{(0.116(\frac{S}{L})-0.150)\frac{X}{X_\infty}} \qquad (۱۸)$$

نتیجه‌گیری

در این مقاله، سینتیك استخراج پلاتین از دو نوع مختلف کاتالیست رفورمینگ و تولید اسید نیتریك به وسیله تیزاب (Aqua Regia) بررسي شده است. از بین چهار مدل سینتیکي مختلف براي واکنش‌هاي هتروژن جامد-مایع پیشنهادشده HDM، SCM ، Elovich، Powe ، مدل سینتیکي Elovich بهترین همخواني را با نتایج آزمایشگاهي حاصل از دو نوع کاتالیست دارد. در این مقاله یك رابطه کلي براي استخراج پلاتین از کاتالیست‌هاي مستعمل به دست آمده و تأثیر عوامل مختلف مانند دما و نسبت وزني مایع به جامد بر آن با توجه به نتایج آزمایشگاهي موجود در مقالات (Barakat, 2004) و (Jafarifar, 2005) بررسي شده است. رابطه سنتیکي به دست آمده براي استخراج پلاتین به صورت معادلات (۱۳) و (۱۴) است. ترم اول این معادلات سرعت، براي دو گونه کاتالیست یکسان است. این ترم، نشان‌دهنده سرعت اولیه واکنش بوده و تابعي از دما و غلظت‌هاي اولیه است. ترم دوم معادلات سرعت که تابعي از مشخصات فیزیکي دو کاتالیست و نسبت وزني مایع به جامد مصرفي است، براي دو کاتالیست به دلیل تفاوت در ساختار و مواد موجود در کاتالیست‌ها متفاوت است.

فهرست علائم

A: Frequency Factor (1/min)
a: سرعت اوليه (1/min)
b1,b2: عوامل رابطه 1/α با S/L
Dp: قطر ذرات (μm)
Ea: انرژي اكتيواسيون (kJ/mol)
L: وزن محلول تيزاب kg
R: ثابت عمومي گازها J/mol.K
S: وزن كاتاليست kg
T: دما K
t: زمان min
X: درصد تبديل پلاتين
X_∞: درصد تبديل نهايي
α: عوامل معادله Elovich

مراجع

1- Cotton, F.A. and Wilkinson, G. (1980). "Advances inorganic chemistry, a comprehensive text." 4th edition; *John Wiley and Sons*, New York.

2- Acacia de sa Pinheiro, A., Siqueira de Lima, T., Constante Campos, P. and Carlos Afonso, J., (2004). "Recovery of platinum from spent catalysts in a fluoride containing médium." *Hydrometallurgy* 74 PP:77-84.

3- E. Hilliard, H. "Platinum recycling in the united states in 1998." *U.S. Geological Survey Circula1*, 1196-B.

4- Elvers, B., Hawkins, S. and Schulz, G. (1992). "Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry." Fifth Edition, Volume A21, PP: 75-131.

5- Matjie, R.H., Scurrell, M.S. and Bunt, J. (2005). "The selective dissolution of Aluminum, cobalt and platinum from a calcined spent catalyst using different lixiviants." *Minerals Engineering*, 18, PP: 801-810.

6- Shams, K., Beiggy, M.R. and Gholampour Shirazi, A. (2004). "Platinum recovery from a spent industrial dehydrogenation catalyst using cyanide leaching followed by ion exchange." *Applied Catalysis A: General* 258 PP:227-234.

7- N. Han, K. and Nam-Soo Kim, P. "Recovery of platinum group metals." *Patent Application publication*, pub. No. US 2004/0081602 A1.

8- Sameh H. Othman Mustfa A. Sohsah, Mohammad M. Ghoneim, Bahgat E. El-Anadouli, (2006). "Mathematical simulation of hazardous ion retention from radioactive wast in a fixed bed reactor." *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, PP: 2808-2817.

9- Barakat, M.A. and Mahmoud, M.H.H. (2004). "Recovery of platinum from spent catalyst." *Hydrometallurgy*, 72 PP: 179-184.

10- Jafarifar, D., Daryanavard, M.R. and Sheibani, S. (2005). "Ultra fast microwave assisted leaching for recovery of platinum from spent catalyst." *Hydrometallurgy,* 78 PP: 166-171.

11- Yin, Q. Z., Jacobsen, S. B., Lee, C. T., Mcdonough, W. F., Rudnick, R. L. and Horn, I. (2001). "A gravimetric K2OsCl6 standard: Application to precise and accurate Os spike calibration", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 65, No. 13, PP: 2113–2127.

12- Al_Harahsheh, M. and Kingman, S.W. (2004)."Microwave-assisted leaching _ a review." *Hydrometallurgy*, 73 PP: 189-203.

13- Hsien Lee, I., Wang, Y.j. and Chern, J.M. (2005). "Extraction kinetics of heavy metal-containing sludge." *Journal of Hazardous Material*, B123 PP: 112-119.

14- Abdel-Aal, E.A. and Rashad, M.M. (2004). "Kinetic study on the leaching of spent nickel oxide catalyst with sulfuric Acid." *Hydrometallurgy*, 74 PP: 189-194.

15- Fangueiro, D., Bermond, A., Santos, E., Carapuca, H. and Duarte, A. (2005). "Kinetic approach to heavy metal mobilization assessment in sediments: Choose of kinetic equation and models to achieve maximum information." *Talanta*, 66 PP: 844-857.

16- Juang, R. Sh. And Chen, M. L. (1997)."Application of the elovich equation to the kinetics of metal sorption with Solvent-Impregnated Resins." *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, PP: 813-820.

17- Jang, M., Hwang, J. S., II Choi, S. and Kwang Park, J. (2005). "Remediation of arsenic-contaminated soils and washing effluents." *Chemosphere*, 60 PP: 344-354.

18- Cheung, C.W., Porter, J.F. and Mckay, G.(2001)."Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium tons from effluents using bone chare." *Water Res.,* Vol. 35, No. 3, PP: 605-612.

19- Lime, T. T. and Goh, K. H. (2005). "Selenium extractability from a contaminated fine soil fraction: Implication of soil cleanup." *Chemosphere,* 58 PP: 91-101.

20- Han, R., Zou, W., Zhang, Z., Shi, J. and Yang, J. (2006)."Removal of copper(II) and lead(II) from aqueous solution by manganese oxide coated sand I.Characterization and kinetic study." *Journal of Hazardous Materials*, Article in press.

21- Juang, R. Sh., Lin, S. H. and Cheng, Ch. H. (2006). "Liquid-phase adsorption and desorption of phenol onto activated carbons with ultra sound." *Ultrasonics Sonochemistry,* 13 PP: 251-260.

22- Levenspiel, O. (1999). “Chemical reaction engineering.” John Wiley & Sons, Third Edition.