

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ*FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HİDROJEN OKSİDASYONU İLE H₂O₂ ÜRETİMİ
İÇİN KATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ**

DOKTORA TEZİ

Y.Müh. Meltem YILDIZ

Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği

Danışman: Prof. Dr. Ayşe Nilgün AKIN

KOCAELİ, 2008

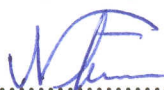
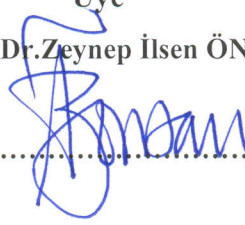
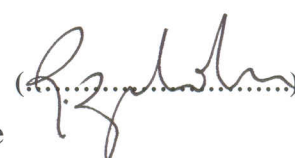
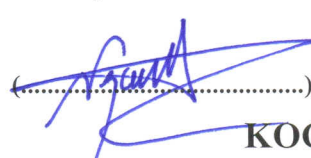
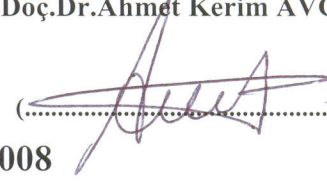
KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ*FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HİDROJEN OKSİDASYONU İLE H₂O₂ ÜRETİMİ
İÇİN KATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ**

DOKTORA TEZİ
Y.Müh. Meltem YILDIZ

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 05/05/2008

Tezin Savunulduğu Tarih: 03/06/2008

Tez Danışmanı	Üye	Üye
Prof.Dr.Ayşe Nilgün AKIN	Prof.Dr.Zeynep İlsen ÖNSAN	Doç.Dr.Ramazan YILDIRIM
 (.....)	 (.....)	 (.....)
Üye	Üye	Üye
Yrd. Doç.Dr Nezahat BOZ	Yrd.Doç.Dr.Ahmet Kerim AVCI	
 (.....)	 (.....)	
KOCAELİ, 2008		

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Yüksek lisans ve doktora çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, desteği, teşviki ve üzerimdeki yoğun ilgisi için tez danışmanım Prof. Dr. Ayşe Nilgün AKIN'a çok teşekkür ederim. Kendisi ile çalışmak benim için büyük bir deneyim olmuştur. Çalışmalarım bana sağladığı imkânların yanı sıra hem akademik yaşantımda hem de günlük hayatta mükemmel bir yol gösterici olmuştur. Prof. Dr. Zeynep İlsen ÖNSAN ve Yrd. Doç. Dr. Nezahat BOZ'a doktora çalışmalarım süresince eşsiz bilgilerinden yararlanabilmem konusunda bana sağladıkları imkânlar ve çalışmalarım sırasında bana verdikleri desteklerden dolayı teşekkür ederim.

Bu çalışmayı desteklediği için Kocaeli Üniversitesi Rektörlüğü, Bilimsel Araştırmalar Daire Başkanlığı'na, çalışmalarımı gerçekleştirebilmem için gerekli ihtiyaçların sağlanmasında imkânlarını esirgemeyen Mühendislik Fakültesi Dekanlığı'na ve Kimya Mühendisliği Bölümü'ne, sahip oldukları laboratuvar olanaklarından yararlanmamı sağlayan Boğaziçi Üniversitesi Katalizör Teknolojisi ve Reaksiyon Mühendisliği Laboratuvarı (CATREL) mensuplarına, farklı Si/Al oranına sahip destek maddelerinin teminini sağlayan İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Öğretim Üyesi Selahattin YILMAZ'a, Katalizör Araştırma ve Geliştirme Laboratuvarı'nda (KARGEL) birlikte çalıştığım arkadaşlarım Murat Efgan KİBAR, Emel ÖZDEMİR, Ayşe AYTAÇ ve Oğuzhan İLGEN'e teşekkürler.

Benim için gerçek dost ve arkadaş olan Şebnem-Erdem (+2) ACAR'a, Didem YILDIZ'a ve biricik anne-babama varlıkları, çalışmalarım sırasında bana gösterdikleri sınırsız tahammül ve sonsuz destekleri için çok teşekkür ederim. Ayrıca hayatı birlikte paylaşmaya hazırlandığım Yunus KARAMAN'a manevi desteğinden dolayı ve hep yanımda olduğu için sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
TABLolar DİZİNİ.....	vi
ÖZET.....	viii
İNGİLİZCE ÖZET.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. HİDROJEN PEROKSİT.....	3
2.1. Hidrojen Peroksidin Özellikleri Ve Kullanım Alanları.....	4
2.2. Hidrojen Peroksit Üretiminin Tarihsel Gelişimi.....	7
2.3. Hidrojen Peroksidin Mevcut Ticari Üretim Yöntemi.....	9
2.4 Hidrojenin Doğrudan Oksidasyonu İle Hidrojen Peroksit Üretimi.....	13
2.4.1. Çözücü seçimi.....	16
2.4.2. Asit ve halojenür seçimi.....	23
2.4.3. Katalizör seçimi.....	32
2.4.4. Reaktör seçimi ve tepkime koşulları.....	41
2.5. Hidrojenin Doğrudan Oksidasyonu için Tepkime Mekanizması ve Kinetik Çalışmalar.....	47
2.5.1. Hidrojen ve oksijen adsorpsiyonu.....	47
2.5.2. Tepkime mekanizması ve kinetiği.....	49
3. KATALİZÖR KAVRAMI.....	51
3.1. Katalizör Hazırlama.....	54
3.1.1. Emdirme yöntemi.....	55
3.1.2. Çöktürme yöntemi.....	56
3.1.3. Diğer yöntemler.....	57
3.2. Katalizör Özelliklerinin Belirlenmesi.....	58
3.2.1. Fiziksel özelliklerin belirlenmesi.....	59
3.2.2. Kimyasal özelliklerin belirlenmesi.....	63
4.DENEYSEL ÇALIŞMA.....	65
4.1.Kullanılan Kimyasallar.....	65
4.2.Deneysel Sistem.....	67
4.2.1.Katalizör hazırlama sistemi.....	67
4.2.2.Tepkime sistemi.....	69
4.2.3.H ₂ ve H ₂ O ₂ analiz sistemleri.....	71
4.2.4.Katalizör karakterizasyonu.....	71
4.3.Katalizör Hazırlama.....	72
4.3.1.Birlikte çöktürme yöntemi.....	72
4.3.2.Çöktürme yöntemi.....	73

4.3.3. Emdirme yöntemi.....	74
4.4. Hidrojenin Doğrudan Oksidasyonu.....	76
4.4.1. Kör deney.....	76
4.4.2. Deneysel çalışma.....	76
4.4.3. H ₂ analizi	78
4.4.4. H ₂ O ₂ analizi	79
5. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	80
5.1. Altın Temelli Katalizörlerin Hidrojenin Doğrudan Oksidasyonu ile Hidrojen Peroksit Üretimine Etkisi.....	80
5.1.1. Katalizörlerin karakterizasyonu.....	80
5.1.2. Destek maddesinin H ₂ O ₂ oluşumuna etkisi.....	82
5.1.3. Au hazırlama yönteminin H ₂ O ₂ oluşumuna etkisi.....	84
5.1.4. Altın ve diğer değerli metal miktarlarının H ₂ O ₂ oluşumuna etkisi	85
5.1.5. Tepkime ortamının H ₂ O ₂ oluşumuna etkisi.....	88
5.2. SiO ₂ Destekli Bazik CuO _x Katalizörü ile Hidrojenin Doğrudan Oksidasyonu... ..	91
5.2.1. CuO _x /SiO ₂ katalizörlerinin karakterizasyonu.....	91
5.2.2. Bakır oksit miktarının etkisi	93
5.2.3. CeO ₂ ve CoO _x ilavesinin etkisi	95
5.2.4. Tepkime ortamında bulunan asit ve halojenürlerin etkisi.....	99
5.2.5. Destek maddesinin etkisi	101
5.3. CeO ₂ destekli bazik CuO _x katalizörü ile hidrojenin doğrudan oksidasyonu.....	105
5.3.1. CuO _x /CeO ₂ katalizörlerinin karakterizasyonu.....	105
5.3.2. Bakır oksit miktarının etkisi.....	107
5.3.3. Tepkime süresinin hidrojen peroksit üretimine etkisi.....	108
5.3.4. Tepkime ortamındaki etanol miktarının hidrojen peroksit üretimine etkisi ...	110
5.3.5. Tepkime ortamındaki asidin hidrojen peroksit üretimine etkisi.....	111
5.3.6. Tepkime ortamındaki halojenürün hidrojen peroksit üretimine etkisi.....	115
5.4. Elde Edilen Deneysel Değerlerin Literatür ile Karşılaştırılması.....	117
5.5. CuO/CeO ₂ Katalizörünün Kinetik Davranışı.....	118
5.5.1. Partiküller arası ve partikül içi kütle aktarım hızları.....	119
5.5.2. Katalizör etkinliğinin kararlılığı.....	120
5.5.3. Deneysel hız verilerinin belirlenmesi.....	121
5.5.4. Mekanizma önerisi.....	123
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	134
KAYNAKLAR.....	137
EKLER.....	146
KİŞİSEL YAYINLAR.....	154
ÖZGEÇMİŞ.....	156

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1: Hidrojen peroksidin kullanıldığı üretim prosesleri.....	7
Şekil 2.2: AQ otooksidasyon prosesinin ana basamakları.....	12
Şekil 2.3: Hidrojen peroksit tepkimesinde gerçekleşen tepkimeler.....	15
Şekil 2.4: Farklı çözücülerin tepkime sonucu üretilen H ₂ O ₂ derişimine etkisi	18
Şekil 2.5: Etanol ve su içerisinde H ₂ O ₂ 'nin katalitik oluşumu.....	19
Şekil 2.6: Karbon kaplı membrane tip reaktörde farklı tepkime ortamında H ₂ O ₂ derişim profili	21
Şekil 2.7:Zeolit destekli ve Pd temelli katalizörler ile farklı tepkime ortamlarında H ₂ oksidasyonu sonuçları	23
Şekil 2.8: Farklı asitlerin üretilen H ₂ O ₂ derişimine etkisi	24
Ekil 2.9: Farklı derişimlerde HCl kullanılarak asitlendirilmiş etanol çözeltileri ile H ₂ O ₂ 'nin katalitik oluşum reaksiyonları sırasında elde edilen değerler.....	25
Şekil 2.10: Br ⁻ yokluğunda ve varlığında (0.01 M) H ₂ O ₂ oluşumu.....	28
Şekil 2.11: Hidrojen peroksit kazancı, su,dönüşmeyen hidrojen.....	29
Şekil 2.12: PdO temelli zeolit katalizörleri ile elde edilen dönüşme ve seçimlilik değerleri.....	33
Şekil 2.13: 22 ⁰ C, sıvı faz olarak metanol, asit olarak HCl kullanıldığı koşullarda alümina ve zirkonya destekli PdO'nin etkinliği.....	36
Şekil 2.14: H ₂ 'nin doğrudan oksidasyonu sonucu oluşan H ₂ O ₂ 'nin oluşum ve bozunum hızları arasındaki ilişki.....	37
Şekil 2.15: (A) Açık ve (B) kapalı reaktör şemaları.....	42
Şekil 2.16: Kullanılan reaktörün şeması.....	43
Şekil 2.17: 8,2 g _{kat} -saat/mol, pH: 1,3, H ₂ /O ₂ :1/6, koşullarında farklı sıcaklıklardaki tepkimelerin H ₂ O ₂ oluşum hızı ve seçimliliğine etkisi.....	45
Şekil 3.1: Katalitik tepkimeler sırasında gerçekleşen basamaklar.....	53
Şekil 4.1: Birlikte çöktürme yöntemi ile katalizör hazırlama düzeneği.....	68
Şekil 4.1: Emdirme yöntemini ile katalizör hazırlama düzeneği.....	69
Şekil 4.2:Tepkime Sistemi.....	70
Şekil 4.4: TYA ölçüm sistemi.....	72
Şekil 5.1: Birlikte çöktürme ile hazırlanan %5'lik Au/CeO ₂ , Au/CuO _x ve Au/Al ₂ O ₃ katalizörlerinin XRD grafikleri.....	81
Şekil 5.2: Farklı Au miktarlarında hazırlanan CeO ₂ destekli katalizörün etkinliği.....	86
Şekil 5.3: SiO ₂ destekli katalizör üzerine Pt ilavesinin etkisi.....	87
Şekil 5.4: SiO ₂ ve CeO ₂ destekli altın katalizör üzerine Pt ve Pd etkisi.....	87
Şekil 5.5: %5 Au/SiO ₂ etkinliği üzerine tepkime ortamındaki asidin etkisi.....	88
Şekil 5.6: %5 Au/CeO ₂ etkinliği üzerine tepkime ortamındaki asidin etkisi.....	89
Şekil 5.7: %5 Au/SiO ₂ etkinliği üzerine tepkime ortamdaki halojenürün etkisi...	90
Şekil 5.8: %5 Au/CeO ₂ etkinliği üzerine tepkime ortamdaki halojenürün etkisi.	90

Şekil 5.9: Ağırlıkça % 10 CuO/SiO ₂ katalizörünün XRD grafiği.....	92
Şekil 5.10: Ağırlıkça % 20 CuO/SiO ₂ katalizörünün XRD grafiği.....	93
Şekil 5.11: CuO/SiO ₂ bakır miktarının H ₂ O ₂ oluşum hızına etkisi.....	94
Şekil 5.12: %20 CuO-%20 CeO ₂ / SiO ₂ katalizörünün XRD grafiği.....	96
Şekil 5.13: %20 CuO-%20 CoO / SiO ₂ katalizörünün XRD grafiği.....	97
Şekil 5.14: CuO/SiO ₂ ye Ce ve Co ilavesinin H ₂ O ₂ oluşum hızına etkisi.....	98
Şekil 5.15: Tepkime ortamındaki asitlerin H ₂ O ₂ oluşum hızlarına etkisi.....	99
Şekil 5.16: Tepkime ortamındaki halojenür H ₂ O ₂ oluşum hızlarına etkisi.....	100
Şekil 5.17: Farklı Si/Al oranlarındaki zeolit destekler ile hazırlanan ağırlıkça %20'lik CuO katalizörlerinin XRD grafikleri.....	102
Şekil 5.18: Farklı Si/Al oranlarındaki zeolitler ile hazırlanan CuO katalizörlerinin etkinlikleri.....	103
Şekil 5.19: Farklı destek maddelerinin CuO katalizörlerine etkisi.....	104
Şekil 5.20: Farklı miktarlarda CuO içeren katalizörlerin XRD grafikleri.....	106
Şekil 5.21: Farklı miktarlarda CuO ile hazırlanan katalizörlerin etkinlikleri.....	107
Şekil 5.22: Farklı tepkime sürelerinde CuO/CeO ₂ katalizörlerinin etkinlikleri...	109
Şekil 5.23: Tepkime ortamındaki etanol derişiminin H ₂ O ₂ üretimine etkisi.....	111
Şekil 5.24: Tepkime ortamındaki anorganik asidin H ₂ O ₂ üretimine etkisi.....	112
Şekil 5.25: Tepkime ortamındaki organik asidin H ₂ O ₂ üretimine etkisi.....	113
Şekil 5.26: Tepkime ortamında bulunan asit derişiminin hidrojen dönüşmesine, H ₂ O ₂ seçimliliği ve kazancına etkisi.....	115
Şekil 5.27: Tepkime ortamındaki farklı halojenürlerin H ₂ O ₂ üretimi üzerine etkisi.....	116
Şekil 5.28: Tepkime ortamında bulunan halojenür derişiminin hidrojen dönüşmesine, H ₂ O ₂ seçimliliği ve kazancına etkisi.....	117
Şekil 5.29: Tepkime sınırlayıcı basamağın belirlenmesi.....	124
Şekil 5.30: O ₂ /H ₂ =2 de reaktörde kalış sürelerine karşılık hidrojen dönüşmeleri	126
Şekil 5.31: O ₂ /H ₂ =4 de reaktörde kalış sürelerine karşılık hidrojen dönüşmeleri	126
Şekil 5.32: O ₂ /H ₂ =6 de reaktörde kalış sürelerine karşılık hidrojen dönüşmeleri	127
Şekil 5.33: Literatürde önerilen 1.mekanizma ile elde edilen korelasyon graf....	129
Şekil 5.34: Literatürde önerilen 2.mekanizma ile elde edilen korelasyon graf....	130
Şekil 5.35: Literatürde önerilen 3.mekanizma ile elde edilen korelasyon graf....	130
Şekil 5.36: Literatürde önerilen 4.mekanizma ile elde edilen korelasyon graf....	131
Şekil 5.37:Çalışmada önerilen 1.mekanizma ile elde edilen korelasyon graf.....	131
Şekil 5.38: Çalışmada önerilen 2. mekanizma ile elde edilen korelasyon graf...	132
Şekil A1. Azot gazı geçişi için kullanılan rotametrenin kalibrasyon eğrisi.....	142
Şekil A2. Oksijen gazı geçişi için kullanılan rotametrenin kalibrasyon eğrisi.....	142
Şekil A3. Hidrojen gazı geçişi için kullanılan rotametrenin kalibrasyon eğrisi...	143
Şekil C. H ₂ 'nin kromatograf kolonda alıkonma zamanına ait kalibrasyon eğrisi	146

TABLolar DİZİNİ

Tablo 2.1: Hidrojen peroksit ve suyun fiziksel özellikleri.....	5
Tablo 2.2: Endüstride sık sık kullanılan oksitleyiciler.....	6
Tablo 2.3: Oda sıcaklığındaki farklı organik çözücüler içerisinde hidrojen ve oksijen çözünürlükleri.....	17
Tablo 2.4: Farklı çözücüler ile gerçekleştirilen elde edilen dönüşme ve seçimlilik yüzdeleri.....	20
Tablo 2.5: Etanol/su oranını değiştirerek ağırlıkça %5Pd/C katalizörü ile gerçekleştirilen tepkimelerin etkinlik ve seçimlilik değerleri.....	20
Tablo 2.6: Farklı mineral asitler kullanılan sulu tepkimeler ortamında indirgenmiş Pd/C kullanarak H ₂ 'nin doğrudan oksidasyonu ile H ₂ O ₂ 'ye ve H ₂ O ₂ 'nin suya dönüşmesi tepkimelerinin sonuçları.....	27
Tablo 2.7: Farklı katalizörlerle ve farklı tepkime ortamlarında elde edilen dönüşme ve seçimlilik sonuçları.....	34
Tablo 2.8: Tepkimelerde denenen katalizörler, elde edilen dönüşme-seçimlilik yüzdeleri.....	35
Tablo 2.9: Emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörlerin H ₂ O ₂ sentezi ve CO oksidasyon tepkimeleri sonuçları.....	39
Tablo 2.10: Farklı hazırlama koşulları ve kalsinasyon koşullarında hazırlanan katalizörlerin hidrojen peroksit üretimi ve CO oks. tepkimeleri üzerine etkisi.....	40
Tablo 2.11: Zeolit destekli Au,Pd katalizörlerde H ₂ O ₂ üretimine sıcaklığın etkisi....	46
Tablo 2.12: H ₂ O ₂ üretimi için önerilen mekanizmalar.....	50
Tablo 4.1: Katalizör hazırlamada kullanılan kimyasallar ve uygulama alanları.....	65
Tablo 4.2: Tepkime sıvı faz hazırlama, ürün analizi aşamalarında kullanılan kimyasallar.....	66
Tablo 4.3: Tepkimeler ve analizler sırasında kullanılan gazlar.....	67
Tablo 4.4: Hazırlanan katalizörler ve kullanılan katalizör hazırlama yöntemi.....	75
Tablo 4.5: Çalışmada seçilen tepkime koşulları.....	77
Tablo 4.6: Altın temelli katalizörlerin kullanıldığı tepkimelerdeki sıvı ortam koşulları.....	77
Tablo 4.7: Silika ve türevleri ile desteklenmiş bazik katalizörler ile yapılan tepkimelerdeki sıvı ortam koşulları.....	77
Tablo 4.8: CuO/CeO ₂ katalizörü ile yapılan tepkimelerdeki sıvı ortam koşulları....	78
Tablo 4.9: H ₂ analiz koşulları.....	79
Tablo 5.1: Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan Au temelli katalizörlerin AAS sonucu elde edilen metal içerikleri.....	82
Tablo 5.2: Farklı destekler ile hazırlanan katalizörlerin H ₂ O ₂ üretimi sonuçları...	83

Tablo 5.3: Farklı katalizör hazırlama yöntemleri ile hazırlanan katalizörler ile elde edilen H ₂ O ₂ miktarları.....	84
Tablo 5.4: Katalizör etkinliği üzerine katalizör partikül boyutunun etkisi.....	120
Tablo 5.5: Katalizör etkinliği üzerine gaz akış hızının etkisi.....	120
Tablo 5.6: Tepkime zamanının % 20 CuO/CeO ₂ katalizörü kararlılığına etkisi.....	121
Tablo 5.7: Besleme bileşimi ve reaktörde kalış süresinin katalizör etkinliğine etkisi	122
Tablo 5.8: Önerilen ilk mekanizmanın basamakları.....	124
Tablo 5.9: Önerilen ikinci mekanizmanın basamakları.....	125
Tablo 5.10: Deneysel ilk hız değerleri.....	127
Tablo 5.11: Literatürde mevcut olan tepkime mekanizmaları kullanılarak belirlenen hız sabitleri.....	128
Tablo 5.12: Önerilen tepkime mekanizmaları kullanılarak belirlenen hız sabitleri...	132
Tablo 5.13: Elde edilen hız değerleri.....	132
Tablo B.1: Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Hazırlanan Katalizörlerin Listesi.....	144
Tablo B.2: Emdirme Yöntemi ile Hazırlanan Katalizörlerin Listesi.....	144

HİDROJEN OKSİDASYONU İLE H₂O₂ ÜRETİMİ İÇİN KATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ

Meltem YILDIZ

Anahtar Kelimeler : hidrojen peroksit, hidrojen oksidasyonu, bakıroksit temelli katalizörler, altın temelli katalizörler, CuO/CeO₂

Özet: Bu çalışmada güçlü bir oksitleyici olan ve özellikle katalitik oksidasyon proseslerinde kullanımı gün geçtikçe artan H₂O₂'nin hidrojenin doğrudan oksidasyonu tepkimesi ile üretimi için katalizör geliştirilmesi, uygun tepkime koşullarının belirlenmesi ve tepkime mekanizmasının incelenmesi amaçlanmıştır.

Farklı destek maddeleri ve katalizör hazırlama yöntemleri ile hazırlanan değerli metal temelli ve CuO temelli katalizörler arasında en etkin olanı ağırlıkça % 20 CuO içeren CeO₂ destekli katalizör olmuştur. Söz konusu katalizör kullanılarak atmosferik basınç ve oda sıcaklığında beş farklı çözücü miktarı (% 0, 25, 50, 75 ve 100), sekiz farklı anorganik asit (hidroflorik, borik, fosforik, nitrik, perklorik, bromik, hidroklorik ve sülfürik asit), altı farklı organik asit (akrilik, asetik, benzoik, okzalik, sitrik ve fenol), dokuz farklı halojenür (NaBr, KBr, NH₄Br, NaCl, KCl, NH₄Cl, NaI, KI ve NH₄I), beş farklı asit derişimi (0,1, 0,15, 0,2, 0,25, 0,3 N H₂SO₄) ve beş farklı halojenür derişimi (0, 0,01, 0,05, 0,1 ve 0,2 M NaBr) ile yapılan çalışmaların sonucunda en yüksek hidrojen peroksit oluşumu saf etanol, 0,25 N sülfürik asit ve 0,1 M NaBr içeren sıvı fazın yer aldığı tepkimede elde edilmiştir. Çalışmadan çıkan en önemli sonuç CuO temelli katalizörler ile literatürde yer alan değerli metal temelli katalizörler kadar etkin sonuçlar alınabildiğinin görülmesidir.

DEVELOPMENT OF CATALYST FOR OXIDATION OF HYDROGEN TO PRODUCE H₂O₂

Meltem YILDIZ

Keywords : hydrogen peroxide, direct oxidation of hydrogen, copper oxide based catalyts, gold based catalyts, CuO/CeO₂

Abstract: In this study it is aimed to develop a catalyst for direct oxidation of hydrogen reaction and to determine the optimum reaction medium for producing H₂O₂ that is an important oxidant and is extensively used at catalytic oxidation processes. 20 wt.% CuO/CeO₂ catalyst was determined as the most active catalyst for direct oxidation of hydrogen reactions among the different precious metal and CuO based catalysts which were prepared with different catalyst preparation methods and with different supports. The effects of reaction medium composition on H₂O₂ yield was also studied. Ethanol was used as solvent at 5 different concentrations (0, 25, 50, 75 and 100 %). Eight different inorganic acids (hydrofloric, boric, phosphoric, nitric, perchloric, hydrochloric and sulphuric acids), six different organic acids (acrilic, acetic, benzoic, oxalic, citric acids and phenol), nine different halogens (NaBr, KBr, NH₄Br, NaCl, KCl, NH₄Cl, NaI, KI and NH₄I), five different acid concentrations (0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3 N H₂SO₄) and five different halogen concentrations (0, 0.01, 0.05, 0.1 ve 0.2 M NaBr) were the other reaction parameters investigated. The highest H₂O₂ amount was obtained by using absolute ethanol, 0.25 N sulphuric acid and 0.1 M NaBr as the reaction medium. The most important result, obtained from the study is that: basic oxide based catalysts were as active as precious metal based catalysts for hydrogen peroxide production via direct oxidation of hydrogen.

1. GİRİŞ

Hidrojen peroksit, kimya sanayisinin en önemli ürünlerinden birisi durumundadır. Kullanım alanları tıptan metalürjiye, tarımdan çevre sağlığına kadar olağanüstü bir şekilde geniş alana yayılmıştır. Yüksek miktarda aktif oksijen içermesi ve benzersiz pek çok özelliğe sahip olması nedeniyle bu kimyasal oksitleyici, hidroksilleyici ve epoksitleyici olarak, pamuk, tekstil, yün, kâğıt, sabun, çeşitli yapay ve sentetik lifler için etkin bir ağartıcı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca kozmetik, ilaç, gıda ve inşaat sanayilerinde, uzay tekniği, denizaltı ve yeraltı çalışmalarında da kullanılmaktadır.

Hidrojen peroksidin ticari üretimi genellikle antrakinon olarak adlandırılan organik kimyasal bir bileşiğin hidrojenasyonu ile oluşan antrahidrokinonun, oksidasyon işlemi ile kinon ve H_2O_2 oluşumu tepkimelerine dayanmaktadır. Bu yöntemin maliyeti, çevreye olan etkileri nedeni ile iyi bir oksitleyici olan H_2O_2 üretiminin ihtiyacın gerisinde kalması göz önünde bulundurulduğunda yeni yöntem geliştirilmesi konusundaki ihtiyaç ön plana çıkmaktadır.

Hidrojen peroksit üretimi için mevcut yöntemlerin geliştirilmesi ile birlikte aynı zamanda, doğrudan elementlerden üretimini öngören yeni yöntemlerin geliştirilmesi konusunda pek çok çalışmalar yapılmaktadır (Park ve diğ., 2000). Hidrojenin doğrudan oksidasyonu tepkimesi konusunda literatürde yapılan çalışmaların çok büyük bir kısmı katalizör olarak değerli metallerin kullanımı konusuna odaklanmıştır. Özellikle palladyum temelli, destekli katalizörler ile yapılan çalışmalar akademik araştırmaların temelini oluşturmaktadır (Ishihara ve diğ., 2005, Melada ve diğ., 2006a, Wells ve diğ., 2004) . Değerli metallerin kullanılıyor olması söz konusu tepkimenin ekonomik ve tercih edilebilir olmasını kısıtlamaktadır.

Bu çalışmada hidrojenin doğrudan oksidasyonu yöntemi kullanılarak hidrojen peroksit üretimi için katalizör geliştirilmesi ve uygun tepkime koşullarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla Au ve Cu temelli katalizörler geliştirilmiş ve uygun tepkime koşulları belirlenmiştir. Ayrıca en uygun katalizör olarak belirlenen ağırlıkça %20'lik CuO/CeO₂ katalizörü ile hidrojenin doğrudan oksidasyonu için kinetik çalışma gerçekleştirilmiştir.

Bölüm 2 hidrojen peroksidin özellikleri ve üretimi, üretimi sırasında kullanılan mevcut ve geliştirilmekte olan yöntemler, katalizörler ve tepkime ortamı, Bölüm 3 katalizör hazırlama ve katalizör özelliklerinin belirlenmesi konularında literatürde bulunan çalışmaların kısa bir özetini kapsamaktadır. Bölüm 4'de yapılan deneysel çalışmalar anlatılmaktadır. Bu çalışmaların deneysel ve kinetik sonuçları ve sonuçlar hakkındaki tartışma kısmı Bölüm 5'de yer almaktadır. Sonuçlar hakkındaki yorum ve gelecek çalışmalara ışık tutması açısından öneriler ise Bölüm 6'da bulunmaktadır.

2. HİDROJEN PEROKSİT

Gerek kâğıt endüstrisinde beyazlatıcı olarak, gerekse kimyasal madde üretim endüstrisinde oksitleyici olarak endüstride büyük bir öneme sahip olan hidrojen peroksit çevreyle dost olan güçlü bir oksitleyicidir. Evsel ve endüstriyel atık su arıtım işlemlerinde, katalitik oksidasyon proseslerinde ve diğer endüstriyel uygulamalarda (Avery ve diğ., 2005) kullanımı günden güne artmaktadır.

Ayrıca hidrojen peroksit, yakıtlardan aromatik kükürt türevlerinin giderilmesinde de etkili bir kimyasal olarak karşımıza çıkmaktadır (Burch ve Ellis, 2003; Han ve Lunsford, 2005a) ve H_2O_2 üretimi “Temiz Kimya” alanında önemli araştırmalara sahne olmaktadır.

H_2O_2 'nin ticari üretimi günümüzde antrakınon'un katalitik hidrojenasyonu ile hidrokinon'a ve ardından oksidasyon işlemi ile H_2O_2 ve antrakınon ürünü elde edilmesi temeline dayanılarak gerçekleştirilir (Petr ve diğ., 2004). Riedel-Pfleiderer prosesi olarak bilinen bu üretim yöntemi ile üretilen hidrojen peroksidin yüksek maliyete sahip olması, H_2O_2 'nin kimya sanayinde kullanımını kısıtlamaktadır. Ayrıca mevcut ticari üretim yöntemi ile yıllık milyonlarca ton hidrojen peroksit üretimi yapılmasına rağmen kinon bileşeninin maliyeti ve oksidasyon basamağında bu bileşenin kaybediliyor olması gibi bazı olumsuzluklara sahiptir. Antrakınon/antrahidrokinon redoks çifti içeren mevcut ticari proses antrakınonun indirgenmesi sırasında önemli miktarda organik atık üretimine neden olmaktadır. Bu nedenle birçok ayırma ve yoğunlaştırma proseslerine gereksinim duyulmaktadır (Burch ve Ellis, 2003; Melada ve diğ., 2006b). Hidrojen peroksidin çevreyle dost olma özelliğini arttıran ve daha ekonomik bir şekilde üretilmesini sağlayan yeni proses geliştirilmesi konusu üzerinde önemli çalışmalar yapılmaktadır (Ishihara ve diğ., 2005; Dissayanake ve Lunsford, 2003; Yoo ve diğ., 2002).

Hidrojenin doğrudan oksidasyonu ile H₂O₂ üretimi için katalizör üretimi ve tepkime koşullarının incelenmesi birçok araştırmacının ve kimyasal madde üreticilerinin ilgi odağı haline gelmiştir. Hidrojen peroksit üretiminin daha düşük maliyetle gerçekleştirilebileceği “hidrojenin doğrudan oksidasyonu” yöntemi son 20 yıldır birçok araştırma merkezinin ilgisini çekmekte ve bu konuda pek çok patent yayınlanmaktadır (Aksela ve diğ., 2002; Rueter ve diğ., 2004; Rueter ve diğ., 2005). Günümüzde de ilgi çeken bu prosesin temellerini ilk olarak 1961 yılında Pospelova ve çalışma arkadaşları atmıştır (Lunsford, 2003).

Araştırmacıların bu üretim yöntemine ilgi duymalarının başlıca nedeni geleneksel üretim yöntemleri ile karşılaştırıldığında bu üretim yönteminin tek bir kademede yapılabilmesidir ki bu özellik hem prosesi basitleştirip kullanılabilirliğini arttırmakta hem de maliyeti düşürmektedir.

Kimyasal madde üretimi alanında çok önemli bir paya sahip olan Degussa ve ortakları hidrojenin doğrudan oksidasyonu ile hidrojen peroksit üretimi yönteminin tüm bu avantajlarını göz önünde bulundurarak birçok çalışmalar yürütmekte ve 2008 yılında ticari üretim proseslerini yenilemeyi amaçlamaktadırlar (Baum, 2004).

2.1. Hidrojen Peroksidin Özellikleri Ve Kullanım Alanları

Hidrojen peroksit berrak, renksiz ve su ile karışabilen bir sıvıdır. Tablo 2.1 hidrojen peroksit ve suyun genel fiziksel özellikleri hakkında karşılaştırmalı bilgi vermektedir.

Hidrojen peroksit ve yüksek derişimli sulu çözeltileri (> 65 % ađ./ađ.) karboksilik asit gibi organik çözücüler içerisinde çözülebilir. Hidrojen peroksit ve su azeotropik bir karışım oluşturmazlar ve distilasyon yöntemi ile tamamen ayrılabilirler. Ağırlıkça % 100'lük hidrojen peroksit çözeltisi kademeli distilasyon yöntemi ile elde edilebilir. Fakat bu saflıkta hidrojen peroksit endüstriyel üretimlerde değil akademik çalışmalarda kullanılmaktadır (Jones, 1999).

Tablo 2.1: Hidrojen peroksit ve suyun fiziksel özellikleri (Jones, 1999)

Özellik	Hidrojen peroksit	Su
Erime noktası	-0,43	0
Kaynama noktası	150,2	100
Erime ısısı (J/g)	368	334
Buharlaştırma ısısı (J/g.K)		
25 °C	1519	2443
b.p.	1387	2258
Özgül ısı (J/g.K)		
sıvı (25 °C)	2,629	4,182
gaz (25 °C)	1,352	1,865
Bağıl yoğunluk (g/cm ³)		
0 °C	1,4700	0,9998
20 °C	1,4500	0,9980
25 °C	1,4425	0,9971
Viskozite (mPa.s)		
0 °C	1,819	1,792
20 °C	1,249	1,002
Kritik sıcaklık (°C)	457	374,2
Kritik basınç (MPa)	20,99	21,44

Hidrojen peroksit, geniş pH aralığında yüksek oksidasyon potansiyeline sahiptir (pH=0'da $E_0=1,763$ V ve pH=14'de $E_0=0,878$ V). Bu nedenle çok fazla kullanım alanı olan bir oksitleyicidir. Hidrojen peroksit düşük moleküler ağırlığına bağlı olarak, nitrik asit ve sodyum hipoklorit gibi diğer oksitleyici maddelere kıyasla daha etkin bir oksitleyicidir. Hidrojen peroksidin çok önemli bir ağartıcı olmasının nedeni, lignin yapısındaki renk verici maddeleri etkisiz hale getirmesidir. Tablo 2.2 farklı oksitleyici maddelerin aktif oksijen yüzdelerini ve üretimleri sırasında ortaya çıkan yan ürünleri göstermektedir.

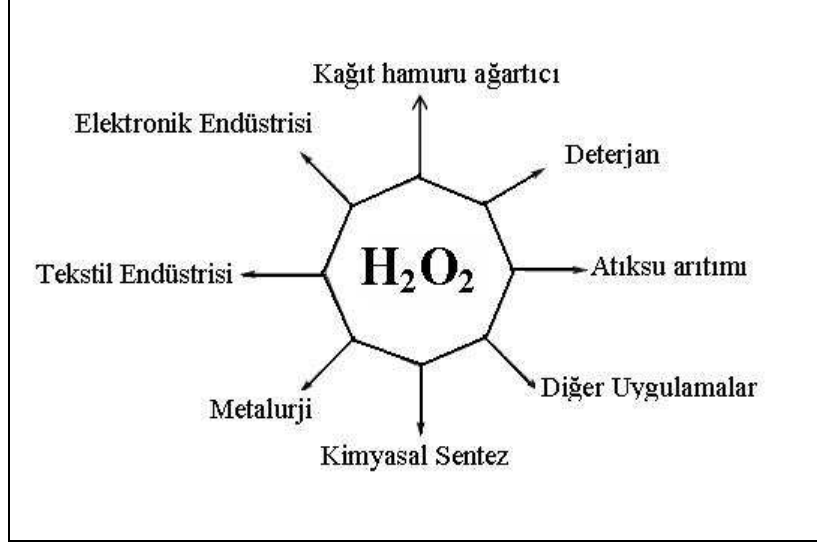
Tablo 2.2: Endüstride sık kullanılan oksitleyiciler (Campos-Martin ve diğ., 2006)

Oksitleyici madde	Aktif oksijen (% ađ./ađ.)	Yan ürün
H ₂ O ₂	47.1	H ₂ O
t-BuOOH	17.8	tBuOH
HNO ₃	25.0	NO _x , N ₂ O, N ₂
N ₂ O	36.4	N ₂
NaClO	21.6	NaCl
NaClO ₂	35.6	NaCl
NaBrO	13.4	NaBr
NaIO ₄	29.9	NaI
PhIO	7.3	PhI

Hidrojen peroksit bozunurken sadece su ve oksijen oluşuyor olması nedeni ile çevresel olarak çok büyük öneme sahip olan bir oksitleyicidir. Hidrojen peroksidin bozunması kontrol edilmesi gereken bir basamaktır, çünkü gaz halinde oksijen ve ısı (100,4 kJmol⁻¹) üretilmektedir. Bozunma hızı sıcaklığa, peroksidin derişimine, ortamdaki safsızlıklara bağlıdır (Meiers ve Hölderich, 1999; Choudhary ve diğ., 2006a). Hidrojen peroksit bozunumu ortamdaki birçok maddenin varlığı ile artar. Safsızlıkların giderilmesi ve kararlılığı sağlayan maddelerin eklenmesi ile hidrojen peroksit çözeltisinin bozunma hızı azaltılabilir. Katalitik safsızlıkların giderilmesi için genellikle sodyum pirofosfat kullanılır. Sodyum stannat kullanımı ise koruyucu kolloid oluşumunu sağlayıcı özelliğı ile kullanılabilen bir başka seçenektir (Campos-Martin ve diğ., 2006). Ortamda gümüş, platin, rutenyum ve birçok metal oksit temelli katalizörlerin varlığı ile hidrojen peroksit bozunumunun meydana geldiğı bilinmektedir (Mok, 2005). Bu bilgi hidrojen peroksit üretiminde uygun katalizör tasarımı çalışmaları için önem taşımaktadır.

Sanayide hidrojen peroksidin en büyük kullanım payı kâğıt hamurunun beyazlaştırılması alanındadır. Bu proste hidrojen peroksidin kullanımı ürünlerin halojene olmasını engellediğinden dolayı klor temelli beyazlaştırıcıların yerini almıştır. Hidrojen peroksit aynı zamanda tekstil endüstrisinde de kullanılmaktadır. Hipoklorit ve sodyum hidrosülfüre oranla toksik madde oluşumunun gerçekleşmemesi ve atık sorunu

oluşturmaması nedeni ile tercih edilmektedir (Campos-Martin ve diğ., 2006). Şekil 2.1 hidrojen peroksidin kullanıldığı üretim proseslerini göstermektedir.



Şekil 2.1: Hidrojen peroksidin kullanıldığı üretim prosesleri (Campos-Martin ve diğ., 2006).

2.2. Hidrojen Peroksit Üretiminin Tarihsel Gelişimi

Endüstriyel olarak hidrojen peroksit, zaman içerisinde 3 farklı üretim prosesi ile üretilmiştir. Bunlardan ilki yaş kimyasal (wet chemical) proses, ikincisi elektrokimyasal proses ve son olarak günümüzde de hidrojen peroksit üretim prosesi olarak endüstrinin kullanmakta olduğu organik Reidel-Pfleiderer prosesidir (Bohnet ve diğ., 2003).

Hidrojen peroksidin endüstriyel üretimi 1818 yılında L.J. Thenard tarafından geliştirilen baryum peroksidin nitrik asit ile tepkimesi sonucu düşük derişimli sıvı ürün elde edilmesi ile başlamıştır. Zamanla bu proses nitrik asit yerine hidroklorik asit kullanılarak geliştirilmiştir. Hidrojen peroksidin yanı sıra oluşan ve suda çözünebilme özelliği olan baryum klorür ise sülfürik asit ile çöktürülmüştür. Bu üretim yönteminde gerçekleşen tepkime basamakları Denklem 2.1–2.3’de görülmektedir.



Bu tepkimeler ile Thenard ticari, sıvı hidrojen peroksidin üretimi ile ilgili temelleri 1880’li yıllarda atmıştır. 19. yüzyılın sonlarına doğru yılda yaklaşık 10.000 ton baryum peroksit başına 2.000 ton hidrojen peroksit üretilmekte idi. Yirminci yüzyılın ortalarına dek “yaş proses” olarak adlandırılan bu proses ticari olarak kullanılmıştır. Yan ürün olarak baryum sülfatın (beyazlatıcı) elde edilmesi ve onun da kullanılabilir olması prosesi daha kazançlı hale getirmiştir. Baryum peroksit kullanılarak elde edilen % 3’lük sıvı hidrojen peroksit, düşük hidrojen peroksit içeriği, üretim maliyeti ve safsızlıklara bağlı olarak ortaya çıkan kararsız yapıdan dolayı ihtiyacı karşılayamamıştır (Bohnet, 2003).

1853 yılında Meidinger tarafından sıvı sülfürik asitten elektrokimyasal olarak hidrojen peroksidin üretilirliğinin ön plana çıkması ile “yaş proses” in dezavantajları görülmeye başlanmıştır (Jones, 1999). 1878 yılında Berthelot, sülfürik asit çözeltisinin elektrolizi sonucu peroksodisülfürik asit oluştuğunu, oluşan peroksodisülfürik asidin su ile hidrolizi ile peroksomonosülfürik asite daha sonra da hidrojen peroksit ile sülfürik aside dönüştüğünü gözlemlemiştir. Bu üretim yönteminde gerçekleşen tepkimeler Denklem 2.4–2.7’de görülmektedir.



Elektrokimyasal yöntemler kullanılarak hidrojen peroksit üretilen ilk ticari proses 1908 yılında Weissenstein’da kurulan Österreichische Chemische Werke’dir. 1924 yılında

Reidel ve Lowenstein elektroliz işleminde sülfürik asit yerine kullandıkları amonyum perokzodisülfatın hidrojen peroksida hidrojenasyonunu sağlamışlardır (Bohnet ve diğ., 2003). Bu prosesin geliştirilmesi ile yıllık üretim yaklaşık 35.000 tona ulaşmıştır.

Hidrojen peroksit üretiminde modern organik Reidel-Pfleiderer prosesinin gelişimi ile ani bir atak meydana gelmiştir. 1901 yılında Manchot adlı bilim adamının hidrokinoonun (ya da hidrazobenzenin) oksijen ile tepkimesiyle kinon (ya da azobenzen) ve hidrojen peroksit oluşumunu gözlemesi büyük ilgi toplamıştır (Bohnet ve diğ., 2003). 1932 yılında Walton ve Filson hidrazobenzenin oksidasyonu ve indirgenmesi ile üretilmesini önermişlerdir. Daha sonra Pfleiderer tarafından geliştirilen ve Finlandiya'nın Kuisankoski şehrinde Kymmene tarafından işletmeye açılan proses geliştirilmiştir (Jones, 1999).

1935 ve 1945 yılları arasında Reidel ve Pfleiderer'in çalışmalarına dayanarak BASF, haftada 30 ton üretim kapasitesine sahip olan pilot bir üretim tesisi kurmuştur. Daha sonra Heidebreck ve Waidenberg'de her biri yıllık 2000 ton kapasiteli iki büyük işletme kurulmuştur. Fakat İkinci Dünya Savaşı'nın başlaması ile bu iki tesisteki üretim de durdurulmuştur.

1953 yılında E.I. Dupont de Nemours antrakinoon oksidasyonu yöntemini kullanılan ilk hidrojen peroksit üretim tesisini Tennessee'de kurmuştur ve üretim kapasitesini oldukça arttırmıştır. 1996 yılına gelindiğinde yıllık hidrojen peroksit üretim kapasitesi $1,3 \cdot 10^6$ tona ulaşmıştır (Jones, 1999).

2.3. Hidrojen Peroksidin Mevcut Ticari Üretim Yöntemi

Günümüzde hidrojen peroksit, Riedel-Pfleiderer prosesi olarak adlandırılan, antrakinoonun otooksidasyonu tepkimesi ile üretilmektedir. Dünya hidrojen peroksit üretimi Solvay, Degussa, Arkema ve Fmchemicals gibi başlıca birkaç şirketin kontrolündedir. Bu şirketlerin en önemlisi ise Solvay'dir (Thompson, 2004). Dünya

çapında yıllık yaklaşık $1,9 \cdot 10^6$ ton hidrojen peroksit üretimi yapılmaktadır (Gallegos, 2005).

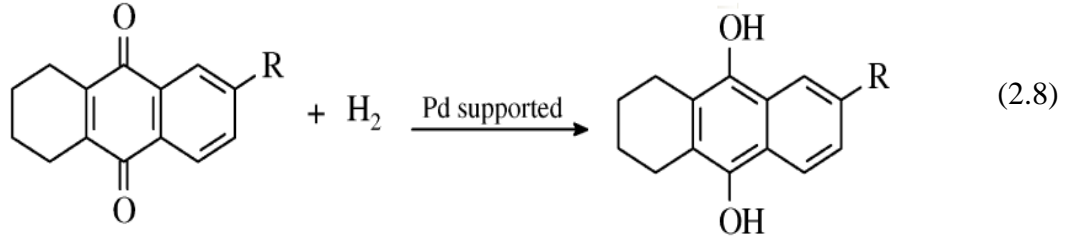
Ülkemizde ise hidrojen peroksit 2 işletme tarafından üretilmektedir. Bandırma'da bulunan Hidrojen Peroksit A.Ş. 2006 yılında 38.626 ton % 100 bazlı hidrojen peroksit üretmiş ve 39.866 ton satış gerçekleştirerek 33.123.578 YTL gelir elde etmiştir (Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, 2006). Yalova'da bulunan Ak-kim Kimya San. A.Ş. ise yılda yaklaşık 30.000 ton % 50'lik peroksit üretimi yapmaktadır. Ayrıca Devlet İstatistik Enstitüsü (DİE)'nin kayıtlarına göre 2000-2007 yılları arasında her yıl ülkemize ortalama 5-5,5 milyon dolara mal olan yaklaşık 15.000 ton hidrojen peroksit ithal edilmektedir (DİE, 2007).

Dünyada yaklaşık son 30 yıldır, ülkemizde ise 1996 yılından itibaren hidrojen peroksidin ticari üretimi Riedel- Pflaederer prosesine göre yapılmaktadır. Bu üretim prosesinde uygun alkilantakinonun çözültisinin hidrojenasyonu ve ardından alkilantrahidrokinon çözültisinin oksidasyonu gerçekleştirilmektedir. Ticari üretimde en çok kullanılan alkilantakinon çözültisi 2-etil-9,10-antrakınon ve en çok kullanılan alkilantrahidrokinon çözültisi ise 2-etil-9,10-antrahidrokinondur. Temel üretim prosesinin ardından, çözültiden hidrojen peroksidin kazanılabilmesi için ekstraksiyon işlemi yer alır (Petr ve diğ., 2004).

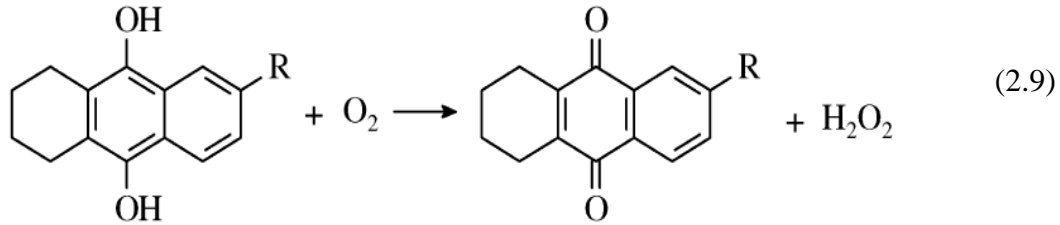
Yukarıda da bahsedildiği gibi antrakınon türevleri, uygun bir organik çözücü içinde çözülerek 4 ana basamaktan oluşan H_2O_2 üretiminde kullanılır. Riedel-Pflaederer prosesindeki 4 basamak özetle şöyle sıralanabilir:

- (i) hidrojenasyon: Antrakınonun (AQ)'nun katalitik olarak hidrokinon (AQH_2)'a sürekli çalışan üç fazlı karıştırılmalı tank tipi (slurry) reaktörde hidrojenasyonu aşamasıdır. Ticari H_2O_2 üretimi, günümüzde 2-alkil-9,10 antrakınon'un katalizör varlığında ve uygun bir çözücü içerisinde hidrojen ile hidrokinon oluşturması esasına dayanarak elde edilir. Çok basamaklı üretimin ilk aşamasında Denklem

2-8'de görüldüğü gibi 2-alkilantrakinon katalitik hidrojenasyon işlemi ile 2-alkilantrahidrokinona dönüştürülür.

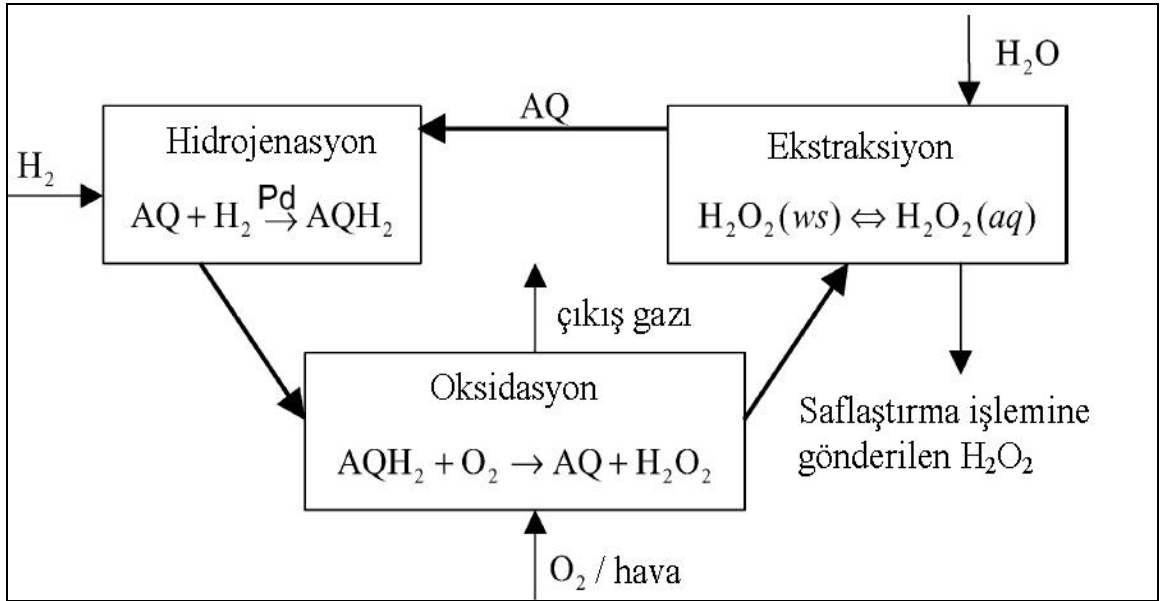


- (ii) oksidasyon: Hidrojenasyon aşamasında kullanılan katalizörün uzaklaştırılmasından sonra (aksi taktirde H_2O_2 bozunması gerçekleşir) antrahidrokinonun hava ya da oksijen ile H_2O_2 ve antrakinona ters akımlı, sürekli gaz-sıvı reaktörde Denklem 2-9'da görüldüğü şekilde katalitik olmayan oksidasyonu aşamasıdır.



- (iii) ekstraksiyon: Sulu asit çözeltisi kullanılarak çözeltilen hidrojen peroksitin ekstraksiyonu aşamasıdır. Oksidasyon işleminin ardından alkilantrakinon ve hidrojen peroksit üretimi gerçekleşmiş olur. Oluşan hidrojen peroksit, organik antrakinon çözeltisi içerisinde bulunur. Hidrojen peroksit çözeltiden demineralize su kullanılarak ekstrakte edilir.
- (iv) geri kazanım: Kimyasal olarak tamamen bozulan kinon bileşiklerini uzaklaştırılarak aktif kinon bileşiklerini geri kazanılır ve dolgu yataklı piston akımlı reaktör kullanarak çözeltinin saflaştırılması işlemleri gerçekleştirilir (Santacesaria ve diğ., 1999; Albers ve diğ., 2001).

Şekil 2.2’de gösterilen tepkime basamaklarından en temel ve hızlı adım 2-etil-9,10-antrahidrokinon’un oluşumu basamağıdır (Petr ve diğ., 2004). Bu nedenle bu adımı iyileştirici yönde çalışmalar hızla devam etmektedir (Drelinkiewicz ve Hasik, 2001; Piironen ve diğ., 2001; Wang ve diğ., 2002; Bombi ve diğ., 2003; Chen ve diğ., 2003; Hou ve diğ., 2004; Drelinkiewicz ve diğ., 2005; Wang ve diğ., 2005). Antrakinon’un içinde çözüneceği çözücü seçimi ve kinon seçimi önemlidir. Riedel-Pfleiderer prosesinde farklı antrakinon türevleri kullanılabilir. En çok kullanılan kinonlar 2-etilantrakinon, 2-tert-bütilantrakinon, alkilantrakinon ve 2-amilantrakinon karışımlarıdır (Petr ve diğ., 2004; Drelinkiewicz ve diğ., 2005).



Yukarıda belirtilen bu çevrim antrakinon yöntemi ile hidrojen peroksit üretiminin gerçekleştirilebilmesi için uygulanacak tüm alternatif üretim yöntemleri için geçerlidir. En önemli farklılıklar prosesin aparat tasarımında, kullanılan hidrojenasyon katalizörlerinde ve çalışma çözeltisi bileşimlerindedir.

Her yıl yaklaşık $1,9 \cdot 10^6$ ton ile çok büyük bir pazara sahip olan H_2O_2 üretimi için antrakinon kullanılması, gerek çevresel kirlenmeye gerekse yüksek taşıma ve işletme maliyetlerine neden olmaktadır. Hidrojen peroksit üretimi için elektroliz yöntemine alternatif olarak kullanılmaya başlayan, fakat elektroliz yönteminin sahip olduğu olumsuzluklara çare olamayan Riedel- Pflleiderer prosesinin maliyetinin azaltılması ve çevresel zararlarının önlenmesi yönünde çalışmalar yapılırken bir yandan da alternatif üretim prosesleri arama çalışmaları başlamıştır (Gallegos ve diğ., 2005). Bunun sonucu olarak da hidrojenin doğrudan oksidasyonu ile hidrojen peroksit üretimi konusundaki çalışmalar oldukça önem kazanmıştır.

Reidel-Pfleiderer üretim yöntemi kullanılarak dünya genelinde milyonlarca ton hidrojen peroksit üretiliyor olmasına rağmen kullanılan ticari yöntemin çok fazla olumsuzlukları mevcuttur. Oksidasyon aşamasında kinon bileşiğinin kayba uğraması, antrakinonun antrahidrokinona indirgenmesi aşamasında organik atık oluşması çevresel açıdan bu yöntemin sebep olduğu olumsuzlukların başında gelmektedir (Burch ve Ellis, 2003). Söz konusu atıkların giderilmesi ya da geri kazanılması çalışmaları ise çok yüksek miktarlarda maliyet gerektirmektedir (Melada ve diğ., 2006b).

Riedel-Pfleiderer prosesi olarak bilinen bu ticari üretim yönteminde dört farklı prosesin bir araya getirilerek uygulanması ile hidrojen peroksitin yüksek maliyete sahip olması, H_2O_2 'nin kullanıldığı temiz (yeşil) kimya anlayışına sahip yeni proseslerin kullanımını kısıtlamaktadır. Bu nedenle hidrojen peroksitin çevreyle dost olma özelliğini kaybetmeden daha ekonomik bir şekilde üretilmesi üzerine önemli çalışmalar yapılmaktadır (Ishihara ve diğ., 2005; Dissayanake ve Lunsford, 2005; Yoo ve diğ., 2002; Chen, 2005; Liu ve Lunsford, 2006a).

2.4. Hidrojenin Doğrudan Oksidasyonu İle Hidrojen Peroksit Üretimi

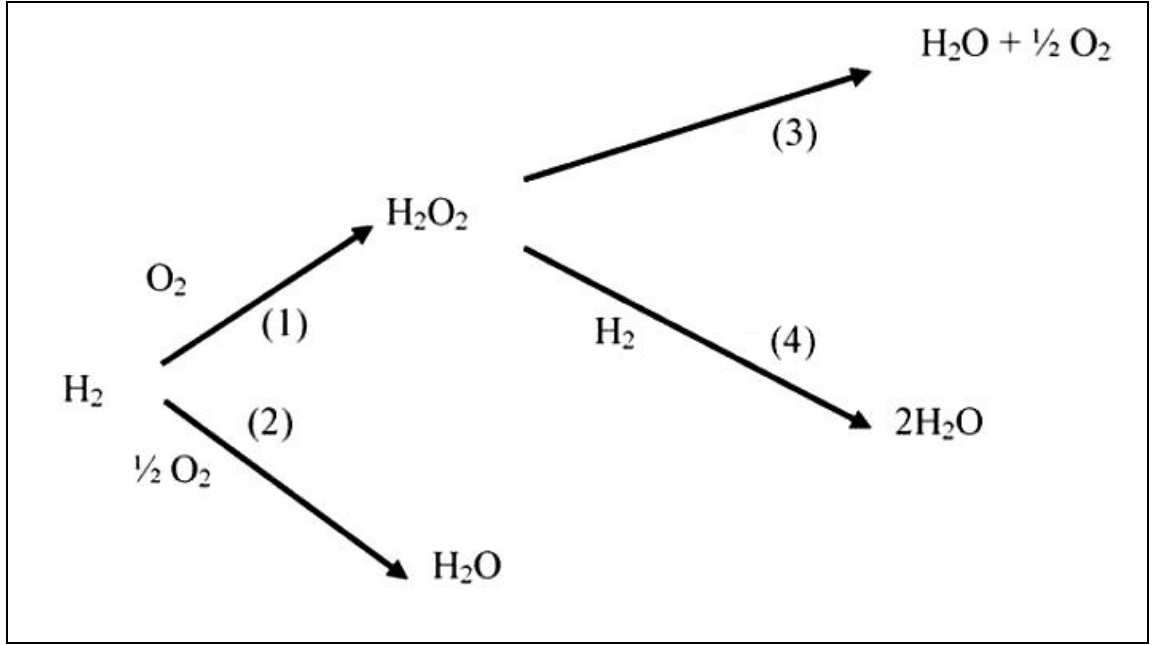
Hidrojenin doğrudan oksidasyonu ile H_2O_2 üretimi için katalizör üretimi ve tepkime koşullarının incelenmesi birçok araştırmacının ve üreticinin ilgi odağı haline gelmiştir. Üzerinde çalışılan bu yeni üretim yöntemi tek bir kademede yapılmaktadır ki bu özellik

hem proses maliyetini yaklaşık yarı yarıya düşürmekte (Abate ve diğ., 2006) hem de çevresel açıdan tercih edilen bir teknoloji halini almaktadır. H₂ ve O₂' in doğrudan teması sağlanarak hidrojen peroksit üretimi konusunda çalışmalar artan bir hızla devam etmektedir.

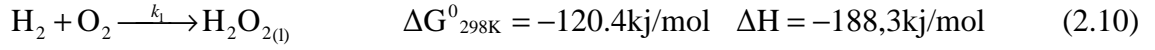
H₂/O₂ karışımı çok geniş bir aralıkta patlayıcı özellik göstermektedir. 1 atm basınç altında hidrojenin hava ve oksijen içerisinde sırasıyla molce % 4-75 ve 4-94 aralıklarında bulunması parlayıcı ve patlayıcı özellik göstermektedir (Samanta ve Choudhary, 2007a). Hidrojen peroksidin H₂ ve O₂'den doğrudan üretimi ile ilgili ilk çalışmalar Du Pont tarafından uzun yıllar önce yapılmaya başlanmıştır. Fakat hidrojen ve oksijen gazları karışımının geniş bir aralıkta patlayıcı özellik göstermesinden dolayı (Kumasaki, 2006; Conaire ve diğ., 2004) pilot tesiste meydana gelen bir patlama sonucu ticari üretime geçilememiştir (Melada ve diğ., 2006b).

Degussa ve ortakları hidrojenin doğrudan oksidasyonu yöntemini kullanarak hidrojen peroksit üretilmesi ve bu tepkime için var olan risklerin önlenmesi konularında birçok çalışmalar yürütmekte ve hidrojen peroksit üretim prosesini 2008 yılı sonuna kadar yenilemeyi ve bu yeni üretim şeklini kullanmayı amaçlamaktadırlar (Baum, 2004; Baker, 2004; Westervelt, 2004).

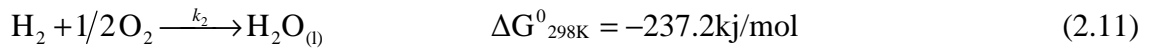
Şekil 2.3 hidrojenin doğrudan oksidasyonu tepkimesi sırasında gerçekleşen tüm tepkimeleri özetlemektedir. Hidrojenin doğrudan oksidasyonu yöntemi ile hidrojen peroksit oluşumu için temel eşitlik olan 2.10 no'lu oluşum eşitliği ve tepkimenin serbest enerji değişim ve entalpi değerleri incelendiğinde, söz konusu tepkimenin normal tepkime koşullarında termodinamik olarak gerçekleşmesi mümkün olan ve tersinirliği ihmal edilebilen bir tepkime olduğu görülmektedir (Lunsford, 2003).



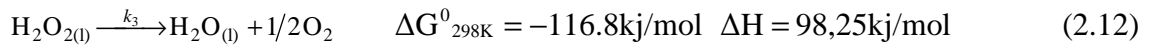
Şekil 2.3: Hidrojen peroksit üretiminde gerçekleşen tepkimeler



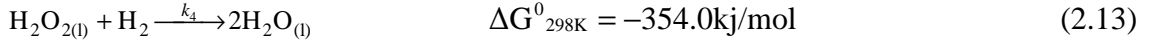
Fakat aynı şartlar altında gerçekleşen ve 2.11 denklemleri ile görülen ve ürün olarak suyun oluştuğu tepkime eşitliğinde serbest enerji değişim değeri daha yüksek bir negatif değere sahiptir.



2.10 ve 2.11 no'lu tepkimelerin yanı sıra 2.12 no'lu tepkime eşitliğinde de görülebileceği gibi H₂O₂ bozunum tepkimesinin de serbest enerji değişim değeri negatiftir.



2.13 no'lu tepkime eşitliği incelendiğinde ise stokiyometrik olarak 2.11 ve 2.12 no'lu tepkimelerin toplamı olduğu görülür.



Dolayısıyla hidrojenin oksidasyonu yöntemiyle hidrojen peroksit üretimi sırasında H_2O_2 elde edilmesi ilk üç tepkimenin bağlı hızlarına bağlıdır.

2.10 no'lu denkleme göre hidrojen peroksit üretimini arttırabilmek için katalizör seçiminde soy metal temelli katalizörlerin tercih edildiği görülmektedir. Altın, gümüş, platin ve palladyum en çok kullanılan metaller olarak karşımıza çıkmaktadır (Wells ve diğ., 2004). Ayrıca yapılan çalışmalarda birçok destek maddesi kullanılmış ve kullanılan desteğin cinsine göre H_2O_2 veriminde önemli değişiklikler görülmüştür.

Hidrojenin doğrudan oksidasyonu yöntemi ile hidrojen peroksit üretim prosesi üç fazlı bir ortamda gerçekleşir. H_2 ve O_2 besleme gazı karışımları gaz fazını, katalizör katı fazı, tepkimenin güvenli koşullarda gerçekleştirilebilmesi ve seçimliliğin arttırılabilmesi için ilave edilen asit ve/veya halojenür içeren çözücü ise sıvı fazı oluşturur.

Hidrojenin doğrudan oksidasyonu yöntemi ile hidrojen peroksit üretimi çalışmalarının ana başlıkları tepkime için kullanılan uygun katı katalizör seçimi ve etkinliğinin arttırılması, kullanılan sıvı ile gaz fazın seçimi ve bileşimlerinin belirlenmesi, uygun tepkime ortamının belirlenmesi şeklinde kısaca özetlenebilir. Aşağıda bu konular ile ilgili yapılmış olan literatür çalışmaları hakkında bilgi verilmektedir.

2.4.1. Çözücü seçimi

Hidrojenin doğrudan oksidasyonu ile H_2O_2 üretimi için aşağıda belirtilen üç fazlı sistemler kullanılır.

- Belirli gaz derişimlerinde reaktöre gönderilen besleme gaz karışımı,

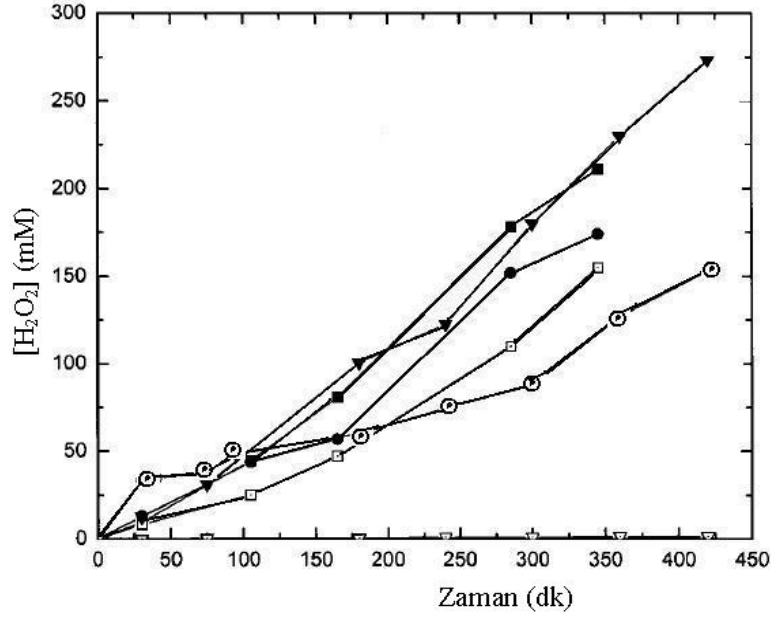
- Tepkime hızını belirleyen en önemli basamak olan, H₂'nin içinde çözüldüğü bir sıvı faz
- Destekli ya da desteksiz katı katalizör

H₂O₂ üretim tepkimesinin sınırlayıcı basamağı H₂'nin sıvı faz içerisinde çözünme basamağıdır. Çözücü olarak su kullanıldığı durumda Tablo 2.3'de görüldüğü üzere, H₂'nin su içinde çözünürlüğünün düşük olması nedeniyle (25 °C'de 0,81 mM) tepkime verimi için istenilen değerlerin elde edilmesi güçtür (Lunsford, 2003). Bu nedenle sıvı faz için farklı organik fazlar denenerek birçok çalışma gerçekleştirilmiştir.

Tablo 2.3: Oda sıcaklığındaki farklı organik çözücüler içerisinde hidrojen ve oksijen çözünürlükleri (Krishnan ve diğ., 2000)

Çözücü	H ₂ çözünürlüğü, mg/L (mM)	O ₂ çözünürlüğü, mg/L (mM)
Metanol	7,91 (3,9)	324 (10,12)
Etanol	7,50 (3,75)	320 (10,0)
İzopropanol	6,92 (3,46)	323 (10,1)
Aseton	8,15 (4,08)	364 (11,38)
Su	1,62 (0,81)	40 (1,25)
1,4-Diokzan	4,12 (2,06)	231 (7,22)

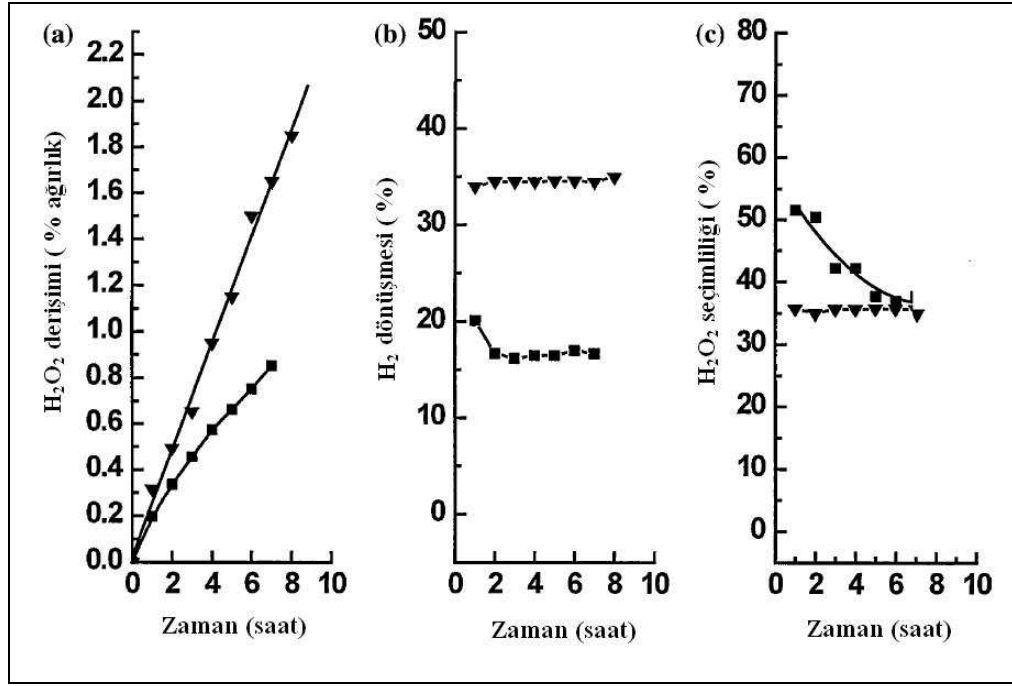
Krishnan ve diğ. (2000) söz konusu tepkime verimi üzerinde çözücü fazın etkisini incelemek amacıyla su ve farklı organik çözücüler kullanmışlardır. Oda sıcaklığında ve atmosferik basınçta yapılan çalışmada 0,1 M ve 10 mL hacminde sülfürik asit, 20 mL hacmindeki farklı organik çözücülere ya da suya eklenerek hazırlanan sıvı ortam içerisinde tepkimeler gerçekleştirilmiştir. 25 mg Pd temelli katalizörler varlığında gerçekleşen söz konusu tepkimeler sonucunda Şekil 2.4'den de görüldüğü gibi denenmiş olan çözücü fazlar içerisinde aseton ve metanol kullanıldığında en yüksek hidrojen peroksit oluşumu elde edilirken çözücü faz olarak su kullanılan tepkimelerde H₂O₂ oluşumu gözlenmemiştir.



Şekil 2.4: Farklı çözücülerin üretilen H₂O₂ derişimine etkisi (Krishnan ve diğ., 2000)
 (10 mL, 0,1 M H₂SO₄ + 20 mL organik çözücü ya da su, halojenür kullanılmamış, Pd temelli katalizör) (■metanol, □etanol, ●izopropol, ○dioksan, ▼aseton, ◇su)

Çözücü olarak etanol ve suyu karşılaştırmak amacıyla Han ve Lunsford (2005b) yaptıkları tepkimelerde kuruluğa kadar emdirme yöntemi ile hazırladıkları ağırlıkça % 5'lik Pd/SiO₂ katalizörleri kullanmışlardır. Atmosferik basınçta ve 10 °C sıcaklıkta, 0,17 N HCl varlığında ve halojenür kullanmadan yapılan tepkimeler sonucunda elde edilen sonuçlar Şekil 2.5'de görülmektedir.

Çözücü ortamına bağlı olarak dönüşme ve seçimlilik yüzdelerinde önemli değişimler gözlenmiştir. Etanol kullanıldığında H₂O₂ oluşumu 8 saat boyunca hızla artmıştır. Etanol kullanılan tepkimelerde H₂ dönüşme yüzdesinin daha fazla olduğu ve H₂O₂ seçimliliğinin % 35 civarında kararlılık gösterdiği sonucuna varılmıştır. Sıvı faz olarak etanol ve su ile çok farklı sonuçlar elde edilmesinin nedeni H₂ ile H₂O₂'nin indirgenmesini oluşturan 2.13 no'lu tepkime ile açıklanmıştır (Han ve Lunsford, 2005b).



Şekil 2.5: ▼ etanol içerisinde, ■ su içerisinde H₂O₂'nin katalitik oluşumu (Han ve Lunsford, 2005b)

Benzer bir çalışma gerçekleştiren Burch ve Ellis (2003) farklı çözücülerin tepkime verimi üzerine etkisini incelemişlerdir. Ağırlıkça % 5'lik Pd/C katalizörü ile otoklavda, 3,4 MPa basınçta ve oda sıcaklıklarında, H₃PO₄ asidi ile NaBr halojenürü varlığında yaptıkları tepkimeler sonucu Tablo 2.4'de gösterilen değerleri elde etmişlerdir. Aynı çalışmada toluen ve hegzan gibi çözücüler H₂ çözünmesini büyük derecede etkilemiş, böylece H₂ dönüşmesi artmış fakat H₂O₂'ye seçimlilik çok düşük değerlerde kalmıştır. Etanol, asetonitril gibi çözücüler kullanıldığında ise su oluşumu azalmıştır. Aynı çalışmada etanolün farklı derişimlerinin tepkime verimi üzerine etkisi incelenmiş ve Tablo 2.5'de gösterilen değerler elde edilmiştir.

Tablo 2.4: Farklı çözücüler ile gerçekleştirilen tepkimeler sonucunda elde edilen dönüşme ve seçimlilik yüzdeleri (Burch ve Ellis, 2003)

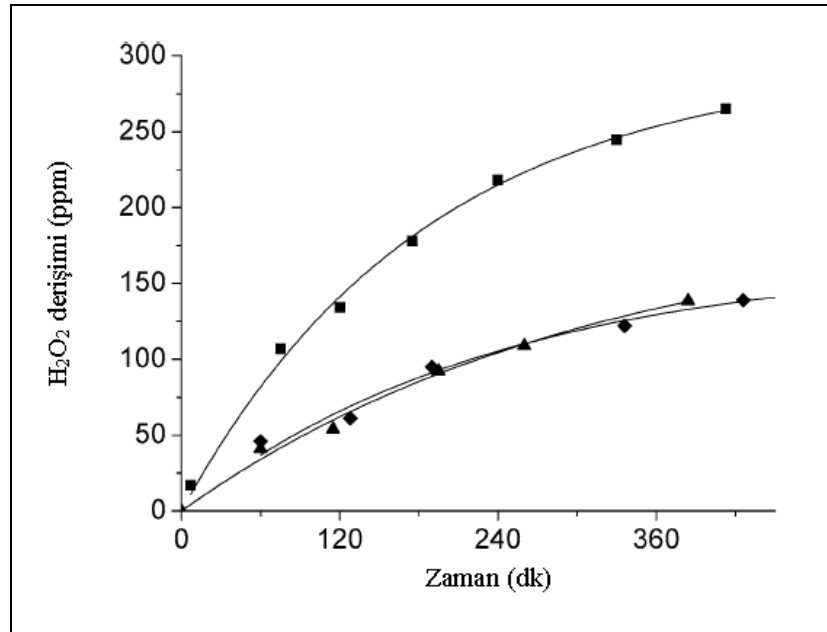
Çözücü	İlk H ₂ (mmol)	H ₂ dönüşmesi (mmol)	H ₂ dönüşmesi (%)	H ₂ O ₂ verimi (mmol)	H ₂ O ₂ verimi (%)
Yok	1,32	0,898	68	0,094	10
Toluen	1,12	0,974	87	0,0306	3
Hegzan	1,08	0,996	92	0,035	4
Asetonitril	1,15	0,550	48	0,35	64
Trietanolamin	0,94	0	0	0	0
Metanol	1,38	0,734	53	0,128	17
Etanol	1,37	0,471	54	0,184	25
1-propanol	1,35	0,819	61	0,120	15
2-propanol	1,35	0,444	33	0,137	31
2-metil-2-propanol	1,34	0,523	39	0,0941	18
Dietilen glikol	1,26	0,259	21	0,0385	15
Siklohegzanol	1,31	0,613	47	0,0941	15
Etilen glikol	1,39	0,600	43	0,137	23
Aseton	1,02	0,802	79	0,101	13
Tetrahidrofuran	1,03	0,796	77	0,0963	12
Asetik asit	1,01	0,191	19	0,0963	50
Dietileter	1,02	1,01	99	0,101	10

Tablo 2.5: Etanol/su oranını değiştirerek ağırlıkça %5 Pd/C katalizörü ile gerçekleştirilen tepkimelerin etkinlik ve seçimlilik değerleri (Burch ve Ellis, 2003)

Etanol Derişimi (%)	Hidrojen Dönüşmesi (mmol (%))	H ₂ O ₂ verimi (mmol) (seçimlilik(%))
0	0,820 (62)	0,111 (16)
5	0,821 (65)	0,128 (18)
10	0,577 (43)	0,094 (19)
25	0,575 (43)	0,090 (19)
50	0,741 (54)	0,184 (33)
75	0,949 (67)	0,239 (34)
90	1,290 (92)	0,231 (17)

Elde edilen sonuçlar ışığında ağırlıkça % 5'lik Pd/C katalizörü kullanılarak hidrojenin doğrudan oksidasyonu ile H₂O₂ üretimi tepkimesinde sıvı faz olarak etanol seçildiği durumda, yüksek derişimlerde etanol kullanımının daha yüksek seçimlilik gösterdiği sonucuna varılmıştır. % 75 / % 25 etanol-su karışımı kullanıldığında ise % 34 seçimlilik elde edilmiştir (Burch ve Ellis, 2003).

Melada ve diğ. (2006a) ise 10 ve 18 Pd/Pt oranlarında metal içeriğine sahip karbon kaplı membran reaktör hazırlamışlar ve bu reaktörde hidrojenin doğrudan oksidasyonu tepkimesi üzerinde çözücü ortam olarak metanol ve suyun etkisini incelemiştir. Çalışma sonunda H₂ ve O₂'in metanol içerisinde yüksek çözünebilirlik değerlerine bağlı olarak yüksek hidrojen peroksit verimi elde edildiği görülmüştür. Ayrıca bu çalışmada 1:1 su/metanol oranı kullanılarak yapılan tepkimelerde Şekil 2.6'da görüldüğü gibi sulu çözeltilerde metanolün varlığı bile hidrojen peroksit verimliliği üzerine etki göstermemiştir.



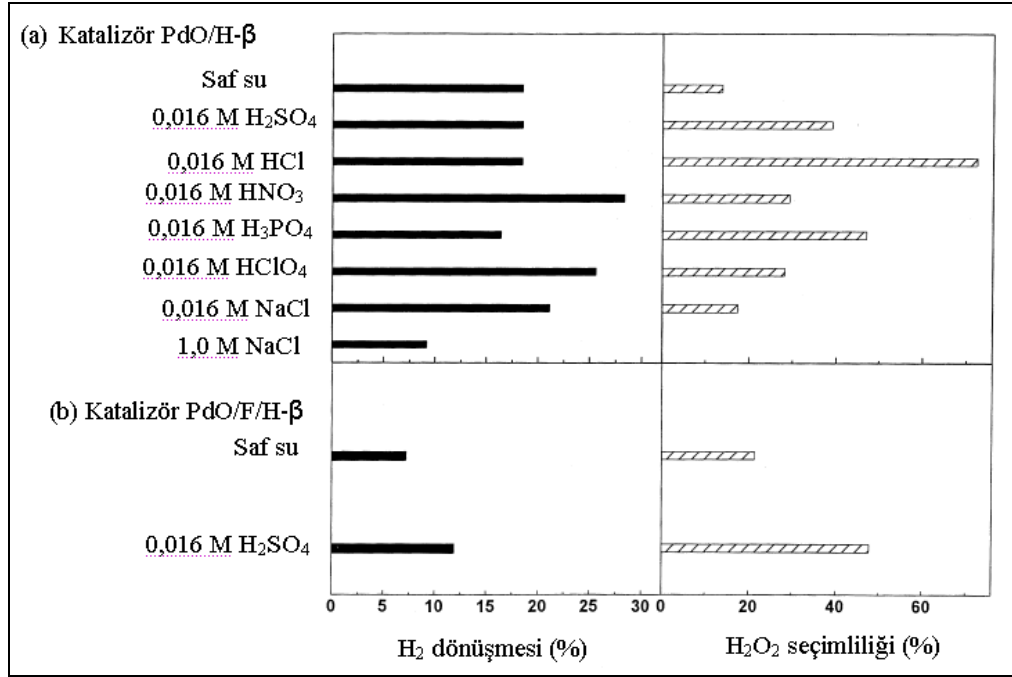
Şekil 2.6: Karbon kaplı membran tip reaktörde farklı tepkime ortamında H₂O₂ derişim profili (■ %100 metanol, ▲ %50 metanol +%50 su, ◆ %100 su) (Melada ve diğ., 2006a)

Ayrıca Choudhary ve diğ. (2002b) çözücüsüz ortamda farklı asit ya da halojenürler içeren çözeltiler içerisinde ve Pd temelli katalizörler ile birçok tepkimeler gerçekleştirmişlerdir. Empregnasyon yöntemi ile hazırladıkları zeolit destekli katalizörler ile atmosferik basınç ve oda sıcaklığında 3 saat boyunca gerçekleştirilen tepkimelerde O_2 içerisinde molce % 1,7 oranında H_2 gazı 250 ml hacmindeki cam reaktöre beslenmiştir.

Şekil 2.7 incelendiğinde PdO/H- β katalizörlü tepkime ortamı saf sudan 0,016 M'lık asit çözeltisi ortamına dönüştürüldüğünde H_2O_2 seçimliliği değerlerinde kullanılan asidin cinsine bağlı olarak göze çarpan bir yükselme olduğu görülmektedir. Kullanılan asitler aşağıdaki sıraya göre seçimliliklerde artışa neden olmuşlardır (parantez içindeki değerler elde edilen H_2O_2 verimlerini ifade etmektedir).

HCl (% 13,3) > HNO_3 (% 8,2) > H_3PO_4 (% 7,7) > H_2SO_4 ya da $HClO_4$ (% 7,2) >> saf su (% 2,5)

Söz konusu çalışmada göze çarpan bir diğer nokta ise yüksek NaCl derişiminde (1,0 M) H_2O_2 oluşumunun azalmasıdır. Ayrıca tepkime ortamı sudan asidik ortama çevrildiğinde hem H_2 dönüşmesi hem de H_2O_2 seçimliliğinde önemli bir artış meydana gelmiştir.

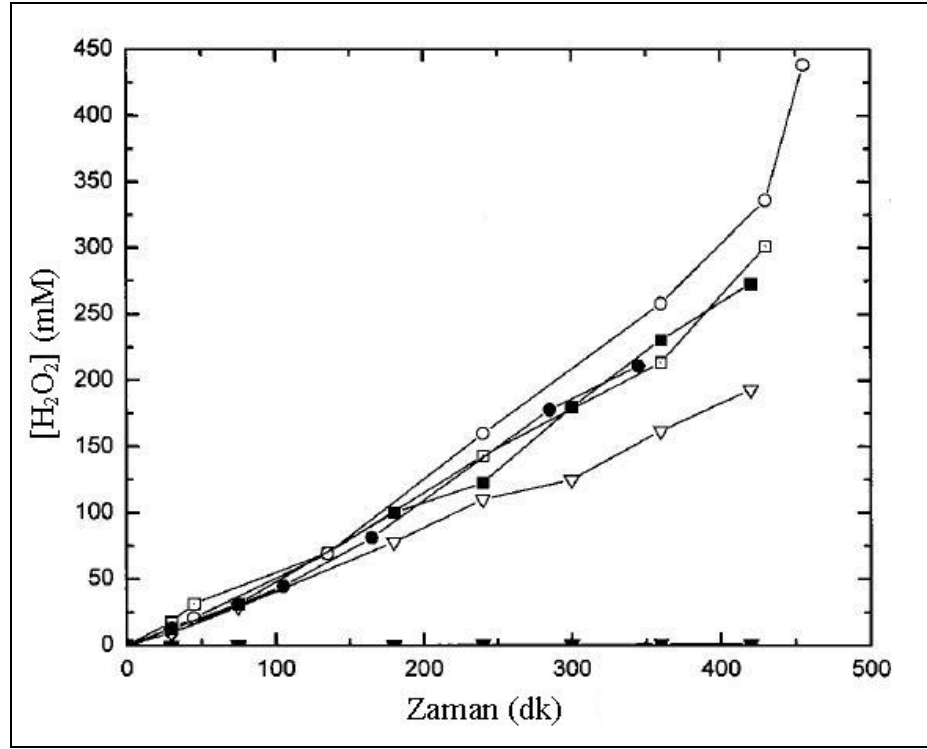


Şekil 2.7: Zeolit destekli ve Pd temelli katalizörler ile farklı tepkime ortamlarında H₂ oksidasyonu sonuçları (Choudhary ve diğ., 2002b)

2.4.2. Asit ve halojenür seçimi

Hidrojenin doğrudan oksidasyonu ile H₂O₂ üretimi sırasında 2.10 no'lu eşitlik ile gösterildiği şekilde tepkimenin gerçekleşebilmesi için tepkime ortamına asit eklenmesi H₂O₂ oluşumunu arttırmaktadır. Sıvı faza asit eklenmeden yapılan deneyler sonucunda tepkimenin su oluşumu yönüne yani 2.11 no'lu eşitliğe doğru kaydığı görülmüştür (Choudhary ve diğ., 2002b).

Krishnan ve diğ. (2000) yaptıkları çalışmada aseton, metanol ve su çözücülerini içerisindeki sülfürik asit ve hidroklorik asidin hidrojen peroksit oluşumu üzerine etkilerini incelemişlerdir.



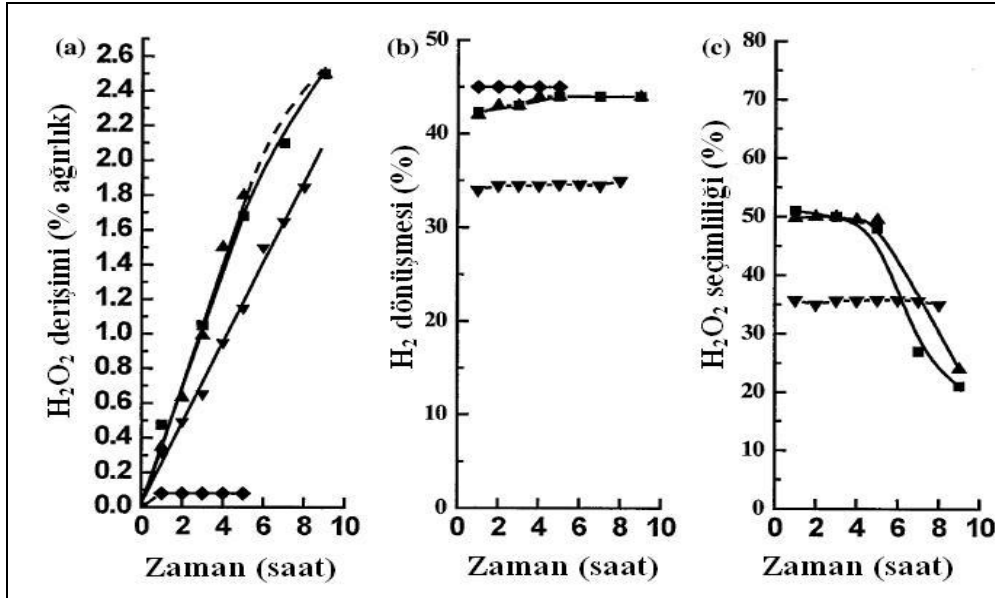
Şekil 2.8: Farklı asitlerin üretilen H₂O₂ derişimine etkisi (Krishnan ve diğ., 2000)
 (10 mL, 0,1 M asit+20 mL org. çözücü ya da su, halojenür kullanılmamış, Pd temelli katalizör)
 (■ Aseton/H₂SO₄, □ Aseton/HCl, ● Metanol/H₂SO₄, ○ Metanol/HCl, ▼ Su/H₂SO₄, ▽ Su/HCl)

Aseton ve metanol kullanarak yüksek miktarda hidrojen peroksit üretimi elde edilmesinin ardından bu çözücüler ile birlikte tepkime ortamındaki asidin etkisini incelemek için HCl ve H₂SO₄ Şekil 2.8'de görüldüğü gibi karşılaştırılmıştır. Çözücü olarak su kullanıldığında sülfürik asit eklenmesi hidrojen peroksit oluşumunu tamamen engellemiştir. Halojenürlü asit olarak HCl'nin kullanıldığı durumda ise Cl⁻ iyonunun varlığı nedeniyle sulu ortamda hidrojen peroksit oluşumunda önemli bir artış gözlenmiştir. Organik çözücü kullanıldığı durumda ise hidrojen peroksit üretimi üzerine Cl⁻ iyonunun etkisinin çok fazla olmadığı anlaşılmıştır.

Bu çalışmalardan yola çıkılarak birçok organik ve anorganik asitler sözü geçen tepkime için denenmiş ve anorganik asitlerin H₂O₂ bozunmasını engellediği görülmüştür (Choudhary ve diğ., 2006a). Bu gözlemden yola çıkılarak yapılan diğer çalışmalarda organik asitler yerine anorganik asitler tercih edilmektedir.

Tepkime ortamına halojenür eklenmesi ise oluşan H_2O_2 'nin kararlılığını sağlamaktadır. Halojenür eklenmeden yapılan tepkimelerde oluşan H_2O_2 'nin bozunduğu yani 2.12 no'lu tepkimenin çok çabuk ilerlediği görülmüştür (Lunsford, 2003). Bu ön çalışmalar ışığında farklı asitlerin ve halojenürlerin hidrojenin doğrudan oksidasyonu tepkimesinde denenmesi birçok çalışmanın amacını oluşturmuştur.

Han ve Lunsford (2005b) yaptıkları çalışmada çözücü fazın özelliklerinin yanı sıra tepkime ortamında farklı asit ve halojenürlerin bulunmasının tepkime üzerine etkisini de incelemişlerdir. Çözücü olarak etanol kullanılan, ağırlıkça % 5'lik Pd/SiO₂ katalizörü ile halojenürsüz ortamda gerçekleştirilen tepkimelerde HCl derişiminin etkisi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 2.9 ile gösterilmiştir.



Şekil 2.9: Farklı derişimlerde HCl kullanılarak asitlendirilmiş etanol çözeltileri ile H_2O_2 nin katalitik oluşum reaksiyonları sırasında elde edilen değerler (Han ve Lunsford, 2005b)
(◆HCl yokken, ▲0,04 N HCl ile, ■0,09 N HCl ile, ▼0,17 N HCl ile)

Tepkime ortamına hiç HCl eklenmediği durumda H_2O_2 oluşumu meydana gelmemiştir. 0,17 N'den daha düşük derişimlerde HCl eklendiği zaman H_2 dönüştürme yüzdesi 0,17 N'a kıyasla daha yüksek değerler göstermesine rağmen ürün kararlılığını koruyamadığı

görülmektedir. 0,17 N HCl kullanıldığında ise 10 saatlik tepkime süresi boyunca H_2O_2 seçimliliğinde % 35 civarında kararlılık gözlenmiştir.

Han ve Lunsford (2005a)'un bir diğer çalışması ise çözücü ortamı olarak etanol ve su seçildiğinde farklı derişimlerde H_2SO_4 ve HCl asidi kullanıldığı durumları karşılaştırmak amacı ile yapılmıştır. Sonuçlar göstermiştir ki, çözücü olarak kullanılan suya sülfürik asit eklenmesi sonucu hiç H_2O_2 oluşumu meydana gelmemiştir. Bu tepkimede % 20 civarında hidrojen dönüşmesi elde edilmesine rağmen ürün oluşumunun su yönünde olduğu görülmüştür. Etanole sülfürik asit eklenmesi ise hidrojen peroksit oluşumunda önemli artış sağlamıştır. 0,12 N H_2SO_4 eklenmesi % 45 civarında hidrojen dönüşmesi sağlarken 0,24 N H_2SO_4 eklenmesi ise % 55 civarında hidrojen dönüşmesine neden olmuştur. Etanol çözeltisi içerisinde 0,24 N H_2SO_4 kullanılarak yapılan tepkime 0,17 N HCl kullanılarak yapılanla kıyasla % 30 daha fazla H_2O_2 oluşum hızı göstermiştir. Fakat yüksek sülfürik asit derişimi hidrojen peroksit seçimliliğinde düşüşe neden olmuştur.

Gerek Krishnan ve diğ. (2000)'nin gerekse Han ve Lunsford'un çalışmalarından çözücü ortamı olarak su kullanıldığında H_2SO_4 seçiminin yanlış olacağı sonucuna varılabilir. Asit olarak HCl kullanıldığında sulu tepkime ortamında hidrojen peroksit oluşumu meydana gelmiştir. Etanol ve HCl içeren tepkime ortamı % 35 civarında hidrojen dönüşmesi ve % 36 civarında kararlı hidrojen peroksit seçimliliği sağlarken su ve HCl içeren tepkime ortamındaki hidrojen dönüşmesi % 15 ve hidrojen peroksit seçimlilik değerleri ise ilk 8 saat içerisinde % 59'dan % 36'ya ani bir düşüş meydana getirmiştir (Han ve Lunsford, 2005a).

Choudhary ve diğ. (2007) kuruluğa kadar emdirme yöntemi ile hazırlanan ağırlıkça % 5'lik Pd/C katalizörü kullanarak oda sıcaklığı ve atmosferik basınçta, çözücü olarak su kullanılan tepkime ortamlarına farklı asitlerin etkisini incelemiştir. 250 mL hacminde cam reaktör içerisinde yapılan deneylerde 0,5 gram katalizör ve 150 mL çözücü ortamı kullanılmıştır. 3 saatlik tepkimeler sonucunda oluşan hidrojen peroksit miktarları iyodimetrik titrasyon yöntemi ile belirlenmiştir. Tablo 2.6, söz konusu çalışmada farklı

asitlerle yapılan tepkimeler sonucunda elde edilen H_2 dönüşmelerini ve H_2O_2 seçimliliklerini göstermektedir.

Halojenürsüz asit olarak adlandırılan asitlerin (H_2SO_4 , H_3PO_4 , H_3BO_3 and HNO_3) varlığı H_2 dönüşmesinde ufak farklılıklar gösterirken bu dönüşmenin ya çok az miktarı H_2O_2 oluşumu yönünde olmuştur ya da hiç H_2O_2 oluşumu meydana gelmemiştir. Buna karşılık H_2 dönüşmesinde yüksek değerler elde edilmiştir. Halojenürlü asitlerin (HCl, HBr and HI) bulunduğu tepkime ortamlarında ise halojenürsüz asitler kullanılarak yapılan tepkime sonuçlarına kıyasla daha düşük H_2 dönüşme sonuçları elde edilmiştir. Ancak 0,1 N HCl kullanımı H_2O_2 veriminde (% 0'dan 8'e) ve seçimliliğinde (% 0'dan 30'a) artışa neden olmuştur. Aynı zamanda H_2O_2 bozunması yavaşlamıştır. 0,1 N HBr ve 0,1 N HI kullanıldığında ise katalizörün tamamına yakını etkinliğini yitirmiştir.

Tablo 2.6: Farklı mineral asitler (0,1 N) kullanılan sulu tepkime ortamında, indirgenmiş Pd/C kullanarak H_2 'nin doğrudan oksidasyonu ile H_2O_2 'ye ve H_2O_2 'nin suya dönüşmesi tepkimelerinin sonuçları (Choudhary ve diğ., 2007)

Tepkimede kullanılan asit	H_2 dönüşmesi (%)	H_2O_2 verimi (%)	H_2O_2 seçimliliği (%)	H_2O_2 'nin yarılanması için geçen süre (dk)
yok	48,5	0,0	0,0	4,6
H_3PO_4	57,9	0,0	0,0	45,0
H_2SO_4	54,8	0,0	0,0	52,0
HNO_3	48,7	0,0	0,0	49,0
H_3BO_3	59,4	0,3	0,5	42,0
HCl	28,6	8,7	30,4	yüksek ^a
HBr	0,4	0,0	0,0	çok yüksek ^b
HI	0,0	0,0	0,0	çok yüksek ^b

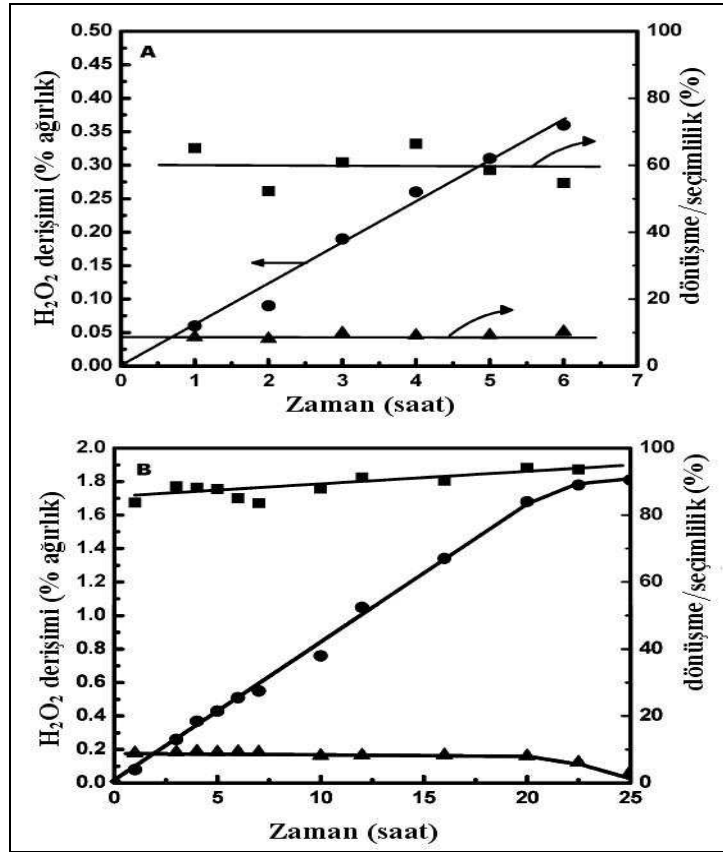
^a1 saatte H_2O_2 'nin % 4'ü dönüşmüştür.

^b1 saatte H_2O_2 'nin % 1'inden daha az miktarda dönüşmüştür.

Han ve Lunsford (2005b) çalışmalarında asidin etkisini incelemenin yanı sıra sisteme Br^- eklemiş ve halojenür etkisini de incelemiştir. Bu amaçla farklı derişimlerde KBr eklenmiş ve 0,02 mM seviyesinde Br^- eklenmesi H_2 dönüşmesini % 20 seviyesine kadar azaltmıştır. Fakat aynı oran H_2O_2 seçimliliğini %35'den %59'a kadar çıkartmıştır. 1 mM

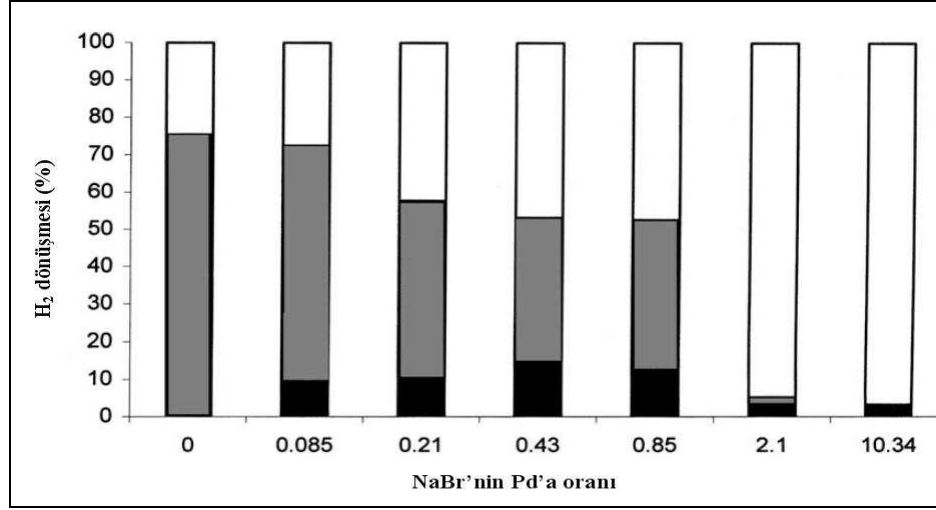
Br⁻ eklenmesi ise H₂ dönüşmesini sadece % 10 kadar sağlamış ve seçimlilik üzerine çok fazla etkisi olmamıştır. Bu sonuçlardan yola çıkılarak yapılan bir seri deneyde de Br⁻ sisteme katalizör ilave edilmeden önce eklenmiş ve sonuçlar üzerinde herhangi bir değişim gözlenmemiştir (Han ve Lunsford, 2005b).

Chinta ve Lunsford (2004) çalışmalarında 0,1 N HCl ile asitlendirilmiş sulu çözümü ortamında gerçekleştirdikleri bir seri tepkime ile Br⁻'nin etkisini incelemiştir. Br⁻ ilavesi seçimliliği % 60'lardan % 90'lara kadar çıkarmış fakat % 9 civarında olan dönüşme üzerine etkisi olmamıştır. Çalışmada elde edilen sonuçlar Şekil 2.10'da görülmektedir.



Şekil 2.10: Br⁻ yokluğunda ve varlığında (0.01 M) H₂O₂ oluşumu (● ağırlıkça H₂O₂ %, ▲ H₂ dönüşmesi, ■ H₂O₂ seçimliliği) (Chinta ve Lunsford, 2004)

NaBr derişiminin H₂O₂ üretimine ve H₂ dönüşümüne etkisini incelemek için Burch ve Ellis'in 2003 yılında yaptığı çalışmanın sonuçları ise Şekil 2.11'de gösterilmektedir. Söz konusu şekil incelendiğinde en iyi NaBr / Pd oranının 0,43–0,85 olduğu görülmektedir.



Şekil 2.11: Hidrojen peroksit kazancı (siyah), su (taralı), dönüşmeyen hidrojen (beyaz) (sıvı çözücü olarak su kullanılmıştır. 1,6 M H₃PO₄ asidi ortama eklenmiştir.) (Burch ve Ellis, 2003)

Yine aynı çalışmada NaBr'nin tüm avantajlarının yanı sıra Pd katalizörü için bir zehir olduğu belirtilmiş ve diğer halojenürlü bileşiklerin tepkime verimi üzerine etkisi incelenmiştir. 1,6 M H₃PO₄ sulu çözeltisi içerisinde florür, klorür, bromür, iyodürlerin ve nitrat, fosfat ve sülfat temelli katkı maddelerinin ilavesinin etkisi incelenmiş ve incelenen maddeler arasında H₂O₂ üretimi için tek etki gösteren maddelerin klorür, bromür ve iyodür olduğu belirlenmiştir. En yüksek hidrojen peroksit oluşumunun sağlandığı Br⁻ temelli halojenürler arasında ise en etkili brom türevinin KBr olduğu gözlenmiştir (Burch ve Ellis, 2003).

Kuruluğa kadar emdirme yöntemi ile hazırlanan % 2,5 Pd/SiO₂ katalizörünü kullanarak Samanta ve Choudhary (2007a) oda sıcaklığında ve atmosferik basınçta hidrojenin doğrudan oksidasyonu tepkimelerini gerçekleştirmişlerdir. 250 mL hacminde cam reaktörlerde 0,5 gram katalizör kullanarak ve 0,03 M H₃PO₄ asit eklenen sulu çözücü

içerisinde farklı halojenürlerin etkisini incelemişlerdir. Halojenürler potasyum türevi olarak tepkime ortamına eklenmişlerdir.

Tepkime ortamına halojenür eklenmeyen durumda indirgenmiş olan katalizör H_2 dönüşmesi ve H_2O_2 bozunması tepkimelerinde çok yüksek etkinlik göstermiştir. Fakat bu katalizör ile H_2O_2 oluşumu meydana gelmemiştir. Oksitli katalizör kullanıldığında ise H_2O_2 oluşumu gözlenmiştir. Bunun nedeni oksitli katalizör ile H_2O_2 bozunma tepkimesinin yavaşlamasıdır. Tepkime ortamına halojenür eklenmesi dönüşme ve seçimliliklerde önemli değişikliklere neden olmuştur. Flor iyonu eklendiğinde Pd^0/SiO_2 ile H_2 dönüşme ve H_2O_2 bozunma değerleri artmıştır. I^- iyonu eklenmesi ise (aynı derişimde) katalizörün tamamen etkinliğini kaybetmesine yol açmıştır. I^- iyonu kullanıldığında etkinlik kaybının gözlenmesinin nedeni bu iyonun Pd ile güçlü bir etkileşim gösterip Pd üzerindeki katalitik yüzeyleri tıkamasıdır. Diğer bir yandan Pd^0/SiO_2 ile yapılan tepkimeye Cl^- iyonu eklendiğinde H_2O_2 verimi artmış fakat Br^- (aynı derişimde) eklendiği durum kadar yüksek değerler elde edilememiştir.

Aynı çalışmada ayrıca Pd^0/SiO_2 katalizörüne halojenür eklenerek tepkimeler gerçekleştirilmiştir. Katalizöre halojenür eklenmesi kuruluğa kadar emdirme yöntemi ile katalizör hazırlanması aşamasında amonyumlu halojenürlerin (NH_4F , NH_4Cl , NH_4Br) sulu çözeltisi kullanılması ile sağlanmıştır. Flor ve klor iyonlarının katalizöre eklenmesi H_2 dönüşme ve H_2O_2 bozunma etkinliğini arttırmış fakat H_2O_2 oluşumu sağlamamıştır. Pd^0/SiO_2 katalizörüne Br^- iyonu eklenmesi ile H_2O_2 seçimliliği önemli ölçüde artış göstermiştir. Ayrıca Br^- ile H_2 dönüşmesi ve H_2O_2 bozunması azalmıştır.

Aynı kişiler (Samanta ve Choudhary, 2007a-d) yaptıkları diğer çalışmalarda Al_2O_3 , CeO_2 , SiO_2 ve Ga_2O_3 destek maddeleri ile hazırlanan Pd temelli katalizörler kullanmışlardır. Kuruluğa kadar emdirme yöntemi ile katalizör hazırlama aşamasında destek maddesi üzerine Pd eklenirken amonyum halojenürleri (F^- , Cl^- ve Br^-) içeren sulu çözeltiler kullanılmıştır. Tepkimeler bir önceki çalışmada olduğu gibi 250 mL'lik cam reaktörde, oda sıcaklığında ve atmosferik basınçta yapılmıştır.

Söz konusu çalışmalarda hidrojen peroksit verimi ve seçimliliği katalizör içeriğindeki Br⁻ miktarının artırılması ile düşük derişimlerde artmış, derişim arttırıldıkça azalmıştır. Br⁻ derişimindeki artış ile hem H₂ dönüşümünde hem de H₂O₂ bozunmasında eksponensiyel bir azalma görülmesi Br⁻ derişiminin arttırılmasının katalitik yüzeyleri tıkadığını ve zehirlediğini göstermektedir. Çalışmada denenen halojenür iyonlarının arasında H₂O₂ oluşumunu en iyi sağlayan halojenür Br⁻ olmuştur. Pd katalizörünün indirgenmiş ya da indirgenmemiş olması halojenür eklenmesi kadar etkili olmamıştır.

Al₂O₃ destekli katalizör kullanıldığında 0,03 M H₃PO₄ kullanılan sulu asidik ortamda F⁻ derişimindeki artış H₂ dönüşmesi ve H₂O₂ bozunması tepkimelerinde artışa neden olmuştur. Katalizör içeriğindeki Cl⁻ derişimindeki artış ise H₂O₂ bozunma tepkimesinin etkinliğini azaltırken hiç H₂O₂ oluşumu gözlenememiştir. Bu sonuçlar F⁻ ve Cl⁻ iyonlarının varlığının ve miktarlarının arttırılmasının H₂ dönüşmesi ve H₂O₂ bozunması tepkimelerinin etkinliği arttırdığını fakat tepkimelerin su oluşumuna neden olduğunu göstermektedir (Samanta ve Choudhary, 2007b).

Destek maddesi olarak CeO₂ ile hazırlanan Pd temelli katalizörler kullanıldığı durumda ise tepkimelere halojenür eklenmesinin hidrojen peroksit oluşumunu arttırdığı gözlenmiştir. KBr eklenmesi en fazla H₂O₂ oluşumunu sağlarken düşük H₂O₂ bozunması gerçekleşmiştir (Samanta ve Choudhary, 2007c). Pd/Ga₂O₃ katalizörü kullanıldığında da bir önceki çalışmalara benzer sonuçlar elde edilmiş ve en iyi H₂O₂ oluşumu KBr halojenürü ile hazırlanan katalizörler ile elde edilmiştir. Bu çalışmada en fazla katalizör zehirlenmesi I⁻ halojenürü kullanılarak hazırlanan katalizör ile elde edilmiştir.

Liu ve Lunsford (2006b) ise kuruluğa kadar emdirme yöntemi ile hazırladıkları ağırlıkça %5'lik Pd/SiO₂ katalizörü ile H₂SO₄/etanol çözeltisinin içerisindeki Cl⁻ iyonu varlığının ve derişiminin etkisini incelemiştir. Tepkimeler cam reaktör içinde atmosferik basınç ve 10 °C sıcaklıkta yapılmıştır. 0,12 M sülfürik asit ile asitlendirilmiş toplam 50 ya da 60 mL hacmindeki etanol çözeltisi ortamına iki farklı derişimde Cl⁻ iyonu eklenmiştir. Cl⁻ iyonunun eklenmesi ve derişimi HCl'nin sulu çözeltileri kullanılarak sağlanmıştır.

Çalışmada elde edilen sonuçlara göre 4×10^{-4} M'lık Cl^- derişiminde H_2O_2 oluşumu ilk 5 saat boyunca doğrusal bir şekilde artış göstererek ağırlıkça % 1,78 H_2O_2 derişimine ulaşmıştır. Bu miktar $34 \text{ mmolH}_2\text{O}_2/\text{gPd.dk}$ 'lık tepkime hızına karşılık gelmektedir. Tepkime ortamında hiç Cl^- iyonu yokken yapılan deneyler sonucunda hiç H_2O_2 oluşumu gözlenmemiş fakat belirli bir zaman sonra aynı sisteme 4×10^{-4} M'lık Cl^- ilave edilmesi ile birlikte H_2O_2 oluşumu, ilk anda Cl^- ilave edildiği durumda yapılan tepkime hızı ile hemen hemen aynı sonuçları vermiştir. H_2O_2 oluşumunu Cl^- 'nin çok az miktarları dahi arttırmaktadır. 2×10^{-4} M'lık Cl^- ile yapılan tepkime sonuçları bunu göstermektedir. Fakat 2 saatin sonunda H_2O_2 derişiminde azalma görülmüştür (Liu ve Lunsford, 2006b).

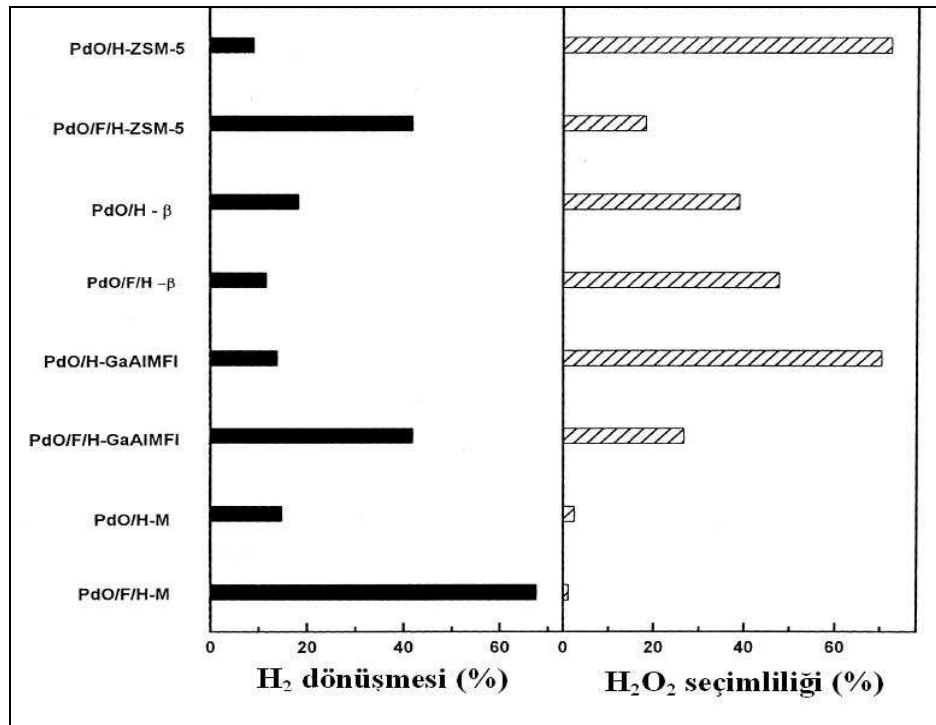
2.4.3. Katalizör seçimi

Kısa bir geçmişi olan hidrojenin doğrudan oksidasyonu yöntemiyle H_2O_2 üretimi konusundaki çalışmaların ve bu konu hakkında yayınlanan patentlerin (Thompson ve diğ., 1999; Park ve diğ., 1999a; Papparatto ve diğ., 2001; Aksela ve Paloniemi, 2002; Frank ve diğ., 2002; Zhou ve Rueter, 2004; Rueter ve diğ., 2004; Rueter ve diğ., 2005) en önemli çalışma hedeflerinden biri de uygun katalizör seçimi konusudur.

Yapılan çalışmalarda pek çok araştırmacı (Henglein ve diğ., 1995; Park ve diğ., 1999; Park ve diğ., 2000; Henglein, 2000; Yoo ve diğ., 2002; Dissayanake ve Lunsford 2002; Gaikward ve diğ., 2002; Burch ve Ellis, 2003; Dissayanake ve Lunsford, 2003 Ishihara ve diğ., 2005; Choudhary ve diğ., 2006b; Choudhary ve Jana, 2007) Pd metali ile hazırlanan destekli katalizörlerin hidrojenin doğrudan oksidasyonu tepkimesinde etkisini incelemişlerdir. Bu çalışmalarda genellikle Pd katalizörünün bu tepkime için yüksek aktiviteye sahip olduğu belirtilmiştir.

Destek üzerindeki Pd genellikle Pd^0 halinde bulunmasına rağmen Choudhary ve diğ. (2001) PdO 'nun hidrojen peroksit üretim tepkimesi için daha aktif ve seçimli olduğunu belirtmektedir. Pd^{+2} , H_2 ile 25°C 'de indirgendiğinden dolayı tepkime sırasında yatışkın halde $\text{Pd}^0/\text{Pd}^{+2}$ dağılım söz konusu olur ve bu indirgeme basamağı da su oluşumuna neden olmaktadır.

Farklı zeolitler ile destekli PdO temelli katalizörlerin tepkime üzerindeki etkinliklerinin karşılaştırılması için Choudhary ve diğ. (2002a) emdirme yöntemi ile hazırladıkları katalizörler ile oda sıcaklığında ve atmosferik basınçta deneyler yapmışlardır. Ayrıca katalizörlere flor ekleyerek bu deneyleri tekrarlamışlar ve etkileri karşılaştırmışlardır. Sonuçlar Şekil 2.12’de görülmektedir. Florlama işleminin H₂O₂ seçimliliğini azalttığı, ancak H₂ dönüşmesini arttırdığı gözlenmiştir. Sadece H-β destekli katalizörler bu davranışa ters düşmüşlerdir.



Şekil 2.12: PdO temelli zeolit katalizörleri ile elde edilen dönüşme ve seçimlilik değerleri (0,016 M H₂SO₄) (Choudhary ve diğ., 2002a)

Aynı çalışmada hidrojenin doğrudan oksidasyonu tepkimesinde en yüksek seçimliliği (%72) ve en düşük dönüşmeyi (%9,2) H-ZSM-5 desteği ile hazırlanan PdO temelli katalizör sağlamıştır. PdO/F/H-M katalizörü ise en yüksek dönüşme (%68) ve en düşük seçimliliğe neden olmuştur. Denenen katalizörlerin H₂O₂ verimi göz önünde bulundurularak yapılan sıralama şu şekildedir:

PdO/F/H-GaAlMFI (%11,3) > PdO/H-GaAlMFI (%9,8) > PdO/F/H-ZSM-5 (%7,7) > PdO/H- β (%7,2) > PdO/H-ZSM-5 (%6,6) > PdO/F/H- β (%5,6) > PdO/F/H-M (%0,7) > PdO/H-M (%0,4)

Al₂O₃, CeO₂ ve ThO₂ destekleri ile florlanmış ve klorlanmış desteklerin PdO temelli katalizörlerdeki etkisini incelemek amacıyla Gaikward ve diğ. (2002) tarafından yapılan çalışmada elde edilen sonuçlar Tablo 2.7’de özetlenmiştir. Tepkimeler 22 °C’de, 0,95 atm basınçta, asit olarak 0,02 M H₂SO₄ kullanılarak ve halojen kullanılmadan gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde tepkime ortamının asitli olmasının (0.02 M H₂SO₄) dönüşme ve seçimliliği arttırdığı görülmektedir.

Tablo 2.7: Farklı katalizörlerle ve farklı tepkime ortamlarında elde edilen dönüşme ve seçimlilik sonuçları (22 °C) (Gaikward ve diğ., 2002)

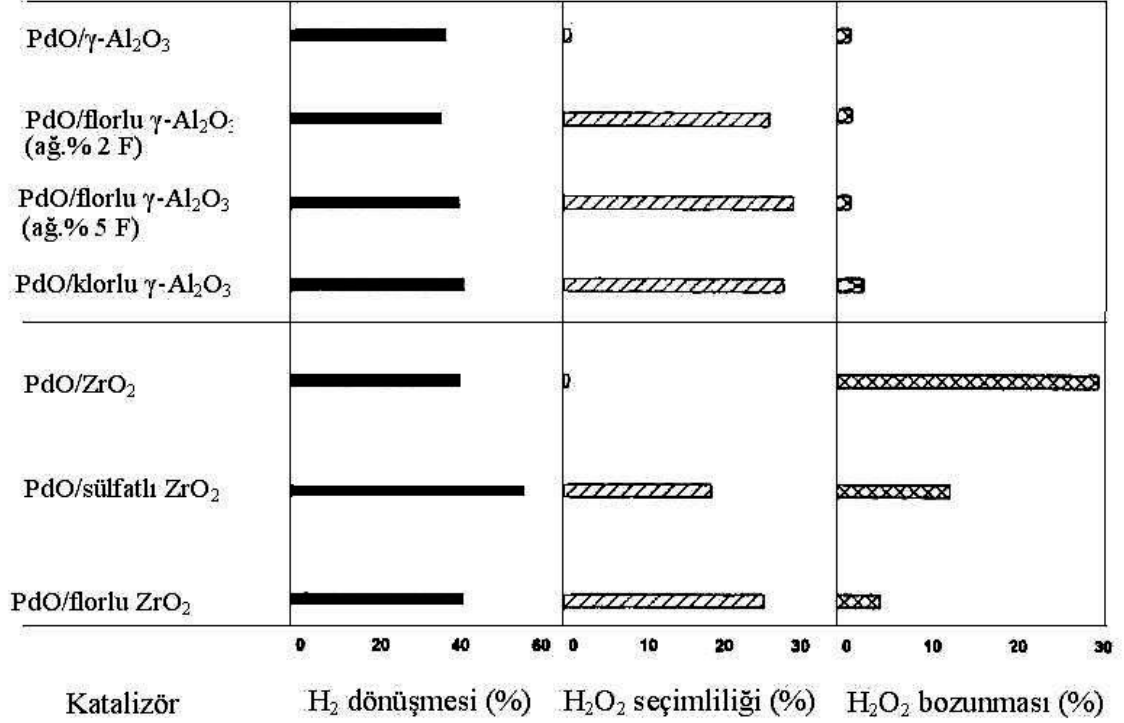
Katalizör	Tepkime Ortamı			
	0,02 M H ₂ SO ₄		Saf su	
	H ₂ dönüşmesi (%)	H ₂ O ₂ seçimliliği (%)	H ₂ dönüşmesi (%)	H ₂ O ₂ seçimliliği (%)
PdO/florlu γ -Al ₂ O ₃	41,8	30,3	2,6	15,0
PdO/klorlu γ -Al ₂ O ₃	43,1	28,6	4,6	8,3
PdO/florlu γ -CeO ₂	34,4	36,4	2,6	15,0
PdO/klorlu γ -CeO ₂	43,0	26,5	18,5	19,3
PdO/ThO ₂	28,2	47,3	13,9	4,1
PdO/CeO ₂	21,0	56,1	9,2	6,1

Burch ve Ellis (2003) farklı destek maddelerinin Pd üzerine etkisini incelemişlerdir. Kuruluğa kadar emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörler kullanılarak tepkimeler otoklavda 3.4 MPa basınçta ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. H₂ dönüşmesi ve H₂O₂ verimi, seçimliliği değerleri Tablo 2.8’de görülmektedir. Asit olarak 1,6 M H₃PO₄ ve halojenür kaynağı olarak ta 6x10⁻⁴ M NaBr seçilen, 25 °C’de gerçekleştirilen tepkimelerde gaz faz olarak 4,5% H₂ içeren O₂ gazı 100 L/saat hızla kullanılmıştır.

Farklı destekler kullanılarak hazırlanan Pd temelli katalizörler ile elde edilen H₂ dönüşmesi, H₂O₂ seçimliliği ve verimi incelendiğinde Pd/Al₂O₃ katalizörü ile % 35 civarında H₂ dönüşmesi elde edildiği ve BaSO₄ destekli katalizörler ile düşük dönüşme fakat yüksek seçimlilik değerlerine ulaşıldığı görülmektedir.

Tablo 2.8: Tepkimelerde denenen katalizörler ve elde edilen dönüşme-seçimlilik yüzdeleri (Burch ve Ellis, 2003)

Katalizör (ağ.%5)	H₂ dönüşmesi (mmol (%))	H₂O₂ verimi (%)	H₂O₂ seçimliliği (%)
Pd/C (Aldrich)	34,0 (8)	24,1	71
Pd/C (Johnson Matthey)	50,2 (13)	35,1	70
Pd/Al ₂ O ₃ (Aldrich)	141 (35)	98,6	70
Pd/Al ₂ O ₃ (Johnson Matthey)	69,5 (17)	50,7	73
Pd/SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (açıklanmamış)	42,0 (10)	29,8	71
Pd/BaSO ₄ (Aldrich)	41,8 (10)	40,9	98
Pd/BaSO ₄ (Johnson Matthey)	57,7 (14)	52,0	90
Pd/BaSO ₄ (hazırlama yöntemi patentte anlatılmış)	74,6 (19)	59,7	80

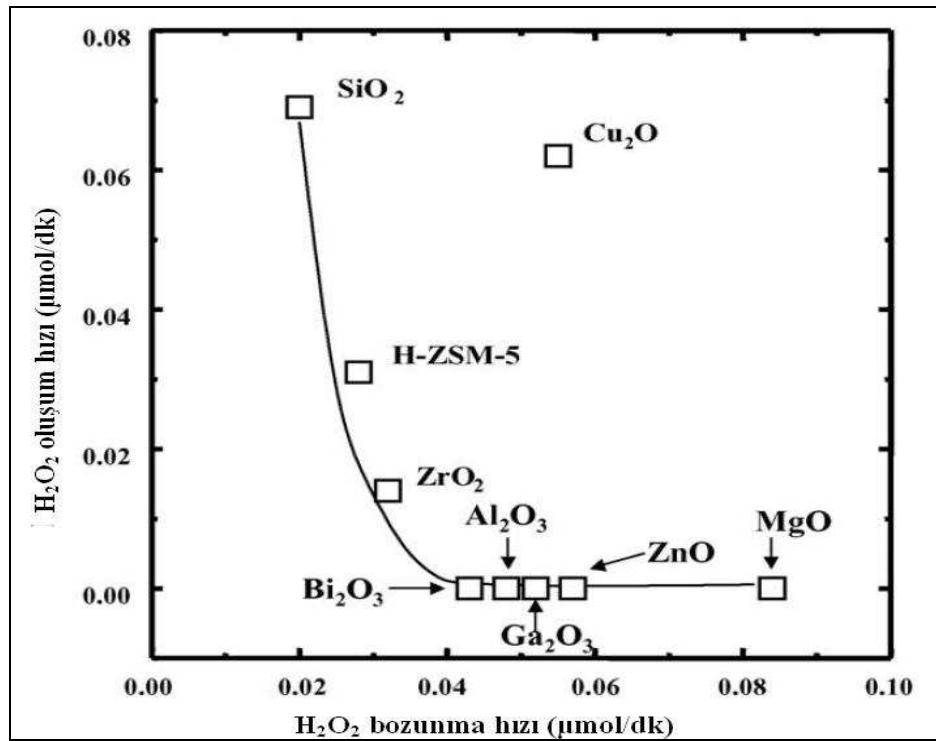


Şekil 2.13: 22 °C, sıvı faz olarak metanol, asit olarak HCl kullanıldığı koşullarda alümina ve zirkonya destekli PdO'nin etkinliği (Lunsford, 2003)

Lunsford (2003) hazırladığı flor, klor ve sülfat eklenmiş Pd temelli katalizörler için Al₂O₃ ve ZrO₂ destek maddelerinin hidrojen peroksit üretimine etkilerini karşılaştırmıştır. Şekil 2.13'de görüldüğü gibi tepkime ZrO₂ destekli katalizörler eşliğinde gerçekleştirildiğinde H₂O₂ bozunumu Al₂O₃ destekli katalizöre kıyasla daha fazla meydana gelmiştir. Diğer yandan PdO/florlu γ -Al₂O₃ katalizörü florlu olmayan katalizöre göre daha yüksek seçimlilik sağlamıştır. Cl⁻'nin de aynı zamanda F⁻ kadar etkili olduğu bulunmuştur. Bu sonuçlar incelendiğinde halojenürlü alümina kullanıldığında, halojenin H₂O oluşumunu engellediği gibi H₂O₂ bozunum tepkimesi üzerinde de etki göstermediği görülmektedir. Ayrıca bu çalışmada H₂O₂ sentezi için koloidal PdO'nun etkin olduğu belirtilmiştir (Lunsford, 2003).

Ishihara ve diğ. (2005) Pd ile birlikte Ag, Pt ve Au gibi değerli metalleri çeşitli destek maddeleri ile hazırlayarak H₂O₂ üretimindeki etkinliklerini incelemiştirlerdir. Çözücü olarak su kullanılan tepkimeler 10 °C tepkime sıcaklığında ve halojenür kullanmadan

gerçekleştirilmiştir. Ağırlıkça % 1 metal içeren ve SiO_2 destekli Ag, Pt, Pd ve Au katalizörleri karşılaştırıldığında sadece Au/ SiO_2 katalizörü ile gerçekleştirilen tepkime sonucunda H_2O_2 oluşumunun meydana geldiği görülmüş ve çalışmalara çeşitli metal oksit destekli Au katalizörler ile devam edilerek destek maddelerinin katalizörlerin etkinlilikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Bazık oksitler olan MgO ya da Al_2O_3 kullanıldığında hiç H_2O_2 oluşumu gözlenmezken asidik olan SiO_2 , ZrO_2 veya ZSM-5 destekleri ile hazırlanan Au katalizörleri kullanıldığında H_2O_2 oluşumu gözlenmiştir. En yüksek H_2O_2 oluşum hızı SiO_2 desteği ile hazırlanan katalizör ile gerçekleşmiştir. Cu_2O destekli altın katalizörü hidrojen peroksida seçiciliği önemli ölçüde arttırdığı gibi hidrojen peroksidin bozunmasını da hızlandırmıştır. Aynı çalışmada denenmiş olan diğer bizmut, alüminyum, galyum, çinko ve magnezyum oksit destekli katalizörler ile hiç hidrojen peroksit oluşumu meydana gelmemiştir. Şekil 2.14 incelendiğinde H_2O_2 oluşum hızının en yüksek ve H_2O_2 bozunum hızının en düşük olduğu tepkime destek maddesi SiO_2 olan Au katalizörü ile elde edilmiştir.



Şekil 2.14: H_2 'nin doğrudan oksidasyonu sonucu oluşan H_2O_2 'nin oluşum ve bozunum hızları arasındaki ilişki (283 K, 0.5 g katalizör, pH:6.0, W/F:4 $\text{g}_{\text{katalizör}} \cdot \text{saat/mol}$) (Ishihara ve diğ., 2005)

Hutchings ve çalışma grubu son yıllarda yaptıkları çalışmalarda (Edwards ve diğ., 2005; Solsona ve diğ., 2006; Li ve diğ., 2006; Li ve diğ., 2007a; Li ve diğ., 2007b) farklı destek maddeleri ile kuruluğa kadar emdirme yöntemi ile hazırladıkları değerli metal katalizörleri ile hidrojenin doğrudan oksidasyonu tepkimesi ile hidrojen peroksit üretimi sağlamışlardır. Tüm tepkimeler 3,7 MPa basınçta, 2 °C'de hidrojenin doğrudan oksidasyonu tepkimeleri yapılmıştır ve tepkimelerde çözücü olarak metil alkol ve su karışımı kullanılmış, asit ve halojenür kullanılmamıştır.

Kuruluğa kadar emdirme yöntemi ile hazırlanan Al₂O₃ destekli altın temelli katalizör üzerine Pd eklenmesi H₂O₂ üretimini belirgin bir şekilde arttırmıştır. Pd/Au oranı 1:5 civarında iken en fazla hidrojen peroksit oluşumu gözlenmiştir (Solsona ve diğ., 2006). TiO₂ destekli altın ve palladyum temelli katalizörler kullanıldığında ise en yüksek hidrojen peroksit oluşumu kuruluğa kadar emdirme yöntemi ile hazırlanan ve 400 °C'de kalsine edilen % 2,5 Au - % 2,5 Pd / TiO₂ katalizörü ile elde edilmiştir. Çalışmada elde edilen sonuçlara göre katalizör hazırlama yöntemleri karşılaştırıldığında emdirme yöntemi ile elde edilen hidrojen peroksit miktarlarının çöktürme yöntemine kıyasla çok daha yüksek olduğu gözlenmiştir (Edwards ve diğ., 2005).

Aynı laboratuarda yapılan diğer çalışmalarda ise (Li ve diğ., 2006; Li ve diğ., 2007a) zeolit destekli katalizörler hazırlanmış ve hidrojenin doğrudan oksidasyonu tepkimesindeki etkinlikleri aynı tepkime koşullarında incelenmiştir. Li ve diğ.'nin zeolit destekler kullanarak yaptıkları ilk çalışmada (2006) kuruluğa kadar emdirme yöntemi ile farklı altın temelli katalizörler ile elde edilen sonuçlar Tablo 2.9'da gösterilmiştir.

Tablo 2.9: Emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörlerin H₂O₂ sentezi ve CO oksidasyon tepkimeleri sonuçları (Li ve diğ., 2006)

Katalizör	Kalsinasyon koşulu	Üretilbilirlik (H ₂ O ₂ molü/saat.kg _{kat})
% 2,5 Au/SiO ₂	400 °C'de	1,0
% 2,5 Au/Al ₂ O ₃	400 °C'de	2,4
% 5 Au/SiO ₂	400 °C'de	1,0
% 5 Au/Al ₂ O ₃	400 °C'de	3,1
% 2,5 Au/HZSM-5	yok	0,5
% 2,5 Au/HZSM-5	400 °C'de	0,69
% 4,3 Au/HZSM-5	yok	4,73
% 4,3 Au/HZSM-5	400 °C'de	1,75
% 2,5 Au/Y	yok	0,95
% 2,5 Au/Y	400 °C'de	1,02
% 4,3 Au/Y	yok	3,61
% 4,3 Au/Y	400 °C'de	2,99

Zeolit destekli katalizörler Al₂O₃ destekli Au katalizörü ile hidrojen peroksit oluşumu için karşılaştırılabilir sonuçlar vermiştir ve SiO₂ destekli katalizörlerden daha iyi etkinlik göstermiştir. Kalsine edilen ve edilmeden hazırlanan katalizörler ile elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında en yüksek hidrojen peroksit oluşumu kalsine edilmemiş zeolit destekleri ile hazırlanmış Au temelli katalizör örnekleri ile elde edilmiştir (Li ve diğ., 2006).

Bu sonuçlara dayanarak katalizör hazırlama yönteminin hidrojen peroksit üretimine etkisini incelemek için Li ve diğ. (2007a) farklı katalizör hazırlama yöntemleri kullanmışlardır. Emdirme ve çöktürme yöntemleri kullanarak hazırlanan katalizörler kalsine edilerek ve edilmeden tepkimede kullanılmışlardır. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar ise Tablo 2.10'da gösterilmiştir.

Tablo 2.10: Farklı hazırlama koşulları ve kalsinasyon koşullarında hazırlanan katalizörlerin hidrojen peroksit üretimi ve CO oksidasyonu tepkimeleri üzerine etkisi (Li ve diğ., 2007a)

Katalizör	Hazırlama yöntemi	Üretilebilirlik ^a (H ₂ O ₂ molü/saat.kg _{kat})	CO dönüşmesi ^b (%)
% 4,3 Au/HZSM-5	Emdirme, kalsinasyon yok	4,73	1,7
% 4,3 Au/HZSM-5	Emdirme, 400 °C'de kalsinasyon	1,75	< 1
% 4,3 Au/Y	Emdirme, kalsinasyon yok	3,61	< 1
% 4,3 Au/Y	Emdirme, 400 °C'de kalsinasyon	2,99	< 1
% 4,3 Au/HZSM-5	çöktürme, kalsinasyon yok	3,72	2,4
% 4,3 Au/HZSM-5	çöktürme, 400 °C'de kalsinasyon	3,38	5,1
% 4,3 Au/Y	çöktürme, kalsinasyon yok	6,60	5,1
% 4,3 Au/Y	çöktürme, 400 °C'de kalsinasyon	5,78	4,7

^aTepkime koşulları: 5,6 g metanol, 2,9 g su, 10 mg katalizör, 0-2 °C, 0,5 saat

^bTepkime koşulları: katalizör 50 mg, 80 °C

Kalsine edilmemiş katalizörler ile elde edilen hidrojen peroksit miktarları kalsine edilmiş katalizörlere kıyasla daha iyi sonuçlar vermiştir. Ayrıca söz konusu tepkime için kullanılacak katalizörün çöktürme yöntemi ile hazırlanmasının daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Bu sonuçlara göre farklı destekler ile katalizörler çöktürme yöntemi ile hazırlanmıştır.

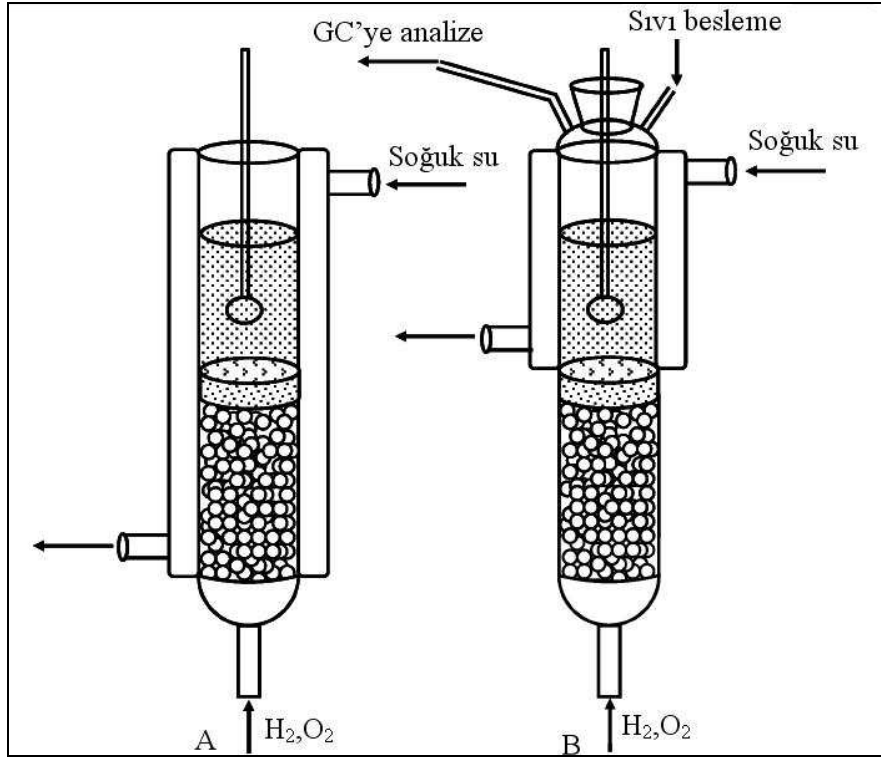
Bu çalışmanın sonucunda en iyi destek maddesi olarak beta zeolitinin uygun olduğu görülmüştür. Ayrıca desteğin gözenek yapısının katalizör performansı üzerinde etkili olduğu sonucuna varılmıştır (Li ve diğ., 2007a).

Yukarıda ayrıntılı olarak anlatıldığı gibi yapılan çalışmalarda en çok palladyum ve altın gibi değerli metaller içeren oksit destekli katalizörler geliştirilmeye çalışılmaktadır. Söz konusu tepkimede maliyeti daha düşük olan katalizörlerin geliştirilmesi ile ilgili çalışmaların ileriki yıllarda ön plana çıkacağı bir gerçektir.

Tang ve diğ. (2005) yaptıkları çalışmada CeO₂'nin etkin katkı maddesi ve destek maddesi olma özelliği ve Ce⁺⁴/Ce⁺³ redoks döngüsüne bağlı olarak oksijen depolayabilme özelliği ile çevresel katalizör olarak dikkatleri üzerine çektiğini belirtmişlerdir. Son yıllarda CeO₂'nin uygulamaları ve özelliklerinin incelenmesi üzerine çalışmaların arttığı yapılan çalışmalarda vurgulanmaktadır. Bu çalışmalarda CeO₂ destekli katalizörlerin oksidasyon tepkimelerindeki etkinliği ve seçiciliği sadece değerli metaller kullanılarak hazırlanan katalizörler ile değil aynı zamanda Cu gibi bazik temelli katalizörler ile de yüksek olabildiği belirtilmektedir (Tang ve diğ., 2005; Luo ve diğ., 1997; Tang ve diğ., 2004). Tang ve diğ. (2005) CuO/CeO₂ katalizörünün, özellikle CO oksidasyonu tepkimesinde, Pt katalizörü ile kıyaslanabilir ölçüde iyi oksidasyon katalizörü olma özellikleri gösterdiğini vurgulamışlardır.

2.4.4. Reaktör seçimi ve tepkime koşulları

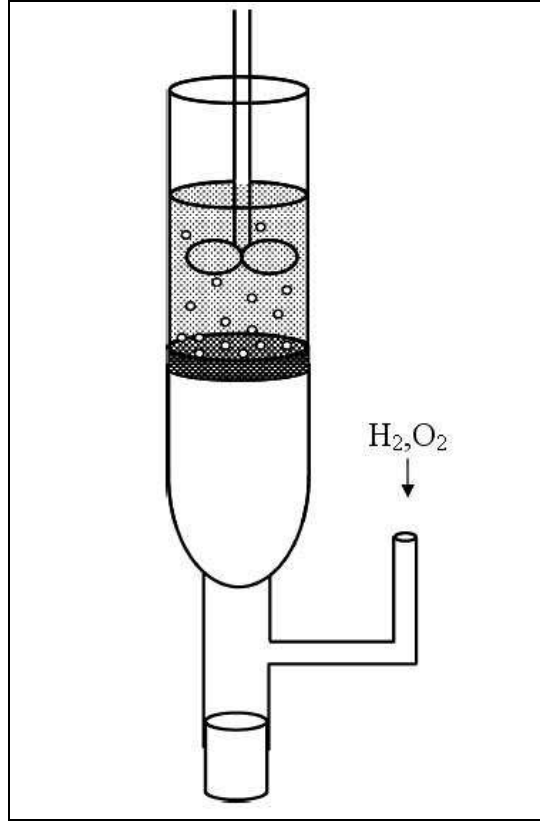
Laboratuvar ölçekli yapılan çalışmalarda genellikle tepkimeler cam reaktörlerde yapılmıştır. H₂ ve O₂ gazlarının sürekli olarak reaktöre verilmesi ile tepkimeler oda sıcaklığında ve atmosferik basınçta gerçekleştirilmiştir. (Gaikward ve diğ., 2002; Park ve Lunsford, 2003; Ishihara ve diğ., 2005). Oluşan H₂O₂ miktarı iyodometrik titrasyon ile ya da UV spektroskopisi kullanılarak tayin edilmiştir (Ishihara ve diğ., 2005). Çalışmaların bazılarında ise otoklav içerisinde yüksek basınçlarda çalışılmıştır (Burch ve Ellis, 2003; Solsona ve diğ., 2006; Li ve diğ., 2007b).



Şekil 2.15: (A) Açık ve (B) kapalı reaktör şemaları (Chinta ve Lunsford, 2004)

Birçok çalışmada ayrıntısı Chinta ve Lunsford'un (2004) yayınladığı makalede detayları ile anlatılan reaktör tipi kullanılmıştır. Şekil 2.15'de A ve B ile gösterilen 2 reaktörün tüm özellikleri aynı olup Reaktör A'nın üst kısmı atmosfere açık, Reaktör B'nin ise çıkıştaki gazın analiz edilebilmesi için kapalıdır. Mekanik karıştırma sağlanan reaktörün iç çapı 60 mm.dir. Sıcaklık kontrolünün sağlanabilmesi için içerisinden etilen glikol ve su karışımının geçirildiği soğutucu ceket mevcuttur. Cam reaktörün alt kısmına ölü hacmi azaltmak amacıyla dolgu maddesi olarak cam boncuklar doldurulmuştur.

Dissayanake ve Lunsford'un (2003) çalışmasında 1 atm basınç ve 25 °C'de Şekil 2.16'daki gibi Pyrex cam reaktör kullanılmıştır. Gazlar reaktörün alt kısmından 20 mL/dk O₂ ve 10 mL/dk H₂ akış hızlarında gönderilmiştir.



Şekil 2.16: Kullanılan reaktörün şeması (Dissayanake ve Lunsford, 2003)

O_2/H_2 karışımı ile sıvı çözelti 10-15 dk etkileştirilmiştir. Katalizörün çözeltiliye hızla eklenmesinden sonra 500 rpm'lik hızlı bir mekanik karıştırma başlatılmıştır. Belirli bir süre sonunda reaktörün üstü evaporasyonu engellemek için parafilm ile örtülmüştür. Belirli zamanlarda örnekler alınıp kolorimetre ile H_2O_2 tayini yapılmıştır. Bu çalışmada H_2 analizi yapılmamıştır (Dissayanake ve Lunsford, 2002; Dissayanake ve Lunsford, 2003).

Melada ve diğ. (2006b)'nin farklı derişimlerde metanol çözeltileri kullandıkları çalışmada tepkimeler diğ. çalışmalar gibi cam reaktörlerde değil karbon kaplı membranlar içerisinde yapılmıştır. Membran hazırlanırken şu iki temel aşama kullanılmıştır. (i) membran yüzeyinin NaOH sulu çözeltisi (0,1 M) içinde tutulması, (ii) asidik $PdCl_4^{-2}$ çözeltilisinden (40 ppm Pd) $Pd(OH)_2$ çöktürülmesi. Başlangıçtaki Pd(II)

çözeltisinin pH'ı 0,7'dir ve çift metalli örnekler de aynı yöntemle hazırlanmıştır. Çift metalli örneklerde uygun Pd/Pt molar oranında $\text{PdCl}_4^{-2} + \text{PtCl}_6^{-2}$ metal tuzu çözeltisidir.

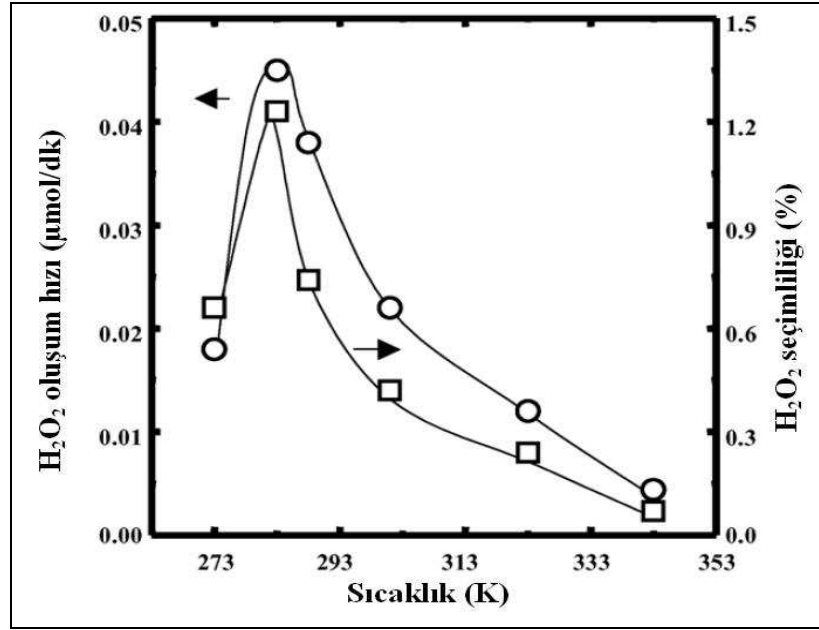
Emdirme sırasında membran dış yüzeyi üzerine $\text{Pd}(\text{OH})_2$ yerleşmesi sağlanmıştır. Metal kaplanması gerçekleştikten sonra membranlar kurutulmuş, H_2 akımı ile oda sıcaklığında indirgenmiş ve saf su ile yıkanarak klor iyonları temizlenmiştir. Pd içeriği ağırlıkça yaklaşık 2,5 civarındadır. Hazırlanan membranların Pd/Pt oranı ya 10 ya da 18'dir.

Tepkimeler 6 ppm Br^- ve 2,8 g/L H_2SO_4 eklenen metanol çözeltileri içinde, oda sıcaklığında ve 3 bar basınç altında yapılmıştır. Oluşan hidrojen peroksit miktarları ile iyodimetrik titrasyon yöntemi ile ölçülmüştür (Melada ve diğ., 2006b).

En iyi sonuçlar en yüksek Pd/Pt oranında elde edilmiştir. Yüksek Pd miktarlarında hem H_2 dönüşmesi hem de H_2O_2 seçimliliği artış göstermiştir. Fakat zamanla hidrojen peroksit seçimliliğinde azalma meydana gelmiştir (Melada ve diğ., 2006b).

Tüm çalışmalarda O_2 ve H_2 gazlarının karışımına katalizörün eklenmesi patlayıcı özellik gösterebileceğinden ekleme yöntemi için belirli bir prosedür geliştirilmiştir. Bu prosedür (a) 15–30 dk boyunca O_2/H_2 gaz karışımı sıvı faz ile etkileştirilir, (b) reaktörden 10 mL çözelti alınıp 40 mg Pd/SiO₂ ile karıştırılır, (c) oluşan sulu çamur reaktöre geri beslenir.

Tepkimenin gerçekleşeceği optimum sıcaklık, basınç gibi tepkime ortamlarının belirlenmesi için 2005 yılında Ishihara ve çalışma arkadaşları Au/SiO₂ katalizörü kullanarak bir seri çalışma gerçekleştirmişlerdir. En uygun tepkime sıcaklığını tayin edebilmek için yapılan deneylerin sonucunda Şekil 2.17 ile gösterilen grafik elde edilmiştir.



Şekil 2.17: 8,2 g_{kat}.saat/mol, pH: 1,3, H₂/O₂:1/6, koşullarında farklı sıcaklıklarda gerçekleşen tepkimelerin H₂O₂ oluşum hızı ve seçimliliğine etkisi (Ishihara ve diğ., 2005)

Yüksek sıcaklık ortamı H₂O₂'nin bozunmasını kolaylaştırmıştır. Çok düşük sıcaklık ortamı ise H₂'nin aktivasyonu için yeterli gelmemiştir. Bu nedenle 273 K'de H₂O₂ oluşum hızı düşüktür. Bu nedenlerle Au/SiO₂ katalizörü ile en yüksek H₂O₂ oluşum hızı ve en uygun tepkime sıcaklığı 283 K civarında gözlemlenmiştir. Bu sıcaklıkta H₂O₂'nin seçimliliği % 1,5 civarındadır.

Sıcaklığın hidrojenin doğrudan oksidasyonu tepkimesi ile hidrojen peroksit üretimi tepkimesine etkisini incelemek için Li ve diğ. (2007b) farklı zeolit destekleri kullanarak hazırladıkları altın temelli katalizörleri farklı tepkime sıcaklıklarında denemiştirlerdir.

Tablo 2.11: Zeolit destekli Au ve Pd temelli katalizörlerde H₂O₂ üretimine sıcaklığın etkisi (Li ve diğ., 2007b)

Katalizör ^a	Tepkime sıcaklığı (°C) ^b	Üretilebilirlik (H ₂ O ₂ molü/saat.kg _{kat})
% 2,5 Au/Y	2	0,81
% 2,5 Au/Y	20	0,75
% 2,5 Au-% 2,5 Pd / Y	2	88,9
% 2,5 Au-% 2,5 Pd / Y	20	35,0
% 2,5 Au-% 2,5 Pd / Y	40	4,2
% 2,5 Pd/Y	2	83,9
% 2,5 Pd/Y	20	38,3
% 2,5 Pd/Y	40	5,8
% 2,5 Au-% 2,5 Pd / HZSM-5	2	52,3
% 2,5 Au-% 2,5 Pd / HZSM-5	20	71,7
% 2,5 Au-% 2,5 Pd / HZSM-5	40	23,7

^aKatalizörler tepkimede kullanılmadan önce 3 saat boyunca 400 °C'de kalsine edilmişlerdir.

^bTepkime koşulları: 5,6g metanol, 2,9g su, 10 mg katalizör , 30 dk tepkime süresi

Sonuçları Tablo 2.11'de görülen çalışmada yüksek tepkime sıcaklıkları da denenmesine rağmen genellikle düşük sıcaklıklarda hidrojen peroksit oluşumunun daha yüksek olduğu anlaşılmıştır. Bu genellemenin aksine denen katalizörler içerisinde sadece % 2,5Au-%2,5 Pd/HZSM-5 katalizörü 20 °C'de en fazla hidrojen peroksit üretimini sağlamıştır (Li ve diğ., 2007b).

Ishihara ve diğ, (2005) alıkonma zamanının H₂O₂ oluşumuna etkisini incelemek amacıyla farklı W/F oranlarında çalışmışlardır. Alıkonma zamanının artırılması ile hidrojen peroksit oluşum hızı artmış fakat seçimliliği düşmüştür. En uygun alıkonma zamanının 4 g_{kat}.saat/mol olduğu sonucuna varılmıştır. Yüksek alıkonma zamanları H₂O₂'nin çabuk bozunmasına, düşük alıkonma zamanları ise H₂ ve O₂'nin temasa geçmesi için sürenin yeterli olmamasına neden olmuştur.

Farklı H₂/(H₂+O₂) oranlarında H₂O₂ oluşum hızı ve H₂O₂ seçimliliği incelenmiştir. H₂ kısmi basıncının artırılması ile H₂O₂ oluşum hızının arttığı görülmektedir. H₂O₂

seçimliliğinin en yüksek değeri $H_2/(H_2+O_2):0,15'$ de gözlenmiştir. Aynı çalışmaya göre H_2 ve O_2 gaz karışımının toplam basıncının artırılması H_2O_2 oluşum hızını arttırmış ve en yüksek H_2O_2 oluşum hızı 0,8 atm toplam basınçta elde edilmiştir (Ishihara ve diğ., 2005).

2.5. Hidrojenin Doğrudan Oksidasyonu için Tepkime Mekanizması ve Kinetik Çalışmalar

2.5.1. Hidrojen ve oksijen adsorpsiyonu

Hidrojenin periyodik tablodaki tüm Grup 8 metalleri ile hazırlanan katalizörler üzerine adsorpsiyonu önceki yıllarda pekçok bilimadamı tarafından çalışılmıştır. Hidrojen adsorpsiyonu oda sıcaklığı civarında bu metallerin tümü (demir hariç) üzerine düzenli olarak ayrı ayrı atomların adsorpsiyonu şeklinde gerçekleşir. Adsorpsiyon, geçiş metalleri üzerindeki boş d-atomik orbitalindeki bir elektronun hidrojen ile kısmi olarak iyonik ve kovalent bağ oluşturması şeklinde meydana gelir. Bu katalizörler üzerinde hidrojenin kimyasal adsorpsiyonu bir metal atomu başına, bir hidrojen atomunun bağlanması şeklinde gerçekleşir. Hidrojen ve metal arasındaki etkileşimin gücü atom başına bu orbitallerin sayısının artması ile arttığı düşünülmektedir. Demir metali (özellikle çok küçük demir kristalleri) üzerinde ise aktif adsorpsiyon meydana gelmektedir. 300 K civarında (± 50 K) hidrojenin kimyasal emilimi Langmuir izotermi ile açıklanabilir fakat adsorpsiyon ısı 10 kkal/mol seviyesine düştüğünde aynı sıcaklıkta hızlı bir desorpsiyon gözlenebilir.

Desteksiz Pt metali üzerine hidrojen adsorpsiyonu çalışıldığında oda sıcaklığında $H_{ad}/Pt_s=1$ adsorpsiyon stokiyometrisine sahip olduğu görülmüştür (H_{ad} , adsorplanan hidrojen atomu; Pt_s , Pt atom yüzeyi). SiO_2 , TiO_2 , moleküler sieve ve karbon gibi destek maddeleri kullanılarak hazırlanan Pt katalizörü ile de çok yakın sonuçlar elde edilmiştir (Vannice, 2005).

Adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi katalizör destek maddesine ve katalizör metal içeriğine bağlıdır. Örneğin desteksiz kobalt katalizörü üzerine hidrojen adsorpsiyonunun aktivasyon enerjisi 5,8 kJ/mol iken ağırlıkça % 3'lik Co/SiO₂ katalizörü için 43 kJ/mol, %10'luk Co/SiO₂ katalizörü için 145 kJ/mol ve % 10'luk Co/Al₂O₃ katalizörü için ise 105 kJ/mol olarak belirlenmiştir (Akın, 1996).

Oksijenin kimyasal emilimi sırasında ortaya çıkan adsorpsiyon ısıları her zaman hidrojene kıyasla daha yüksektir ve 300 K civarında gerçekleşen kimyasal adsorpsiyon tersinmezdir. Oksijen adsorpsiyonu hareketsiz bir tekkatman içermesine rağmen, H₂'den farklı olarak, tüm yüzey metal atomlarına erişmesi mümkün olmamaktadır. Pt gibi değerli metal partikülleri üzerindeki oksijen adsorpsiyonunu açıklayabilmek için adsorpsiyon stokiyometrisine başvurmak gerekmektedir.

Son otuz yıldır yapılan çalışmalarla oksijen adsorpsiyon yüzey stokiyometrisinin denklem 2.14'de görüldüğü şekilde olduğu kanısına varılmıştır. Bu denklemde M_s metal yüzeyini ifade etmektedir.



Cu ve Ag gibi indirgenmiş bazı metaller üzerinde hidrojen adsorpsiyonu dikkate alınacak derecede meydana gelmez ve yüzey doygun hale gelemez iken, oksijen adsorpsiyonu gerçekleşmektedir (Vannice, 2005).

CuO/CeO₂ katalizörü üzerinde hidrojen ve oksijenin adsorpsiyonunu incelemek amacıyla Lee ve Kim (2008) CO oksidasyonu ve hidrojen oksidasyonu tepkimelerini bu katalizör eşliğinde yapmışlardır. Yapılan çalışmada CuO/CeO₂ ile yapılan CO oksidasyonu ve hidrojen oksidasyonu tepkimelerinin birbirinden bağımsız tepkimeler olduğu ortaya çıkmıştır. CO oksidasyonu için gerekli olan etkin yüzey hidrojen oksidasyonu için gerekli olan etkin yüzeyden farklıdır. CO oksidasyon tepkimeleri için CuO/CeO₂ katalizörlerinde CuO ve CeO₂ arayüzeyleri arasında sinerjik bir etkileşme meydana gelmektedir. Tepkime Cu partikülleri ve CeO₂ arayüzeyinde meydana

gelmektedir ve CeO₂ ile etkileşim halinde bulunan küçük Cu partikülleri katalizöre katalitik etkinlik kazandırmaktadır. CeO₂ destek içeriğinde bulunan oksijen Cu partikülleri üzerine adsorplanan CO'ı oksitlemektedir. Hidrojenin oksidasyonu da benzer şekilde ilerler. CO, Cu⁺ arayüzeyine adsorbe olurken hidrojen ise Cu⁰ ve Cu⁺² arayüzeylerine adsorbe olmaktadır. Cu partikülleri üzerine adsorplanan hidrojen CeO₂ tarafından sağlanan oksijen ile oksitlenmektedir (Lee ve Kim, 2008).

2.5.2. Tepkime mekanizması ve kinetiği

Hidrojenin doğrudan oksidasyonu tepkimesi ile hidrojen peroksit üretilmesi sırasında ortaya çıkan en büyük sorun ürün seçimliliğinin kontrol edilmesidir. Seçimliliğin kontrol edilmesi sorunu tepkime mekanizması ve tepkime ara maddeleri ile ilişkilidir. Hidrojenin doğrudan oksidasyonu tepkimesi ile hidrojen peroksit üretimi son yılların önemli çalışma konularından bir tanesi olmasına karşın söz konusu tepkimenin kinetiği ile ilgili çalışmalara son zamanlarda ağırlık verilmeye başlanmıştır (Zhou ve Lee, 2005; Abate ve diğ., 2006; Liu ve Lunsford, 2006; Melada ve diğ., 2006b; Voloshin ve diğ., 2007).

Voloshin ve diğ. (2007) Şekil 2.2'de belirlenen tepkime basamakları doğrultusunda hidrojenin doğrudan oksidasyonu tepkimesi sonucunda oluşan su ve hidrojen peroksidin oluşum hız ifadelerini Denklem 2.15 ve 2.16'da görüldüğü şekilde ifade etmişlerdir:

$$\frac{dc_{H_2O_2}}{dt} = k_1 c_{H_2}^a c_{O_2}^b - k_3 c_{H_2O_2} - k_4 c_{H_2O_2} c_{H_2}^{\delta} \quad (2.15)$$

$$\frac{dc_{H_2O}}{dt} = k_2 c_{H_2}^a c_{O_2}^b + k_3 c_{H_2O_2} + 2k_4 c_{H_2O_2} c_{H_2}^{\delta} \quad (2.16)$$

Voloshin ve diğ. (2007) Tablo 2.12'de belirtilen ilk üç tepkime mekanizmasını önermiştir. Dördüncü mekanizma ise son yıllarda gerçekleştirilen bir diğer çalışma sonucunda önerilmiştir (Zhou ve Lee, 2005). Pd temelli katalizör kullanarak yapılan bu

çalışmalarda tüm mekanizmalar için Langmuir-Hinshelwood hız ifadeleri geliştirilmiş ve Tablo 2.12’de belirtilmiştir.

Tablo 2.12: H₂O₂ üretimi için önerilen mekanizmalar (* katalitik yüzey)

1	$\begin{aligned} \text{H}_2 + 2^* &\rightarrow 2\text{H}^* \\ \text{H}^* + \text{O}_2 &\rightarrow ^*\text{HO}_2 \\ \text{H}^* + ^*\text{HO}_2 &\rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2^* \end{aligned}$	$r = \frac{k_3 K_{\text{H}_2} K_{\text{O}_2} P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}}{(1 + (K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2})^{1/2} + K_{\text{O}_2} (K_{\text{H}_1} P_{\text{H}_2})^{1/2} P_{\text{O}_2})^2}$	Volosjin ve diğ., 2007
2	$\begin{aligned} \text{H}_2 + ^{**} &\rightarrow \text{H}^{**}\text{H} \\ ^*\text{O}_2 &\rightarrow ^*\text{O}_2 \\ ^*\text{O}_2 + \text{H}^{**}\text{H} &\rightarrow \text{H}^{**}\text{HO}_2 + ^* \\ \text{H}^{**}\text{HO}_2 &\rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + ^{**} \end{aligned}$	$r = \frac{k_3 K_{\text{H}_2} K_{\text{O}_2} P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}}{(1 + (K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2})^{1/2} + K_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2})^3}$	
3	$\begin{aligned} \text{H}_2 + ^{**} &\rightarrow \text{H}^{**}\text{H} \\ ^{**}\text{O}_2 &\rightarrow ^{**}\text{O}_2 \\ ^{**}\text{O}_2 + \text{H}^{**}\text{H} &\rightarrow \text{H}^{**}\text{HO}_2 + ^{**} \\ \text{H}^{**}\text{HO}_2 &\rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + ^{**} \end{aligned}$	$r = k_3 K_{\text{H}_2} K_{\text{O}_2} P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2} \left(\frac{1 + (1 + 2K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + 2K_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2})^{1/2}}{K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + K_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2}} \right)^4$	
4	$\begin{aligned} \text{H}_2 + ^* &\rightarrow ^*\text{H}_2 \\ \text{O}_2 + ^* &\rightarrow ^*\text{O}_2 \\ ^*\text{O}_2 + ^*\text{H}_2 &\rightarrow \text{H}^{**}\text{HO}_2 \\ \text{H}^{**}\text{HO}_2 &\rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + ^{**} \end{aligned}$	$r = \frac{k_3 K_{\text{H}_2} K_{\text{O}_2} P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}}{(1 + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + K_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2})^2}$	Zhou ve Lee, 2005

Tepkime süresi boyunca hidrojen peroksit derişiminin artması ve ardından yavaşça azalmasından dolayı tepkime hızının tepken derişiminden bağımsız olduğu ve bu varsayımdan dolayı da Tablo 2.12’de belirtilen tüm mekanizmalar için tepkimelerin katalizör yüzeyinde oluştukları ve adsorpsiyon basamaklarının dengede olduğu kabul edilmektedir.

3. KATALİZÖR KAVRAMI

Katalizörler, gerçekleşmesi termodinamik olarak mümkün olan tepkimelerin moleküler mekanizmasını destekleyip gerçekleşmesini hızlandıran ve bu tepkimelere yön veren kimyasal bileşiklerdir. Katalizörler sadece tepkimenin hızına etki eder, tepkime dengesini değiştirmezler. Termodinamik olarak gerçekleşmesi mümkün olmayan hiçbir tepkime katalizör kullanarak da gerçekleştirilemez. Ticari kimyasal ürün kalitesini ve seçimliliğini arttırmak için katalizör kullanımı ve geliştirilmesi katalizör hakkındaki araştırmaların büyük bölümünü oluşturmaktadır (Fogler, 1992).

Katalizör kullanılarak tepkime hızlarının arttırıldığı prosesler “katalitik prosesler” olarak adlandırılır. “Katalizör” ve “katalitik prosesler” terimleri ilk kez 1835 yılında İsveç’li bilim adamı Jöns Berzelius tarafından kullanılmıştır. Katalitik prosesler kimya endüstrisinde çok önemli rol oynarlar. Katalizörler, modern kimya ve petrol endüstrisini geliştirmek için bir anahtar görevi görmektedir. Kimyasal üretim proseslerinin % 90 kadarı katalitik proseslerdir. Sülfürik asit, amonyak, yenebilir yağlar, aromatik hidrokarbonlar, sikloheksan, asetaldehit, asetik asit, alkoller, sentetik kauçuk ve plastikler katalitik prosesler ile üretilen maddelerin bazılarıdır. Günümüzde ise sürdürülebilir kimya anlayışı çerçevesinde çevreye duyarlı yeni üretim proseslerinin geliştirilmesinde katalizörlerin ve katalitik tepkimelerin önemi daha da artmıştır.

Katalizör olarak mineral asitlerin kullanıldığı sıvı-faz esterifikasyon tepkimeleri, iyodun katalizör olarak kullanıldığı dietileter ve asetaldehit içeren gaz-faz tepkimeleri homojen katalizörlerin kullanıldığı tepkimelere örnektirler. Homojen katalizörler kimya endüstrisinde kullanılan katalitik tepkimelerde % 20’lik bir kullanım oranına sahiptirler (Missen ve diğ., 1999).

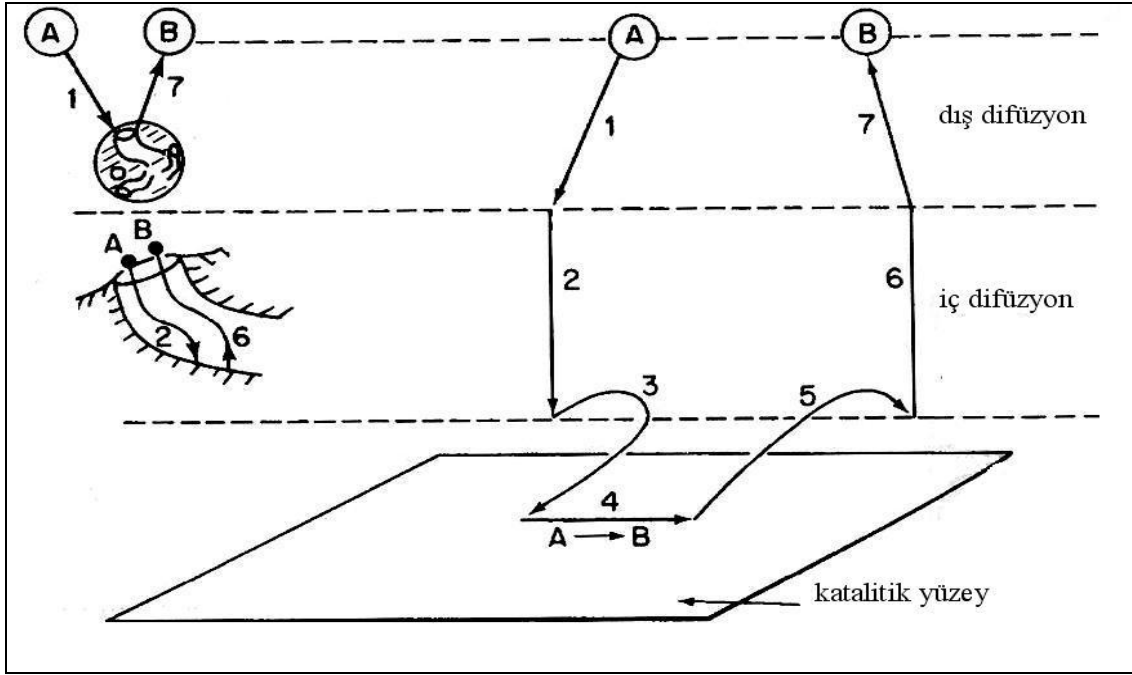
Biyokimyasal ve biyolojik tepkimeler gibi canlı organizmalarda gerçekleşen tepkimeleri katalizleyen biyokatalizörler (enzimler) protein ve aminoasitlerdir. Canlı sistemlerde gerçekleşen hemen her tepkime enzimler denetiminde olur. Katalizörler gibi görev aldıkları tepkime sonucunda değişmeden kalırlar ama katalizörlere kıyasla daha karmaşık ve daha yeteneklidirler. Örneğin enzim katalizörler hidrojen peroksidinin bozunması tepkimesini anorganik katalizörlere kıyasla 10^9 kez daha hızlı gerçekleştirirler (Hagen, 1999).

Sıvı ya da gaz fazda gerçekleştirilen tepkimeleri hızlandıran katı fazdaki katalizörler “heterojen katalizörler” olarak adlandırılırlar. Katılar tarafından katalizlenen pek çok gaz fazı tepkimeleri bu kataliz çeşidine örnek olarak gösterilebilir (Campanati ve diğ., 2003).

Modern kimya ve petrokimya endüstrisinde yeni proseslerin % 90’dan fazlası katalitik mekanizmalara dayanmaktadır. Endüstriyel katalizörlerin çok büyük bir çoğunluğu katı katalizörlerdir. Katı katalizörler genellikle farklı derişimlerde iki ya da daha fazla bileşene sahip, gözenekli, belirli bir yüzey alana sahip olan ve tepkime sonucunda ürüne en uygun dönüşme, verimlilik ve seçimlilik elde edilmesi için bu özelliklerin kontrol edilmesi gereken katalizörlerdir.

Çoğunlukla kullanılan iki fazlı heterojen katalizörler, destek maddesi üzerinde aktif fazın yerleşmesinden meydana gelmektedir. Katalizör hazırlama aşamasında en çok kullanılan destek maddeleri ise oksitli yapıda olanlardır. Destek maddesinin katalitik tepkimelerde üslendiği roller şu şekilde özetlenebilir: (i) desteklenen aktif fazın yüksek dağılım göstermesini sağlar. (ii) destek maddesinin şekli, özellikle çok düşük gözenek çapları tepkenlerin katalizöre ve ürünlerin katalizörden difüzyonuna neden olur. (iii) birçok endüstride üretimde kullanılan katalizörlerin destek maddeleri 250°C ’den yüksek sıcaklıklarda ve hatta 750°C ’ye kadar çıkabilen sıcaklıklarda kullanıldığından dolayı seçilen destek maddeleri sıcaklığa dayanıklı olmalıdır. (Al_2O_3 , Si–Al karma oksitler...) (iv) destek maddesinin belirlenen tepkimede kullanılacak olan katalizörün etkinliğini arttırmalıdır (Delmon, 2007).

Heterojen katalizör kullanılan tepkimelerde katalizör yüzeyinde tepkenlerin ve ürünlerin kimyasal adsorpsiyonu en belirleyici ve en önemli aşamadır. Gözenekli katalizör üzerinde gerçekleşen katalitik gaz tepkimelerinin ana basamakları Şekil 3.1'de gösterildiği gibidir.



Şekil 3.1: Katalitik tepkimeler sırasında gerçekleşen basamaklar (Fogler, 1992)

1. Tepkenlerin katalizör dış yüzeyine difüzyonu.
2. Tepkenlerin katalizör gözeneklerinin dış yüzey kısmından iç yüzey kısmına difüzyonu.
3. Tepkenlerden birinin katalizör yüzeyine adsorpsiyonu.
4. Katalizör yüzeyinde tepkimenin gerçekleşmesi.
5. Ürünlerin katalizör yüzeyinden desorpsiyonu.
6. Ürünlerin katalizör gözeneklerinin iç yüzey kısmından dış yüzey kısmına desorpsiyonu.
7. Ürünlerin katalizör dış yüzeyinden difüzyonu (Fogler, 1992).

Katalizör seçimini belirleyen en önemli etken katalizörün etkinliğidir. “Etkinlik” reaktör içindeki sıcaklık ve derişim koşullarında tepkime ya da tepkimelerin ne kadar hızlı ilerlediğini gösteren bir değişkendir. Bir katalizörün kullanılabilir olması için aynı zamanda etkin olması da gerekmektedir.

Üretilen ürünler arasından istenen ürünün elde edilebilmesi için en önemli etken ise seçimliliktir. “Seçimlilik” bir tepkimede başlangıç maddesinin istenen ürüne dönüşme yüzdesi olarak ifade edilir. Endüstriyel uygulamalarda seçimlilik ile dönüşme arasında büyük bir ilişki vardır. Düşük seçimlilik, tepkimeye giren maddelerin boş yere harcanmasına neden olur. Katalizör etkinliğinin ve seçimliliğinin sürekli olması açısından ise katalizörün “kararlılık”ı önemli bir etkindir.

Katalizörün kullanımı sırasında çeşitli nedenlerle etkinliğinde ve seçimliliğinde meydana gelen kayıplar katalizörün ömrünü belirler. Etkinlik kayıpları hem aşırı ısınma sonucu yüzey alandaki kayıplarla beraber sinterleşmenin meydana gelmesi hem de etkin yüzeyleri nötralleştirmek amacıyla zehir etkisi gösteren maddelerin eklenmesi sonucu oluşur. Seçimlilik kayıpları ise katalizörün işlemlerden etkilenmesi sonucu yani tepkimeye giren maddelerin istenmeyen ürüne dönüşmesi sonucu oluşur. Tüm bu kayıplar katalizör kararlılığını etkiler (Mouljin ve diğ., 2001).

Uzun yıllardır kimyasal prosesler için etkin, seçici ve kararlı katalizör hazırlanması ve geliştirilmesi bilim adamlarının en önemli çalışma konularından birini oluşturmaktadır.

3.1. Katalizör Hazırlama

Katalizör hazırlama yöntemlerinin ve koşullarının katalizörün fiziksel ve kimyasal özelliklerine ve dolayısıyla etkinlik ve seçimliliklerine büyük etkisi bulunmaktadır. Bir katalizör hazırlanırken takip edilen basamaklar şu şekilde sıralanabilir:

1. Uygun metal tuzlarının çeşitli yöntemler kullanılarak destek üzerine dağılımının sağlanması,
2. Kurutma ve kalsinasyon,
3. İndirgeme yardımıyla metal tuzlarının etkin metalik faza geçişi.

Katalizörlerin hazırlanmasında en sık kullanılan yöntemler emdirme, çöktürme / birlikte çöktürme yöntemleridir. Bu yöntemler ile hazırlanan katalizörler arasındaki en belirgin fark, emdirme ile hazırlanan katalizörlerde etkin metal ile destek maddesinin iki ayrı faz oluşturması, çöktürme ile hazırlanan katalizörlerde ise oluşan katının bütünüyle iç içe bir yapıya sahip olmasıdır. Emdirme yöntemi diğer yöntemlere kıyasla katalizör hazırlamada en kolay yöntemdir fakat özellikle yüksek metal içeriğine sahip katalizörlerde yüksek homojenlik isteniyorsa, çöktürme daha iyi bir yöntemdir (Satterfield, 1991).

3.1.1. Emdirme yöntemi

Katalizör hazırlama yöntemleri arasında en yaygın olarak kullanılan ve basit olan yöntemdir. Özellikle etken madde pahalı olduğu durumlarda ve katalizör için önceden belirlenmiş bir gözenek yapısı istendiğinde bu yöntem kullanılır. Emdirme yönteminin temelinde genellikle gözenekli olan desteğin, metal içerikli çözelti ile teması vardır. Bu temasın ardından karışım bir süre bekletilir. Daha sonra ise kurutma, şekil verme ve kalsinasyon işlemleri uygulanır.

Kullanılan çözelti miktarlarına bağlı olarak emdirme yöntemi ‘kuruluğa kadar emdirme’ ve ‘ıslak emdirme’ olmak üzere iki çeşittir. Kuruluğa kadar emdirme yönteminde metal bileşenin istenilen miktarını içeren bir çözelti gözenek hacmini doldurmak amacıyla tablet şeklindeki desteğe eklenir. Bu yöntem kolaylık, düşük maliyet, kontrol edilebilirlik ve tekrar elde edilebilir metal içerik yönünden avantajlıdır.

Islak emdirme yönteminde ise destek maddesi ya bir çözelti ile muamele edilerek ya da kuru olarak kullanılır. Etken bileşenin istenen özelliklerini elde edebilmek için destek

maddeleri metal bileşenin çözeltilisine daldırılır. Bulamaç daha önceden belirlenen bir zaman süresince karıştırılır ve süzülür. Daha sonra kurutma, şekil verme, kalsinasyon ve gerekirse indirgeme işlemlerine maruz bırakılır. Kuruluğa kadar emdirme yöntemi genellikle metal içeriği kontrol edilebilir katalizörler ve düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip destekler istendiği zaman kullanılır. Islak emdirme yöntemi ise metal tuzlarının destek ile tam bir etkileşim içinde olması istendiği durumda kullanılır.

Gerek kuruluğa kadar emdirme yöntemi gerekse ıslak emdirme yöntemi, çöktürme yöntemine göre daha az işlem gerektirir (yıkama ve süzme işlemlerine gerek duyulmadığı için) ve daha az ekipmanla yapılır (Campanati ve diğ., 2003).

3.1.2. Çöktürme yöntemi

Çöktürme, basit olarak adından da anlaşılacağı gibi sıvı bir çözeltiden katı elde etme yöntemidir. Endüstride en çok oksit temelli katalizörlerin üretiminde kullanılan bir yöntemdir. Çökelmeye neden olan maddelerin çözeltileri ile metal veya bileşik çözeltilerinin karıştırılması sonucunda hidroksit ve/veya karbonatları şeklinde çöktürülmesi esasına dayanır. Metallerin nitrat tuzları ucuz olmaları, elde edilebilir olmaları ve en önemlisi suda çözünürlük özelliklerinin yüksek olması nedeniyle çok tercih edilirler. Katalizör için zehir özelliği taşıyan bir kalıntı bırakmaması nedeni ile en çok tercih edilen çöktürücü madde alkali amonyum hidroksittir.

Karıştırma hızı, çöktürme sıcaklığı, çökelticilerin eklenme şekli ve eklenme hızı, çözeltilerin iyonik derişimleri, çöktürme pH'ı ve işlem zamanı çökeltme sonucunu etkileyen maddelerdir (Campanati ve diğ., 2003). Çöktürme yöntemi iki aşamadan oluşur. (i) çözeltiden etkin maddenin çökeltmesi, (ii) destek maddesi ile etkileşim. Destek maddesinin dış yüzeyindeki topaklanmayı engellemek için alkali çözeltilerinin yavaş olarak eklenmesi ve iyi bir karıştırma sağlanmalıdır (Campanati, 2003).

Çöktürme işlemlerinin ardından süzme ve yıkama işlemi gerçekleşir. Yıkama aşamasında üç temel olay meydana gelmektedir. (i) gözeneklerin ve iç partikül

yüzeylerinin içine ara sıvının yerleşmesi, (ii) çökelme sonunda katı üzerindeki ya da katı içindeki iyonların ya da adsorplanmış moleküllerin seyreltilmesi yoluyla desorpsiyon, (iii) istenmeyen iyonların kalsinasyon ile ayrılacak diğer iyonlara değişimi. (Le Page, 1987).

Birlikte çöktürme yöntemi ise katalizör etkin maddelerini içeren sulu çözeltilerden istenen maddenin uygun tepkime pH'ında çöktürülmesi yöntemidir. Bu katalizör hazırlama yöntemi özellikle yüksek metal içeriğine sahip katalizörlerde kararlılık, ürünün homojenliği ve nano büyüklükte metal kristallerin elde edilmesi yönünden emdirme yöntemine kıyasla daha fazla tercih edilmektedir (Pinna, 1998).

3.1.3. Diğer yöntemler

Belirtilen katalizör hazırlama yöntemlerinin haricinde literatürde pek çok katalizör hazırlama yöntemleri vardır. Bu yöntemler de katalizörün nasıl hazırlanabileceği ve kullanılabilirliği hakkında bilgi vermesine rağmen çok az kullanılmaktadırlar. Islak karıştırma, ısı füzon, iyon değişimi, değişik kimyasal tepkimeler, katı-sıvı özütleme ve buharlaştırma yöntemleri diğer katalizör hazırlama yöntemlerine birer örnektir. Islak karıştırma yönteminde bileşenler ya tek başına hidrojel veya kristal sulu çökeltiler ya da kuru maddeler olabileceği gibi her ikisini de içerebilir. Amonyak sentezi için kullanılan destekli demir katalizörü ısı füzon yöntemiyle hazırlanır. Katı-sıvı özütleme prosesi kullanılarak hazırlanan katalizörler içinde en çok bilinen örnek ise hidrojenasyon tepkimeleri için yüksek etkinliğe sahip olması ile bilinen Raney Nikel katalizörüdür. Katalizör kostik çözeltisi kullanarak nikel-alüminyum alaşımından alüminyumun ekstrakte edilerek geride gözenekli yapıdaki nikel katalizörü bırakması ile oluşur (Satterfield, 1991).

Günümüzde özellikle otomobillerdeki katalitik dönüştürücüler için en fazla kullanılan katalizör hazırlama yöntemi ise kaplama “washcoating” yöntemidir. Tek parça halindeki (monolith) destek maddesi bu katalizörlerin bir bileşenidir. Bu katalizör genellikle bal peteği şeklinde geometrik alana sahip olan destek maddesinin dış yüzeyinin etkin madde

ile kaplanması ile hazırlanmaktadır. Katalizörde yüksek toplam yüzey alanı elde etmek için öncelikle bal peteği şeklindeki destek maddesi sinterleşmenin önlenmesi için farklı katkı maddeleri ile kaplanmaktadır. Daha sonra katkı maddesi ile kaplanan destek maddesi katalizör etkin maddesinin sulu çözeltisi içerisine batırılmaktadır (Bowker, 1998).

Katalizör hazırlama işleminden sonra uygulanan kurutma işleminin amacı ise metal tuzu çözeltinin uzaklaştırılmasıdır. Eğer metal tuzu ile destek arasındaki etkileşim zayıf ise metal tuzunun yeniden dağılımı gerçekleşebilir. Kurutma işlemi hızının katalizör peletindeki metal bileşen dağılımı üzerine çok büyük etkisi vardır.

Kalsinasyon işlemi sırasında ise gözenek boyut dağılımında değişiklik, etkin faz oluşumu, mekanik özelliklerin dengelenmesi, kimyasal olarak su ve karbondioksit bağlarının kopması gibi olaylar gerçekleşir.

Destekli metal katalizörün son etkinlik kazandığı basamak metal tuzlarının ya da oksitlerinin hidrojen ve bazen de karbon monoksit ile metalik hale indirgenmesidir. Faz değişimi, katalitik bileşimin sinterleşmesi ve metal ile destek arasındaki etkileşim indirgeme sıcaklığına bağlı olarak gerçekleşir (Akın, 1996).

3.2. Katalizör Özelliklerinin Belirlenmesi

Kimyasal prosesler için katalizör geliştirilmesi konusunda katalizörün performansı ile katalizörün yapısı ve elektronik özellikleri arasında bir bağlantı kurulması açısından katalizör özelliklerinin belirlenmesi çok büyük önem taşımaktadır.

Katalizör yüzeylerin katalitik özellikleri, katalizörün bileşimine ve atomik yapısına göre değişiklikler gösterir. Heterojen katalizörlerin karakteristik özellikleri katalizör içeriğindeki bileşenlerin miktarına (aktif merkez, destek maddesi, fiziksel ve/veya kimyasal etkin maddeler), katalizörün şekil, boyut, gözenek hacmi, gözenek dağılımı ve yüzey alanına bağlıdır (Niemantsverdriet, 2000).

Katalizör hazırlama işleminden sonra ya da katalizör tepkimedeyer alıp etkinliğini kaybettikten sonra özelliklerinin belirlenmesi çok önemlidir. Katalizör hazırlandıktan sonra yapılan özellik belirleme işlemleri kalite kontrol amaçlıdır. Kullanılmış katalizör üzerinde gerçekleştirilen özellik belirleme işlemlerinin amacı ise katalizör performansı ile elektronik özellikleri ve yapısı arasında bir ilişki kurmaktır.

Katalizör etkinliği, seçimliliği ve kararlılığı ile fiziksel ve kimyasal yapısı arasında bir ilişki kurulması gerekmektedir. Günümüzde endüstriyel katalizörlerin üretimi ve kullanımı açısından gözenek hacmi, gözenek dağılımı ve BET yüzey alanı gibi fiziksel özelliklerin belirlenmesi ve denetlenmesi gerekmektedir. Buna karşılık katalizörlerin kimyasal özelliklerinin belirlenmesi ve mikro yapısı hakkında bilgi sahibi olmak için yapılan testler endüstriyel üretim alanından bağımsız ve laboratuvar ortamında araştırma ve geliştirme sürecinde önem taşımaktadır.

3.2.1. Fiziksel özelliklerin belirlenmesi

Çoğu heterojen katalizörler gözenekli katılardır. “Katalizör yapısı” terimi genellikle katalizör partiküllerinin gözenek yapısını ve gözenek boyut dağılımını ifade etmektedir. Gazların fiziksel adsorpsiyonu ve civa ile gözeneklilik ölçüm yöntemi, toplam yüzey alanını ve gözenek yapısının belirlenmesi için kullanılan en yaygın yöntemlerdir (Haber, 1991). Katalizörün gözenek yapısı, katalizörün hazırlanma aşamasındaki şu farklılıklara göre değişiklik gösterir:

- i- metal tuzu çözeltisi içerisinde çökelen partiküllerin topaklanması ve gözenekli yapı oluşturması
- ii- hidrotermal kristalizasyona bağlı olarak mikro gözenekli bileşiklerin meydana gelmesi
- iii- ısı işlemler sırasında uzaklaşan uçucu bileşiklerin yerinde meydana gelen boşluklar
- iv- bazı bileşiklerin bozunması
- v- farklı şekil verme prosedürleri

Katalizör hazırlama aşamasında yukarıda belirtilen uygulamalardaki farklılıklar hazırlanan katalizörlerin farklı gözenek yapılarında olmalarına neden olur. Katalizör özelliklerinin belirlenmesi için kullanılacak olan yöntem, katalizörlerin gözenek çeşidine ve hakkında bilgi sahibi olunması istenen özelliklere bağlı olarak farklılıklar gösterir (Leofanti ve diğ., 1998).

Orta (gözenek çapı 1-25 nm) ve makro (gözenek çapı > 25 nm) boyuttaki gözeneklere sahip katalizörlerin gözenek boyut dağılımı belirli bir basınç altında katalizör gözenekleri içerisine yerleşen civanın hacminin ölçülmesi ile belirlenir. Eşitlik 3.1 kullanılarak gerekli hesaplamalar yapılır.

$$p = \frac{2 \cdot \pi \cdot \sigma \cdot \cos \alpha}{r_p} \quad (3.1)$$

3.1 numaralı eşitlikte p basınç, σ civanın yüzey gerilimi, α civa / katı birleşme açısı ve r_p silindirik haldeki gözeneklerin yarıçapı ifadeleridir. Gözenekler tam olarak silindirik şekilde olmadıklarında elektron mikroskobu kullanılarak gözeneklerin tam olarak geometrik şekilleri belirlenip gerçek değerden sapma hesaplanabilir. Civa ile gözeneklilik ölçümü genellikle difüzyon basamağının etkin olduğu, farklı şekillerdeki endüstriyel katalizörlerin özelliklerinin belirlenmesinde kullanılır.

Mikro boyuttaki gözeneklere sahip olan katalizörlerin (gözenek çapı < 1 nm) gözenek hacmi, gözenek boyutu ve gözenek boyut dağılımı ise düşük basınçlarda (p/p_0 =basınç/yoğuşma basıncı) gaz adsorpsiyon ölçüm yöntemleri kullanılarak yapılır. Yoğuşmanın meydana geldiği gözeneklerin çapı ile basınç terimlerine bağlı olan ve Eşitlik 3.2 ile gösterilen Kelvin denklemi ile gerekli hesaplamalar yapılır.

$$\ln(p/p_0) = 2\sigma \cos \theta / r_p \quad (3.2)$$

Kelvin denkleminde σ adsorbe olan bileşenin yüzey gerilimi, θ adsorbe olan bileşik ile katı arasında etkileşim açısı, r_p ise Kelvin gözenek çapıdır (Hagen, 1999).

Katalizörün ve destek maddesinin toplam yüzey alanının (m^2/g) belirlenmesi için kullanılan en yaygın yöntem BET yöntemidir. Toplam yüzey alanının belirlenmesi, kullanılan gazın (genellikle azot) yoğuşma sıcaklığında katalizör yüzeyine adsorplanan gazın miktarının ölçülmesi temeline dayanır. Katalizörün gözenek yapısı ve yüzey alanı hakkında bilgi sahibi olmak için Brunauer, Emmett ve Teller, katı üzerinde fiziksel olarak adsorplanan gaz hacmi ile adsorplayıcı maddenin toplam yüzey alanı (TYA) arasında matematiksel modeller geliştirmişlerdir. Düşük basınçlarda tek tabakalı adsorpsiyon gerçekleştiğinde söz konusu olan Langmuir eşitliği denklem 3.3'de gösterildiği şekildedir.

$$\frac{V}{V_M} = \left[\frac{K(p/p_0)}{1 + K(p/p_0)} \right] \quad (3.3)$$

3.3 numaralı denklemde V_M katalizör yüzeyinin kaplanması için gerekli olan tek tabaka hacmi, K sabittir. p/p_0 oranının 0,1'den büyük ve 0,3'den küçük olduğu durumlarda çoklu tabaka adsorpsiyonu meydana gelmektedir. Çoklu tabaka adsorpsiyonun gerçekleştiği durumlar için Brunauer, Emmett ve Teller benzer bir eşitlik geliştirmişlerdir.

$$\frac{V}{V_M} = \frac{cp}{[p_0 - p] \times [1 + (c-1)p/p_0]} \quad (3.4)$$

3.4 numaralı eşitlikte c , 100 sabit değerinin üzerinde olan ve bileşiklerin adsorpsiyon ve yoğuşma ısısına da bağlı olan bir değerdir. p/p_0 oranının 0,3'den büyük olduğu durumlar için ise Eşitlik 3.5 geliştirilmiştir.

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_M c} + \frac{(c-1)}{V_M c} (p - p_0) \quad (3.5)$$

Heterojen katalizörlerin kullanıldığı katalitik tepkimelerde katalizörün kısmi (etkin) yüzey alanı en önemli parametrelerden birisi olsa da katalizör etkinliği ile fiziksel yapısı arasında doğrudan bir ilişki olmadığı unutulmamalıdır. Kimyasal adsorpsiyon yöntemleri kullanılmadan böyle tahminlerin yapılması mümkün değildir.

Kimyasal adsorpsiyon sırasında H₂, O₂, CO, NO ve N₂O ayırıcı gazları kullanılarak oda sıcaklığı ve daha yüksek sıcaklıklarda gazların kimyasal adsorpsiyonu ile katalitik olarak aktif yüzey atomları belirlenebilir. Gaz seçimi metalin cinsine göre değişmektedir. Destekli katalizör üzerine adsorbe olan madde miktarının yardımıyla aktif bileşenin dağılımı gözlenir.

Katalizörün birim miktarı başına aktif metal atomları sayısı, dağılım derecesi olarak adlandırılır. Ölçülen yüzey atomları sayısı ile aktif merkez sayıları arasında doğrudan bir ilişki kurulması mümkündür (Hagen, 1999).

Elektron mikroskobu destekli ve desteksiz katalizörlerde metal partiküllerin şekli ve boyut dağılımı özelliklerinin belirlenmesine yardımcı olur. Aynı zamanda elektron mikroskobu kullanılarak katalizör partiküllerin bileşimi ve içyapısı hakkında fikir sahibi olunabilmektedir.

Mikroskopik yöntemler ile fiziksel özelliklerin tayin edilmesi için kullanılan Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) katalizör üzerine gönderilen elektronlar iki farklı görüntü üretirler. Katalizör atomlarının uyarılmasıyla ortaya çıkan ikincil elektronlar ile numune yüzeyini şekilsel farklılıklara göre, numuneden sert zeminle etkileşim sonucu seken elektronlar ile de kimyasal farklılığa göre incelemek mümkündür. Yalıtkan numuneleri incelemek için karbon veya altın bir film numune yüzeyine kaplanarak iletkenlik sağlanır. Ayrıca biyolojik numunelerin incelenmesi için “Düşük Vakumlu SEM” veya “Çevresel SEM” olarak anılan düşük vakumlu mikroskoplar da mevcuttur.

Geçirimli Elektron Mikroskobunda (TEM) ise taramalı elektron mikroskobuna kıyasla çok daha yüksek enerjili elektronlar kullanılır ve bu elektronların folyo haline getirilmiş

numuneyi delip geçmesi sağlanır. Numune içinden geçen elektronların kırınımıyla numunenin kristal yapısı da belirlenebilir. Aşırı yüksek çözünürlüklü türdeki geçirimli elektron mikroskopları ile katalizörlerin atomik yapısı da görüntülenebilir (Niemantsverdriet, 2000).

Ayrıca katalizörlerin fiziksel özelliklerinin belirlenmesi için Auger spektroskopisi, Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi ve Raman Spektroskopisi gibi çeşitli spektroskopik yöntemler kullanılmaktadır.

3.2.2. Kimyasal özelliklerin belirlenmesi

Katalizör içeriğinde bulunan elementlerin dağılımının, fazların ve yüzey bileşiminin incelenmesi konuları katalizör özelliklerinin belirlenmesi amacıyla önemlidir. Katalizörün bu özellikleri genellikle geliştirilmiş spektroskopik ve mikroskopik yöntemler kullanılarak belirlenebilir.

X-Işını Kırınım yöntemi katalizörün kimyasal yapısını belirlemek amacı ile çok sık kullanılan yöntemlerden biridir. Işık kırınımından yararlanarak metal partikül boyutu incelenebilir. Kristal yapıdaki maddelerin yapısı hakkında bilgi sahibi olmak istendiği zaman kullanılır. X-Işın kırınım yöntemi aynı zamanda çift ya da daha çok metalli katalizörlerde metal alaşım özellikleri hakkında bilgi sahibi olunmasına yardımcı olur.

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) eser miktardaki metallerin (ppm, ppb düzeyde) nicel analizi için kullanılmaktadır. Atomik absorpsiyon spektroskopisi, gaz halindeki ve temel enerji düzeyinde bulunan atomların UV ve görünür bölgedeki ışığı absorblaması ilkesine dayanır. Işıma şiddetindeki azalma ortamda absorpsiyon yapan elementin derişimi ile doğru orantılıdır.

Uyarılmış enerji düzeyindeki atom sayısının (N_i), temel enerji düzeyindeki atom sayısına (N_0) oranı denklem 3.6'daki gibi Boltzman eşitliği ile verilir.

$$\frac{N_i}{N_0} = \frac{P_i}{P_0} e^{-E_i/kT} \quad (3.6)$$

Boltzman eşitliğinde P_i uyarılmış enerji düzeyinin istatistiksel ağırlıkları, P_0 temel enerji düzeyinin istatistiksel ağırlıkları, k Boltzman sabiti, E_i uyarılma enerjisi, T mutlak sıcaklıktır.

Katalizördeki kimyasal elementlerin (özelikle çok düşük ppb seviyesinde) belirlenmesinde kullanılan bir diğer hassas yöntem de İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP) yöntemidir. Atomik ışımayla ICP tekniğinde iki çeşit analiz yöntemi bulunmaktadır. Genellikle bir güç kaynağı sayesinde yaratılan plazma içine sprey halde beslenen çözeltinin iyonizasyonu ve iyonizasyon sonrası açığa çıkan ışımının dalga boyuna göre kalitatif ve kantitatif analizi yapılan yöntem ICP-OES olarak bilinir. İyonizasyon sonrası açığa çıkan atomik ışımaya yerine iyonları kütlelerine göre ayıran diğer bir sistem ise ICP-MS olarak bilinir (Niemantsverdriet, 2000).

Tüm bu katalizör karakterizasyon yöntemlerinin dışında Fourier Transformasyon Kızıl Ötesi Spektroskopisi (FTIR), Mossbauer spektroskopisi gibi yöntemler de kullanılmaktadır. FTIR destekli metaller için dağılım, metal-destek ilişkisi, metal-metal ilişkisi hakkında bilgi verir. Mossbauer spektroskopisi ise katalizör oksidasyon durumundaki değişiklikler, koordinasyon sayısı, ligand tipi ve komşu çekirdek yapıları hakkında bilgi sahibi olunmasına yardımcı olur.

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1. Kullanılan Kimyasallar

Çalışmada kullanılan tüm kimyasallar yüksek saflıktadır. Tüm gazlar Birleşik Oksijen Sanayi (BOS) İstanbul; Türkiye’den tedarik edilmiştir. Kullanılan gazların ve kimyasalların özellikleri ve kullanıldıkları alanlar Tablo 4.1-4.3’de gösterilmiştir.

Tablo 4.1: Katalizör hazırlama aşamasında kullanılan kimyasallar ve uygulama alanları

Kimyasal	Formülü	Marka ve kat. numarası	Özelliği	Uygulaması
Au tuzu	$\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Merck 1.01582	% 99,5	katalizör metal tuzu
Pt tuzu	$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$	Aldrich 278726	% 37,5 Pt	katalizör metal tuzu
Pd tuzu	% 40 Pd	Merck 8.14573	% 40 Pd	katalizör metal tuzu
Cu nitrat	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Merck 1.022752	\geq % 99	katalizör metal tuzu
Co nitrat	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck 1.02534	\geq % 97	katalizör metal tuzu
Ce nitrat	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck 1.02274	\geq % 98,5	katal. destek tuzu
Al nitrat	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Merck 1.01086	\geq % 95	katal. destek tuzu
Silika	SiO_2	Merck 1.07734	480-540 m^2/g	destek maddesi
Sodyum hidroksit	NaOH	Merck 6498	\geq % 99	çöktürücü madde
Nitrik asit	HNO_3	Merck 1.00443	\geq % 65	pH dengeleyici
Zeolit 1	ZSM-5	AkzoNobelEZ332	Si/Al:30	destek maddesi
Zeolit 2	H-MFI-50	Süd Chemie	Si/Al:50	destek maddesi
Zeolit 3	H-MFI-90	Süd Chemie	Si/Al:90	destek maddesi

Tablo 4.2: Tepkime sıvı faz hazırlama ve ürün analizi aşamalarında kullanılan kimyasallar

Kimyasal	Formülü	Marka ve kat. numarası	Özelliği	Uygulaması
Etanol	C ₂ H ₅ OH	Merck 1.00986	≥ 99,9	çözücü ortam
Sülfürik asit	H ₂ SO ₄	Merck 1.00713	0.25 N	çözücü ortamda asit
Hidroklorik asit	HCl	Merck 1.00314	0.25 N	çözücü ortamda asit
Fosforik asit	H ₃ PO ₄	Merck 1.00565	0.25 N	çözücü ortamda asit
Akrilik asit	C ₃ H ₄ O ₂	Merck 8.00181	0.25 N	çözücü ortamda asit
Asetik asit	C ₂ H ₄ O ₂	Akkim	0.25 N	çözücü ortamda asit
Benzoik asit	C ₇ H ₆ O ₂	Akkim	0.25 N	çözücü ortamda asit
Fenol	C ₆ H ₅ OH	Akkim	0.25 N	çözücü ortamda asit
Borik asit	H ₃ BO ₃	Merck 1.00165	0.25 N	çözücü ortamda asit
Bromik asit	HBr	Merck 1.00304	0.25 N	çözücü ortamda asit
Perklorik asit	HClO ₄	Merck 1.00518	0.25 N	çözücü ortamda asit
Florik asit	HF	Merck 1.00337	0.25 N	çözücü ortamda asit
Nitrik asit	HNO ₃	Merck 1.00443	0.25 N	çözücü ortamda asit
Okzalik asit	C ₂ H ₂ O ₄	Akkim	0.25 N	çözücü ortamda asit
Sitrik asit	C ₆ H ₈ O ₇	Merck 8.18707	0.25 N	çözücü ortamda asit
Sodyum bromür	NaBr	Merck 1.06360	0,1 M	çöz. ortamda halojenür
Potasyum bromür	KBr	Merck 1.04905	0,1 M	çöz. ortamda halojenür
Amonyum bromür	NH ₄ Br	Merck 1.01125	0,1 M	çöz. ortamda halojenür
Sodyum iyodür	NaI	Merck 1.06523	0,1 M	çöz. ortamda halojenür
Potasyum iyodür	KI	Riedel-deHaen03124	0,1 M	çöz. ortamda halojenür
Amonyum iyodür	NH ₄ I	Merck 1.01173	0,1 M	çöz. ortamda halojenür
Sodyum klorür	NaCl	Merck 1.06404	0,1 M	çöz. ortamda halojenür
Potasyum klorür	KCl	Merck 1.04936	0,1 M	çöz. ortamda halojenür
Amonyum klorür	NH ₄ Cl	Merck 1.01145	0,1 M	çöz. ortamda halojenür
Pot. permanganat	KMnO ₄	Riedel-deHaen13206	0,1 N	H ₂ O ₂ tayini
Sodyum okzalat	C ₂ Na ₂ O ₄	Merck 1.06557	≥ 99.8 %	KMnO ₄ ayarlanması

Tablo 4.3: Tepkimeler ve analizler sırasında kullanılan gazlar

Gazlar	Formülü	Marka	Özelliği	Uygulaması
Hidrojen	H ₂	BOS	%99,998	reaktant, indirgeme gazı
Oksijen	O ₂	BOS	%99,998	reaktant
Azot	N ₂	BOS	%99,998	inert gaz, BET
Argon	Ar	BOS	%99,998	taşıyıcı gaz
Helyum	He	BOS	%99,998	inert gaz, BET

4.2. Deneysel Sistem

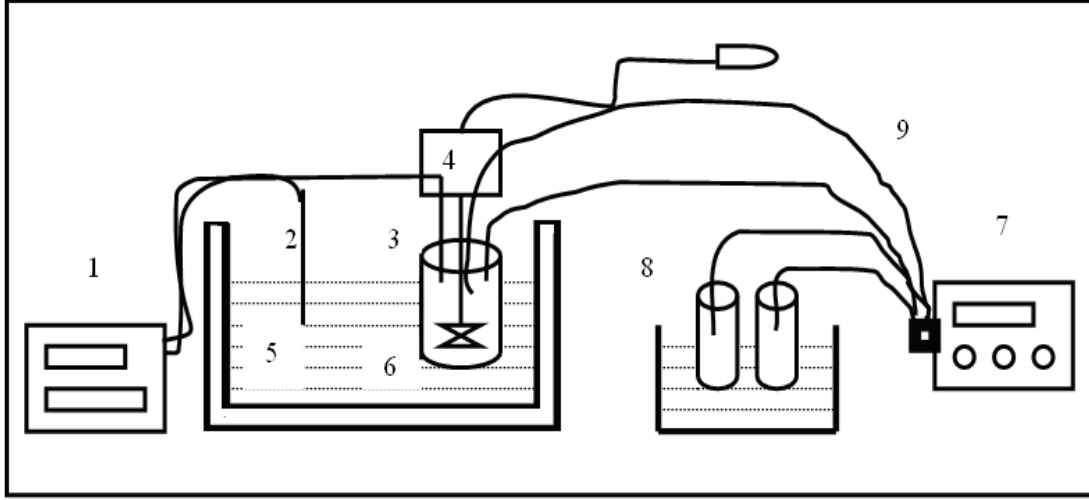
Yapılan çalışmada kullanılan deneysel sistem başlıca üç ayrı grup olarak tanımlanabilir:

- 1- Katalizör Hazırlama Sistemi: Çalışmada kullanılan katalizörler birlikte çöktürme, çöktürme, emdirme, emdirme + ısıl bozunma ya da emdirme + çöktürme yöntemleri ile hazırlanmıştır.
- 2- Tepkime sistemi: Sıvı ortamın içerisinde gazların beslendiği üç fazlı karıştırmalı tank tipi reaktör sistemi kullanılmıştır. Kullanılan sistem paslanmaz çelikten yapılmıştır.
- 3- H₂ ve H₂O₂ Analiz Sistemleri: Ürün analizi için doğrudan (on-line olarak) reaktör sistemine bağlı olan ve bir gaz örnekleme bölümü ile gaz kromatografisinden oluşan, kantitatif analiz yapan bir sistem kullanılmıştır. Hidrojen peroksit ise KMnO₄ ile iyodimetrik titrasyon yöntemi kullanılarak analiz edilmiştir.

4.2.1. Katalizör hazırlama sistemi

Bu çalışmada birlikte çöktürme yöntemi ile katalizörlerin hazırlanma aşamasında kullanılan deney düzeneği, Şekil 4.1'de görüldüğü gibi yarı kesikli bir düzenekten oluşmaktadır.

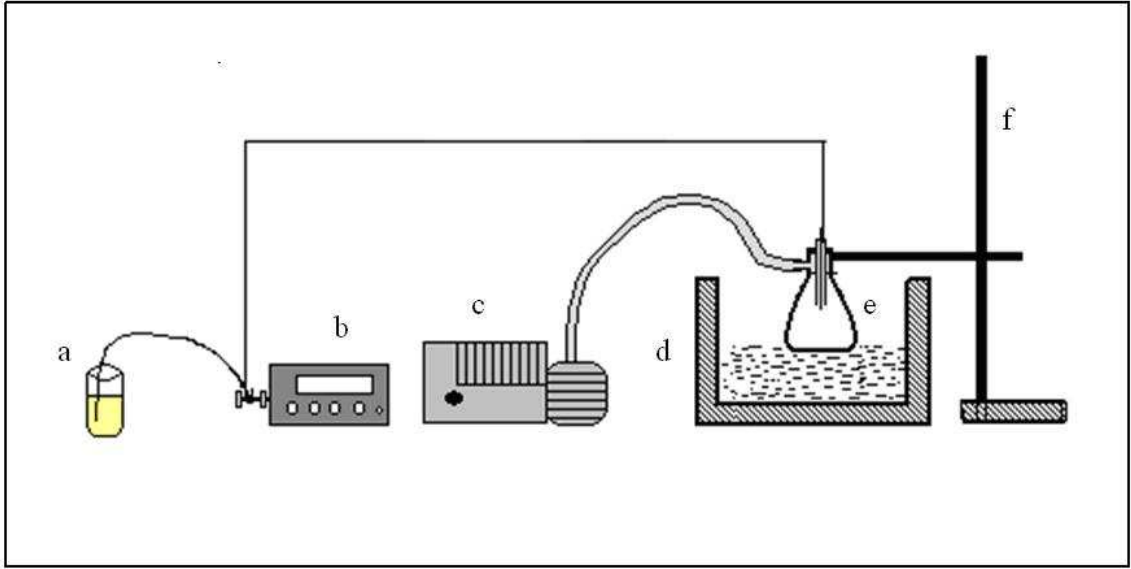
Birlikte çöktürme sistemi yalıtılmış soğuk su banyosu, peristaltik pompa (Masterflex, Model 7554-95), mekanik karıştırıcı (Heidolph, Model RZR 2020), bir cam tepkime kabı ve pHmetre (Thermo Orion)'den oluşmaktadır.



Şekil 4.1: Birlikte çöktürme yöntemi ile katalizör hazırlama düzeneği
1:pHmetre; 2:Sıcaklık ölçüm elektrodu; 3:pH elektrodu; 4:karıştırıcı; 5:soğuk su banyosu;
6:çökelti kabı; 7:peristaltik pompa; 8:reaktant depolama tankları; 9:silikon hortum

Su banyosunun sıcaklığı $\pm 0,5$ °C hassaslığında kontrol edilmiştir. Peristaltik pompa çöktürme tepkimesine girecek maddelerin reaktöre belli akış hızında verilmesine yardım etmiştir. Hazırlanan katalizör miktarına bağlı olarak kullanılan tepkime kabının büyüklüğü ayarlanmıştır. Çöktürme işleminin ardından süzme işlemi için vakum pompası ve Bühner hunisi kullanılmıştır. Ayrıca çöktürme yöntemi ile katalizör ve destek maddesi hazırlanırken de aynı sistem kullanılmıştır.

Emdirme yöntemi ile katalizörlerin hazırlanması safhasında ise kullanılan deney düzeneği ise Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2: Emdirme yöntemi ile katalizör hazırlama düzeneği
a- metal tuzu çözeltisi, b- peristaltik pompa, c- vakum pompası,
d- ultrasonik banyo, e- Böhner erleni, f- stand

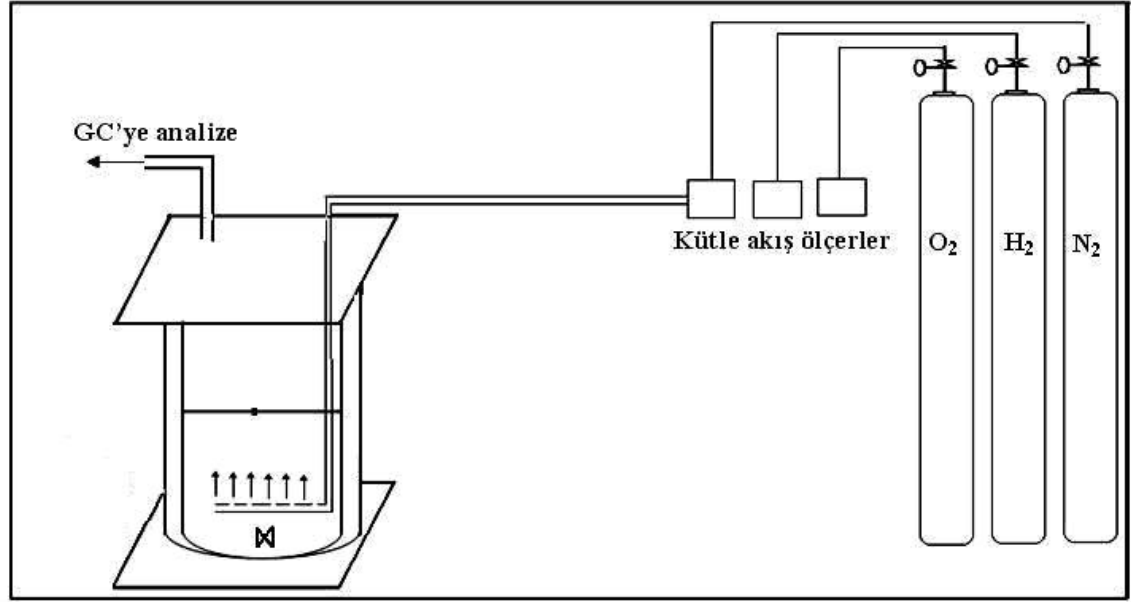
Böhner erlenine yerleştirilen destek maddesinin gözenekleri vakum pompası (Vacuubrand VPE-0550) kullanılarak boşaltılmış ve vakum altında tutulmuştur. Uygun miktarda saf su ile hazırlanan metal tuzu çözeltisi peristaltik pompa (MasterFlex 7553-78) kullanılarak destek üzerine düşük bir hızda ilave edilmiştir. Emdirme işlemi başlamadan önce başlanan ve sonrasında da devam eden karıştırma işlemi ultrasonik banyo ile sağlanmıştır.

Hazırlanan katalizörler Böhner hunisi ve vakum pompası ile süzülmüş ve fırında (Nüve FN-500) kurutulup kül fırınında (Nüve MF-120) kalsine edilmiştir.

4.2.2. Tepkime sistemi

Şekil 4.3’de görülen ve üç ayrı bölümden oluşan tepkime düzeneği kullanılmıştır. Bu bölümler şöyle sıralanabilir:

- 1- Akış kontrol bölümü
- 2- Tepkime bölümü
- 3- Besleme ve ürün örnekleme bölümü



Şekil 4.3:Tepkime Sistemi

Akış kontrol bölümünde 1/4" ve 1/8" (6,35-3,18 mm dış çap) paslanmaz çelikten boru ve bağlantılar mevcuttur. Yüksek saflıkta hidrojen, oksijen ve azot gazları kullanılmıştır. Tüm gazların akış hızları ise Allborg akış ölçerler ile ölçülmüştür. Akış ölçerlerin kalibrasyon eğrileri Ek-A'da verilmiştir.

Bu çalışmada Şekil 4.3'de gösterilen sürekli karıştırılmalı üç fazlı tank tipi (slurry) reaktör kullanılmaktadır. Magnetik karıştırma sağlanan, gaz yalıtımı yapılmış ve 500 ml hacme sahip paslanmaz çelik reaktör içerisine sürekli gaz beslemesi yapılabilmektedir.

Besleme ve çıkış gazları örnekleme bölümünde, reaktöre giren besleme karışımı ve reaktörden çıkan ürün içerisindeki gaz karışımı üç yollu vana yardımıyla istenirse gaz kromatografisi örnekleme birimine ait olan 1 ml'lik örnekleme kabına analiz için gönderilebilmektedir.

4.2.3. H₂ ve H₂O₂ analiz sistemleri

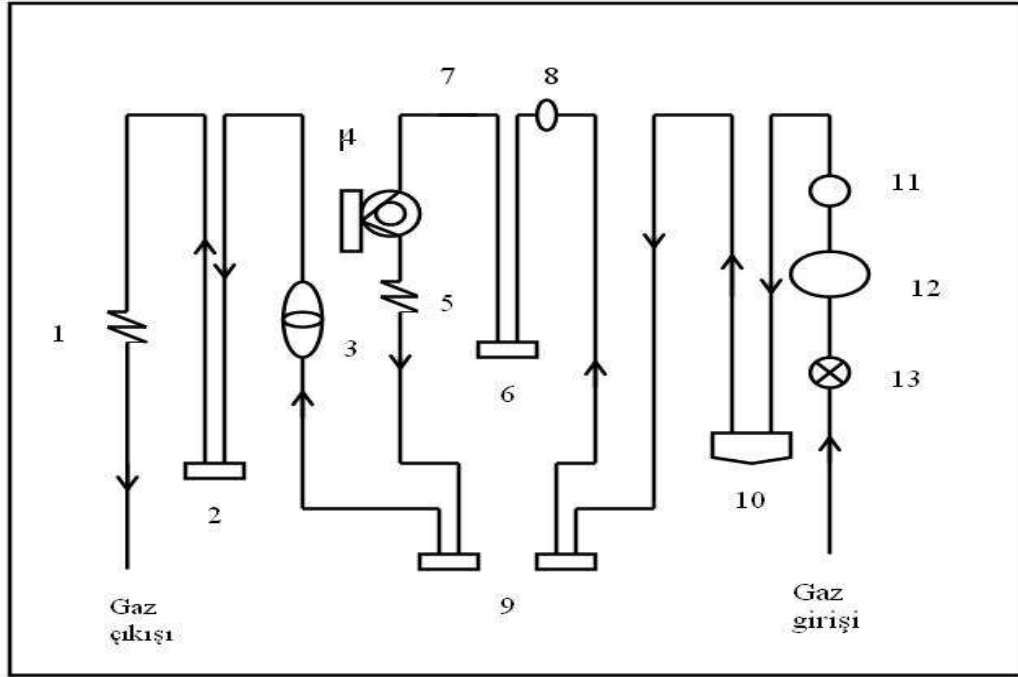
Reaktöre beslenen ve reaktörden çıkan gaz karışımındaki hidrojen miktarının analizini yapmak için içerisinde ısı iletkenlik detektörü (TCD) bulunan ve sıcaklık kontrol programına sahip (Agilent 6890) gaz kromatografı cihazı kullanılmıştır.

Elde edilen hidrojen peroksit miktarını belirlemek için potasyum permanganat ile iyodimetrik titrasyon yöntemi kullanılmıştır. Bu amaçla hazırlanan potasyum permanganat, sodyum okzalit ile ayarlanmıştır. Tepkime sonunda cam bir erlen içerisinde alınan sıvı numune içerisindeki hidrojen peroksit miktarını belirlemek için cam büret içerisinde doldurulan 0,1 N KMnO₄ ile iyodimetrik olarak titre edilmiş ve harcanan potasyum permanganat hacimleri belirlenmiştir.

4.2.4. Katalizör karakterizasyonu

Hazırlanan katalizörlerin XRD analizleri Boğaziçi Üniversitesi İleri Teknolojiler Araştırma Geliştirme Merkezi'nde bulunan Rigaku'nun D/Max-Ultima+/PC XRD cihazı ile yapılmıştır. Çalışma sırasında birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan katalizörlerin toplam metal yüzdesinin belirlenmesi için Boğaziçi Üniversitesi Katalizör Teknolojisi ve Reaksiyon Mühendisliği Laboratuvarı (CATREL)'nda bulunan Varian 250-Plus Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) kullanılmıştır.

Kullanılmamış ağırlıkça % 20'lik CuO/CeO₂ katalizörünün toplam yüzey alanlarını belirlemek için ise yine Boğaziçi Üniversitesi Katalizör Teknolojisi ve Reaksiyon Mühendisliği Laboratuvarı (CATREL)'nda bulunan Flowsorb II 2300 model cihaz kullanılmıştır. Cihazın şematik gösterimi Şekil 4.4'de görülmektedir.



Şekil 4.4: TYA ölçüm sistemi

1: Geri dönüş önleyici, 2: Gaz giderici, 3: Akışölçer, 4: Uzun yol, 5: Kısa yol, 6: Test örneği, 7: Filtre, 8: Septum, 9: Isıl iletkenlik hücreleri, 10: Soğuk kapan, 11: Akış ayarlayıcı vana, 12: Diferansiyel akış kontrol ünitesi, 13: Açma-kapama vanası

4.3. Katalizör Hazırlama

Çalışmada kullanılan katalizörler birlikte çöktürme, emdirme ve çöktürme yöntemleri kullanılarak hazırlanmıştır.

4.3.1. Birlikte çöktürme yöntemi

Katalizör hazırlama yönteminin tepkimede kullanılan katalizör etkinliği üzerindeki etkisinin incelenmesi amacıyla belirlenen bazı katalizörler birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. HAuCl_4 , destek maddesinin metal tuzu ve sodyum hidroksit çözeltilerinden birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak ağırlıkça % 5 altın içerecek şekilde Au/CeO_2 , $\text{Au/Al}_2\text{O}_3$ ve Au/CuO_x katalizörleri ve ağırlıkça % 50 CuO içeren CuO/CeO_2 katalizörleri hazırlanmıştır. Katalizör hazırlarken takip edilen işlem sırası

aşağıda verilmiştir. Kurutma ve kalsinasyon sıcaklıkları ile katalizör hazırlama reçeteleri hakkında ayrıntılı bilgi ise EK-B’de verilmiştir.

- Uygun miktarda destek metal tuzu saf suyun içinde çözülüp istenen derişimde hazırlanır.
- Uygun miktarda NaOH saf suyun içinde çözülüp istenen derişimde hazırlanır.
- Uygun miktar metal tuzu saf suyun içinde çözülüp istenen derişimde hazırlanır.
- Metal ve destek maddelerinin bulunduğu çözeltiler karıştırılır ve 37,5 °C’ye ısıtılır. Karıştırma yapılırken NaOH çözeltisi damla damla bu çözelti karışımına eklenir.
- Katalizör hazırlama pH’ının 10’da sabit tutulabilmesi için çözelti üzerine NaOH’ın yanı sıra 14 M HNO₃ eş zamanlı olarak eklenir.
- Çökelti bir vakum pompasına bağlı olan 17 cm iç çapa sahip Bühner hunisi ve erlen kullanarak süzülür.
- Süzüntü keki destile su ile karıştırılıp 15 dakika boyunca karıştırılır. Çökelti tekrar süzülür. Bu yıkama işlemi yedi defa tekrar edilir.
- Yıkanan kek küp halinde (3 cm x 3 cm x 3 cm) kesilir.
- Katalizör uygun sıcaklıkta belirlenen zaman aralığında kurutulur.
- Kuru katalizör istenen partikül boyutuna kırılır ve elenir.
- Katalizör uygun sıcaklıkta belirlenen zaman aralığında kalsine edilir.
- Kalsine edilen katalizörler belirlenen sıcaklık ve zaman aralığında hidrojen gazı ile indirgenmiştir.

4.3.2. Çöktürme yöntemi

Birlikte çöktürme yöntemi kullanılan sistemin aynısı kullanılmıştır. Çöktürme yöntemi kullanılarak hazırlanan ağırlıkça % 5’lik Au/CeO₂ katalizörü için aşağıdaki işlem sırası kullanılmıştır.

- CeO₂ destek maddesi seryum nitratın 4 saat boyunca 650 °C’de ısıl bozunması ile elde edilmiştir.
- Destek maddesi 125 µm’den küçük partikül boyutuna elenmiştir.

- 0,5 gram $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 150 mL demineralize su içerisinde çözülmüştür. 4,75 gram CeO_2 ilave edilip 10 dakika boyunca karıştırılmıştır.
- pH 10 da sabit tutulmak üzere 1 M derişiminde 3,2 mL NaOH ilave edilmiş ve ilave edilme işlemi bittikten sonra sabit pH'da 60 dakika boyunca karıştırılmıştır.
- Katalizörler 110°C 'de 24 saat boyunca kurutulmuştur.
- 650°C 'de 5 saat boyunca kalsine edilmiştir.
- 400°C 'de 6 saat boyunca 100 mL/dk hidrojen akış hızında indirgenmiştir (indirgeme işleminin ardından 30 mL/dk helyum akış hızında sistem temizlenmiştir).

4.3.3. Emdirme yöntemi

HZSM-5 zeoliti ve SiO_2 destekli katalizörlerin hepsi ve CeO_2 destekli katalizörlerin bazıları kuruluğa kadar emdirme yöntemi ile hazırlanmıştır. Bu amaçla satın alınan SiO_2 ve HZSM-5 kimyasalları doğrudan kullanılmıştır. Fakat CeO_2 destekli katalizörler hazırlanırken destek maddesi laboratuarda hazırlanmıştır. Emdirme işlemi yapılırken takip edilen işlem sırası aşağıda verilmiştir. Katalizörlerle ilgili ayrıntılı hazırlama reçeteleri EK-B'de verilmiştir.

- Uygun miktarda tartılan destek maddesi Bühner erlenine yerleştirilir.
- Bühner erleni içerisindeki destek maddesi ultrasonik banyo içerisinde ve vakum altında 15 dakika boyunca titreşime tabi tutulur.
- Uygun miktarda katalizör temel metalinin bulunduğu bir çözelti hazırlanır.
- Titreşime tabi tutulan ve vakum altındaki destek üzerine katalizör temel metalinin bulunduğu çözelti damla damla ilave edilir.
- Çözelti ilavesinin bitmesinin ardından 45 dakika boyunca ultrasonik banyo içerisindeki titreşim ve vakumlu ortam devam ettirilir.
- Katalizör belirlenen sıcaklık ve zaman aralığında kurutulur.
- Kuru katalizör istenen partikül boyutuna kırılır ve elenir.
- Katalizör belirlenen sıcaklık ve zaman aralığında kalsine edilir.

Tablo 4.4: Hazırlanan katalizörler ve kullanılan katalizör hazırlama yöntemi

Katalizör	Hazırlama yöntemi
% 5 Au/Al ₂ O ₃	Birlikte çöktürme
% 5 Au/CeO ₂	Birlikte çöktürme
% 5 Au/CuO _x	Birlikte çöktürme
% 5 Au/SiO ₂	Emdirme
% 5 Pt/SiO ₂	Emdirme
% 5 CuO _x /SiO ₂	Emdirme
% 10 CuO _x /SiO ₂	Emdirme
% 15 CuO _x /SiO ₂	Emdirme
% 20 CuO _x /SiO ₂	Emdirme
% 10 CeO ₂ -% 20 CuO _x /SiO ₂	Emdirme
% 20 CeO ₂ -% 20 CuO _x /SiO ₂	Emdirme
% 10 Co _x O _y -% 20 CuO _x /SiO ₂	Emdirme
% 20 Co _x O _y -% 20 CuO _x /SiO ₂	Emdirme
% 5 Au/CeO ₂	Emdirme + çöktürme
% 5 Au - % 5 Pd/CeO ₂	Emdirme + çöktürme
% 2,5 Au - % 2,5 Pt/CeO ₂	Emdirme + çöktürme
% 2,5 Au - % 2,5 Pt/SiO ₂	Emdirme + çöktürme
% 2,5 Au/CeO ₂	Emdirme + çöktürme
% 5 Au/CeO ₂	Emdirme + ısıtıl bozunma
% 5 Au/CeO ₂	Çöktürme
% 2,5 Pd/CeO ₂	Emdirme + çöktürme
% 2,5 Au - % 2,5 Pd/CeO ₂	Emdirme + çöktürme
% 5 CuO _x /CeO ₂	Emdirme + ısıtıl bozunma
% 10 CuO _x /CeO ₂	Emdirme + ısıtıl bozunma
% 15 CuO _x /CeO ₂	Emdirme + ısıtıl bozunma
% 20 CuO _x /CeO ₂	Emdirme + ısıtıl bozunma
% 20 CuO _x / HZSM5 (Si/Al=30)	Emdirme
% 20 CuO _x / HZSM5 (Si/Al=50)	Emdirme
% 20 CuO _x / HZSM5 (Si/Al=90)	Emdirme
% 50 CuO _x /CeO ₂	Birlikte çöktürme

Tablo 4.4’de bu çalışmada hazırlanan tüm katalizörler ve kullanılan hazırlama yöntemleri sıralanmıştır.

4.4. Hidrojenin Doğrudan Oksidasyonu

Magnetik karıştırma sağlanan paslanmaz çelik reaktör öncelikle sıvı ortam ile doldurulup ardından gaz akışı sağlanmıştır. H₂ ve O₂ gazlarının bir arada bulunması belirli aralıklarda patlayıcı özellik gösterdiğinden bu riski önlemek amacı ile katalizörün sisteme eklenme prosedürü takip edilmiştir. Kuru katalizörün reaktöre beslenmesi risk oluşturacağı için sıvı ortam içerisine katalizör eklendikten sonra sisteme gaz akışı sağlanmıştır.

4.4.1. Kör deney

Çalışmanın bu aşaması ayrıntısı Bölüm 4.2.2’de anlatılan paslanmaz çelik reaktörün tepkimeler sırasında herhangi bir etkinlik gösterip göstermediğinin belirlenmesi amacı ile yapılmıştır. Tepkimelerde kullanılan çözücü ortamından hidrojen ve oksijen geçirilmeden önce hidrojen peroksit oluşumunun olup olmadığı incelenmiştir. Böylece tepkimeler sonucunda elde edilen katalitik etkinliklerin sadece katalizör kaynaklı olduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar tepkimenin gerçekleşeceği ortamda hidrojen ve oksijen gazı bulunmadığı durumda hidrojen peroksit oluşumunun olmadığını göstermiştir.

4.4.2. Deneysel çalışma

Tepkimeler 500 mL hacminde, paslanmaz çelikten yapılmış üç fazlı karıştırmalı tank tipi reaktör içerisinde yapılmıştır. Çözücü sıvı ortamın ve katalizörün reaktöre beslenmesinin ardından reaktörden azot gazı geçirilmiş ve böylece ortamda bulunan hava uzaklaştırılmıştır. Hidrojen-oksijen-azot gaz karışımının tepkime ortamına verilmeye başlanması ile tepkime süresi başlatılmış ve gerekli tepkime süresinin sonunda gaz karışımı analiz edilmek üzere çevrimiçi çalışan gaz kromatografına yollanmış, ardından

tepkime ortamındaki katalizör süzölmüş ve sıvı numune analiz edilmiştir. Tablo 4.5’de bu çalışmada hidrojenin doğrudan oksidasyonu yöntemi ile hidrojen peroksit üretimi tepkimesi için belirlenen tepkime koşulları özetlenmiştir. Tablolar 4.6-4.8’de ise bu çalışma kapsamında farklı katalizörler ile yapılan tüm tepkimelerdeki sıvı ortam özellikleri özetlenmiştir.

Tablo 4.5: Çalışmada seçilen tepkime koşulları

Parametre	Değer
Katalizör partikül boyutu	< 120 mesh (< 125 µm)
Katalizör miktarı	0,5 g
Tepkime basıncı	Atmosferik basınç
Tepkime sıcaklığı	Oda sıcaklığı
O ₂ /H ₂ oranı	2
Tepken toplam akış hızı	50 mL/dakika
Tepkime Süresi	60-120-180 dakika

Tablo 4.6: Altın temelli katalizörlerin kullanıldığı tepkimelerdeki sıvı ortam koşulları

Destek maddesi	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CeO ₂
Katalizör hazırlama yöntemi	Birlikte çöktürme	Emdirme	Çöktürme
Çözücü ortamı	Etanol	-	-
Asit ilavesi (0,25 N)	H ₂ SO ₄	HCl	H ₃ PO ₄
Halojenür ilavesi (0,1 M)	-	KBr	NaBr

Tablo 4.7: Silika ve türevleri ile desteklenmiş bazik katalizörler ile yapılan tepkimelerdeki sıvı ortam koşulları

Destek maddesi	Cu/SiO ₂	Cu/ZSM5-30 (Si/Al:30)	Cu/ZSM5-50 (Si/Al:50)	Cu/ZSM5-90 (Si/Al:90)		
Bakır oksit miktarı (ağ.%)	0	5	10	15	20	50
CoO ve CeO ₂ ilavesi	% 20 CuO-% 20 CoO/CeO ₂					
Asit ilavesi (0,25 N)	H ₂ SO ₄	HCl	H ₃ PO ₄			
Halojenür ilavesi (0,1 M)	-	KBr	NaBr			

Tablo 4.8: CuO/CeO₂ katalizörü ile yapılan tepkimelerdeki sıvı ortam koşulları

Bakır oksit miktarı (%)	5	10	15	20					
Tepkime süresi (dk)	5	10	15	30	60	90	120		
Etanol miktarı (%)	0	25	50	70	100				
Anorganik asit ilavesi (0,25 N)	H ₂ SO ₄	HCl	H ₃ BO ₄	HClO ₄	HNO ₃	H ₃ PO ₄	HBr	HF	
Organik asit ilavesi (0,25 N)	fenol	Sitrik	Okzalik	Benzoik	Asetik	Akrilik			
Halojenür ilavesi (0,1 M)	NaBr	KBr	NH ₄ Br	NaCl	KCl	NH ₄ Cl	NaI	KI	NH ₄ I
Sülfürik asit derişimi (N)	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3				
Halojenür derişimi (M)	0	0,01	0,05	0,1	0,2				

4.4.3. H₂ Analizi

Ürün ve tepkimeye giren gaz karışımları sisteme bağlı olan Agilent 6890 gaz kromatografisi yardımı ile çevrimiçi olarak analiz edilmiştir. Analiz kolonu olarak ısı iletkenlik detektörü (TCD)'ne bağlanan 1/8" dış çapında paslanmaz çelikten yapılmış ve 45-60 mesh partikül büyüklüğünde Molecular Sieve 5A dolgulu kolon kullanılmıştır.

Gaz kromatografisi cihazında tüm gazların belirgin bir şekilde ayrı ayrı gözlenebileceği uygun analiz koşullarını belirlemek için bir seri ön deney yapılmıştır. En uygun analiz koşulunun belirlenmesi için molecular sieve 5A kolon ile farklı kolon sıcaklıkları ve taşıyıcı gaz akış hızları denenmiştir. Uygun koşullara karar verildikten sonra reaktöre giren ve reaktörden çıkan hidrojen gazı için alıkonma değerleri ve pik alanları belirlenmiştir. Kalibrasyon sabitleri hacme karşı pik alanını içeren grafiklerin çizilmesi ile elde edilmiştir. Analiz edilen gaz örneğinin hacmi;

$$V_i = A_i / \gamma \quad (4.1)$$

eşitliği ile hesaplanmıştır. Bu denklemde V_i bileşenin mikromol cinsinden hacmi, A_i gaz kromatografından elde edilen pik alanı ve γ ise kalibrasyon faktörüdür. Kalibrasyon grafiği EK-C’de gösterilmiştir.

Ön deneyler sonucunda elde edilen gaz kromatografı analiz koşulları Tablo 4.9’da görülmektedir.

Tablo 4.9: H₂ Analiz Koşulları

Kolon Malzemesi ve Dış Çapı	1/8” paslanmaz Çelik
Kolon Dolgu Maddesi	Molecular Sieve 5A
Kolon Sıcaklığı	423 K
Taşıyıcı Gaz	Argon
Taşıyıcı Gaz Akış Hızı	25 ml/dk
Detektör Tipi	Isıl İletkenlik Detektörü
Detektör Sıcaklığı	373 K
Detektör Akımı	100 mA
Enjektör Sıcaklığı	393 K

4.4.4. H₂O₂ analizi

Gerçekleştirilen hidrojenin doğrudan oksidasyonu tepkimelerin ardından sıvı ortam içerisinde oluşan hidrojen peroksit miktarını belirlemek için Türk Standartları Enstitüsü’nün 3118 numaralı test yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde göre sulu bir çözelti potasyum permanganat ile titre edilerek içerisindeki hidrojen peroksit miktarı tayin edilebilmektedir. Oluşan H₂O₂ miktarını belirlemek için potasyum permanganatın hazırlanması, standartlaştırılması ve titrasyon işleminin gerçekleştirilmesi aşamaları takip edilmiştir. Potasyum permanganatın hazırlanması, standartlaştırılması ile ilgili ayrıntılı bilgi EK-D’de verilmiştir. KMnO₄ ile titrasyon işleminin ardından sıvı ortam içerisinde bulunan hidrojen peroksit miktarının hesaplanması için izlenen yöntem EK-E’de özetlenmiştir.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Hidrojenin doğrudan oksidasyonu ile hidrojen peroksit üretilmesi amacıyla uygun katalizör geliştirilmesini amaçlayan bu çalışma dört aşamalı olarak yürütülmüştür. İlk üç aşama katalizör ve tepkime koşullarının geliştirilmesi dördüncü aşama ise geliştirilen uygun katalizör için tepkime mekanizması ve kinetiğinin incelenmesi şeklindedir. İlk aşamada literatürde yapılan çalışmalar ışığında değerli metal katalizörler geliştirilmesi ve tepkime koşullarının etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. İkinci aşamada değerli metallere alternatif olabilecek katalizör arayışı ön planda tutulmuştur. Üçüncü aşamada ise uygun bazik oksit temelli katalizör ile tepkime koşullarının incelenmesi çalışmaları yürütülmüştür. Yapılan bu çalışmaların ışığında son aşamada tepkime mekanizması ve tepkime kinetiği belirlenmesi amaçlanmıştır.

5.1. Altın Temelli Katalizörlerin Hidrojenin Doğrudan Oksidasyonu ile Hidrojen Peroksit Üretimine Etkisi

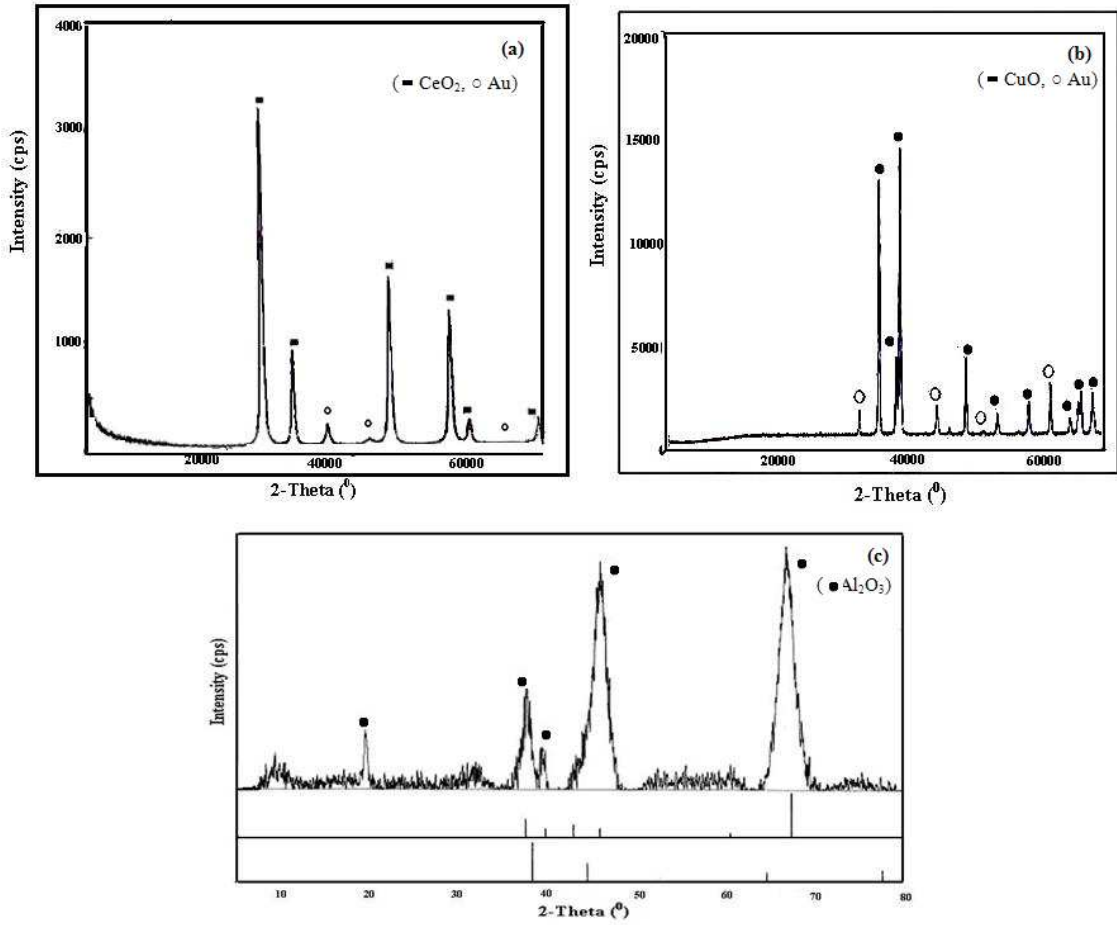
Altın temelli katalizörler ile yapılan çalışmanın ilk kısmında katalizör destek maddesinin, katalizör hazırlama yönteminin, metal miktarının ve tepkime ortamındaki asit ile halojenürlerin hidrojen peroksit oluşumuna etkileri incelenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin özelliklerinin belirlenmesi amacıyla X-ışını Kırınımı (XRD) ve Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) kullanılmıştır.

5.1.1. Katalizörlerin karakterizasyonu

Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan altın temelli katalizörlerin içeriğindeki metalik altın ve destek maddesinin bulunduğu fazın belirlenmesi için X-ışını Kırınımı (XRD) yöntemi, metal içeriklerinin belirlenmesi için ise Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) kullanılmıştır. Ağırlıkça % 5 altın içerecek şekilde planlanan, birlikte çöktürme

yöntemi ile hazırlanan ve hidrojen atmosferinde indirgenen Au/CeO₂, Au/CuO_x, ve Au/Al₂O₃ katalizörlerinin XRD grafikleri sırasıyla Şekil 5.1a-c’de gösterilmektedir.

Au/Al₂O₃ katalizöründe metalik altın oluşumu gözlenmez iken Au/CeO₂ ve Au/CuO_x katalizörlerinde ise metalik altın oluştuğu belirlenmiştir. Au/Al₂O₃ katalizöründe altın oluşumunun gözlenmemesinin nedeni birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan katalizörlerde metal-destek etkisi kuvvetli olduğundan (Akin, 1996), altın partiküllerinin alümina yapısı içinde çok iyi dağılmış olmasından, altın yüzdesinin çok düşük olmasından (Tablo 5.1’de görüldüğü üzere) ya da XRD karakterizasyon tekniği 5-10 nm’nin altındaki kristal boyutlarının belirlenmesinde etkin olmadığından (Chang ve diğ., 1998; Lee ve Gavriilidis, 2002) kaynaklanmış olabilir.



Şekil 5.1: Birlikte çöktürme ile hazırlanan %5’lik Au/CeO₂, Au/CuO_x ve Au/Al₂O₃ katalizörlerinin XRD grafikleri

Ayrıca Şekil 5.1b’de Cu_2O yapısı görülmediği ve CuO oluşumunun gerçekleştiği belirlendiği için çalışmanın devamında söz konusu katalizörden Au/CuO katalizörü olarak bahsedilecektir.

Bu katalizörlerin metal içerikleri ise atomik absorpsiyon spektroskopisi ile belirlenmiştir. Tablo 5.1 hedeflenen ve elde edilen Au miktarlarını göstermektedir. Aynı miktarlarda altın içeren metal tuzu çözeltileri kullanılmasına ve ağırlıkça %5’lik katalizör hazırlanması hedeflenmesine rağmen birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan katalizörlerde farklı altın miktarı oluştuğu görülmüştür. Bu durum çöktürme koşullarının birlikte çöktürme tepkimeleri üzerine oldukça önemli etkileri olduğunu ortaya çıkarmıştır.

Tablo 5.1: Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan Au temelli katalizörlerin AAS sonucu elde edilen metal içerikleri

Katalizör	Hedeflenen Au ağ. %	Elde edilen Au ağ. %
$\text{Au/Al}_2\text{O}_3$	5	0,2
Au/CeO_2	5	10,7
Au/CuO	5	1,9

5.1.2. Destek maddesinin H_2O_2 oluşumuna etkisi

Ağırlıkça % 5’lik altın içeren destekli katalizörlerin hazırlanmasında dört farklı destek maddesi (Al_2O_3 , CeO_2 , CuO ve SiO_2) kullanılmıştır. Hazırlanan altın temelli katalizörler ile yapılan tüm tepkimeler 150 mL saf etanol içerisine 30 mL ve 0,25 N asit ile 10 mL ve 0,1 M halojenür eklenerek oluşturulan tepkime ortamında ve 0,5 gram katalizör kullanılarak 3 saatlik tepkime sürelerinde, O_2/H_2 oranının 2 olduğu 50 mL/dk’lık gaz akış hızı sağlanarak gerçekleştirilmiştir.

Tablo 5.2 hidrojenin doğrudan oksidasyonu tepkimeleri sonunda altın temelli katalizörlerin destek maddelerinin oluşan ağırlıkça % H_2O_2 miktarı üzerine etkisini göstermektedir. Tüm deneylerde tepkime koşulları aynı olduğundan üretilen ağırlıkça

H₂O₂ yüzdesi, H₂O₂ kazancı ile doğru orantılıdır. Sonuçlar incelendiğinde birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan CeO₂ destekli altın katalizörünün hidrojen peroksit üretiminde en yüksek oluşumu sağladığı gözlenmiştir. CeO₂'nin iyi bir oksidasyon destek maddesi olmasının nedeni oksidasyon basamağında (Ce⁺⁴-Ce⁺³ redoks çifti arasında) meydana gelen değişimlerdir. CeO₂'ye ait bu redoks özelliği, katalizör hazırlama aşamasında destek yüzeyine metallerin tutunmasını arttırmaktadır (Soria ve diğ., 1999).

Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan CeO₂ temelli katalizörün toplam Au metal içeriği diğerlerinden daha yüksek olduğundan dolayı emdirme yöntemi ile ağırlıkça % 5'lik Au/CeO₂ katalizörü hazırlanmış ve aynı tepkimede denenmiştir. Tablo 5.2'de görüldüğü gibi birlikte çöktürme yöntemi kullanarak hazırlanan katalizör gibi emdirme yöntemi kullanarak hazırlanan katalizör ile de yüksek sonuç elde edilmiştir.

Tablo 5.2: Farklı destek maddeleri ile hazırlanan katalizörlerin hidrojen peroksit üretimi sonuçları

Hedeflenen Katalizör	Elde edilen Katalizör	Hazırlama yöntemi	H ₂ O ₂ miktarı (ağ.%)
5% Au/Al ₂ O ₃	% 0,2 Au/Al ₂ O ₃	Birlikte çöktürme	0,1
5% Au/CuO	% 1,9 Au/CuO	Birlikte çöktürme	0,1
5% Au/SiO ₂	% 5 Au/SiO ₂	Emdirme	0,2
5% Au/CeO ₂	% 5 Au/CeO ₂	Emdirme	0,6
5% Au/CeO ₂	% 10,7 Au/CeO ₂	Birlikte çöktürme	1,2
5% Au/CeO ₂ *	% 5 Au/CeO ₂ *	Emdirme	0,1

*indirgenmemiş katalizör

Ayrıca katalizörler hazırlanırken indirgeme basamağının etkisini incelemek için emdirme yöntemi ile hazırlanan ağırlıkça % 5'lik Au/CeO₂ katalizörünün bir kısmı indirgeme işlemi yapılmadan H₂O₂ oluşum tepkimesinde kullanılmış ve indirgenmiş katalizörlerle elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Hidrojen gazı ile indirgeme işlemine tabi tutulan ağırlıkça % 5'lik Au/CeO₂ katalizörü indirgenmemiş katalizöre kıyasla çok daha yüksek hidrojen peroksit oluşumu sağlamıştır (Bu nedenlerle altın

temelli katalizörler ile yapılan çalışmanın devamında indirgenmiş, ağırlıkça % 5'lik Au/CeO₂ katalizörü kullanılmıştır).

5.1.3. Hazırlama yönteminin H₂O₂ oluşumuna etkisi

Au temelli katalizörler ile yüksek etkinliğin sağlanabilmesi için katalizör hazırlama yönteminin çok büyük önemi vardır. Haruta ve diğ. metal oksit destekli altın katalizör hazırlama çalışmalarında emdirme yöntemine kıyasla çöktürme ve birlikte çöktürme yöntemlerinin daha yüksek metal dağılımı ve dolayısıyla daha etkin oksidasyon verimi sağladığını gözlemlemişlerdir (Haruta ve diğ., 1993; Haruta ve Date, 2001).

Hidrojenin doğrudan oksidasyonu ile hidrojen peroksit üretimi tepkimesinde ağırlıkça % 5'lik Au/CeO₂ katalizörünün etkinliği üzerine hazırlama yönteminin etkisini incelemek için birlikte çöktürme, çöktürme ve kuruluğa kadar emdirme yöntemleri ile katalizörler hazırlanmıştır. Ayrıca, kuruluğa kadar emdirme yönteminde kullanılan CeO₂ destek maddesi ise ısı bozunma ve çöktürme yöntemleri olmak üzere iki farklı yöntem ile hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörlere ait hazırlama reçeteleri EK-B'de ve Bölüm 3'de ayrıntılı olarak anlatılmaktadır.

Tablo 5.3: Farklı hazırlama yöntemleri ile hazırlanan katalizörlerle elde edilen H₂O₂ miktarları (sıvı ortam: 150 mL saf etanol, 0,25 N derişiminde 30 mL H₃PO₄ ve 0,1 M derişiminde 10 mL NaBr) (oda sıcaklığı ve atmosferik basınç, 0,5 gr katalizör, O₂/H₂ : 2, 50 mL/dk besleme gazı akış hızı, 3saat)

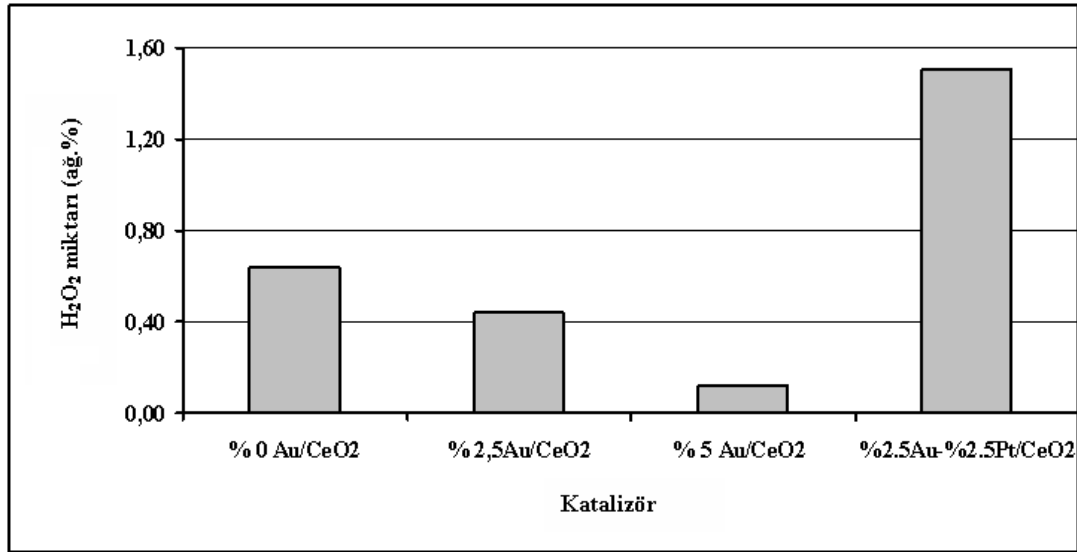
Katalizör (ağ.%)	Hazırlama yöntemi	H ₂ O ₂ miktarı (ağ.%)
Au/CeO ₂ (% 5)	Birlikte çöktürme	1,2
Au/CeO ₂ (% 5)	Emdirme + çöktürme	0,1
Au/CeO ₂ (% 5)	Emdirme + ısı bozunma	0,5
Au/CeO ₂ (% 5)	Çöktürme	0,7

Tablo 5.3'de görüldüğü gibi en yüksek hidrojen peroksit oluşumu birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan katalizör kullanıldığı koşulda sağlanmıştır. Emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörler beklendiği gibi en düşük etkinlikleri göstermişlerdir. Ancak ısı

bozunma yöntemi ile hazırlanan CeO₂ destek maddesinin üzerine altın metalinin emdirilmesi ile hazırlanan katalizör, çöktürme yöntemi ile hazırlanan katalizöre yakın hidrojen peroksit oluşumunu sağlamıştır.

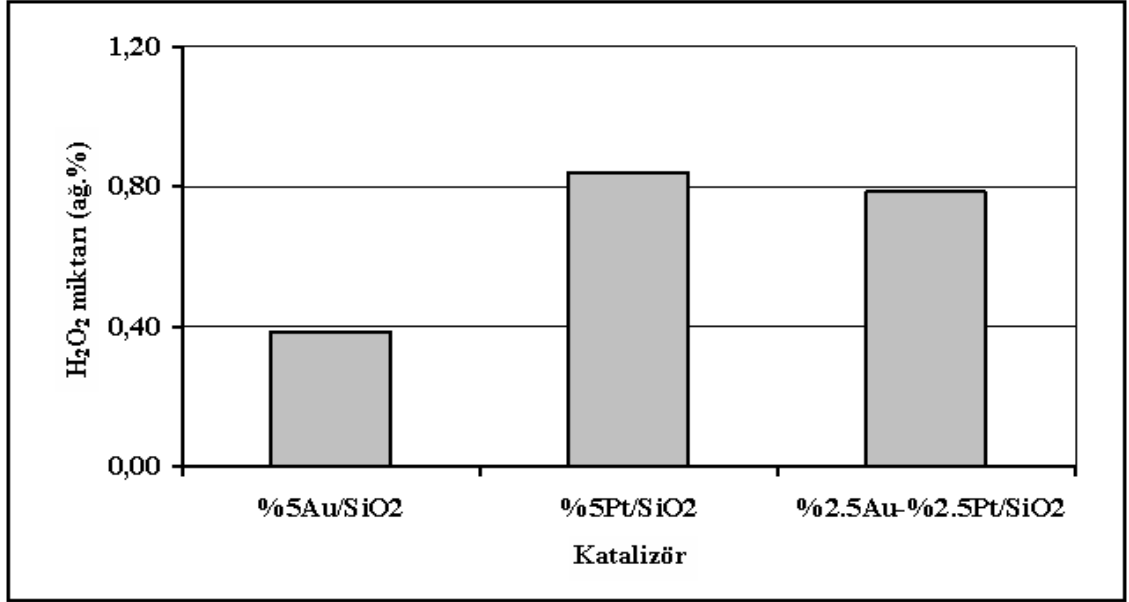
5.1.4. Altın ve diğer değerli metal miktarlarının H₂O₂ oluşumuna etkisi

Au temelli katalizörlerde katalizörlerin içeriğindeki altın, platin ve palladyum gibi diğer değerli metallerin miktarlarının hidrojen peroksit üretimi üzerine etkisi iki farklı destek maddesi (CeO₂ ve SiO₂) içeren katalizörlerle ayrı ayrı incelenmiştir. Şekil 5.2'de görüldüğü gibi CeO₂ destek maddesi tek başına söz konusu tepkimede etkindir ve altın ilave edilmesi hidrojen peroksit üretiminin azalmasına yol açmıştır. Fakat altın temelli Au/CeO₂ katalizörüne Pt ilave edilmesi görüldüğü gibi hidrojen peroksit oluşumunu arttırmıştır. Bu sonuç hidrojenin doğrudan oksidasyonu ile hidrojen peroksit üretimi tepkimelerinde Pt'nin Au'dan daha etkin olduğunu göstermektedir. Diğer yandan Şekil 5.3'de görüldüğü üzere % 2,5 Au - % 2,5 Pt/SiO₂ katalizörünün etkinliği % 5 Pt/SiO₂ katalizörünün etkinliği ile karşılaştırıldığında altın ilave edilmesinin platin temelli katalizörlerin etkinliğini arttırmakta olduğu söylenebilir. Platin ve altının Pt-Au bimetalik partikülleri oluşturacak şekilde iç içe bir yapı oluşturduğu ve bu yapı içerisinde altın bulunmasının Pt davranışını etkileyip etkinliğini arttırdığı kaynaklarda ifade edilmektedir (Mihut ve diğ., 2002).

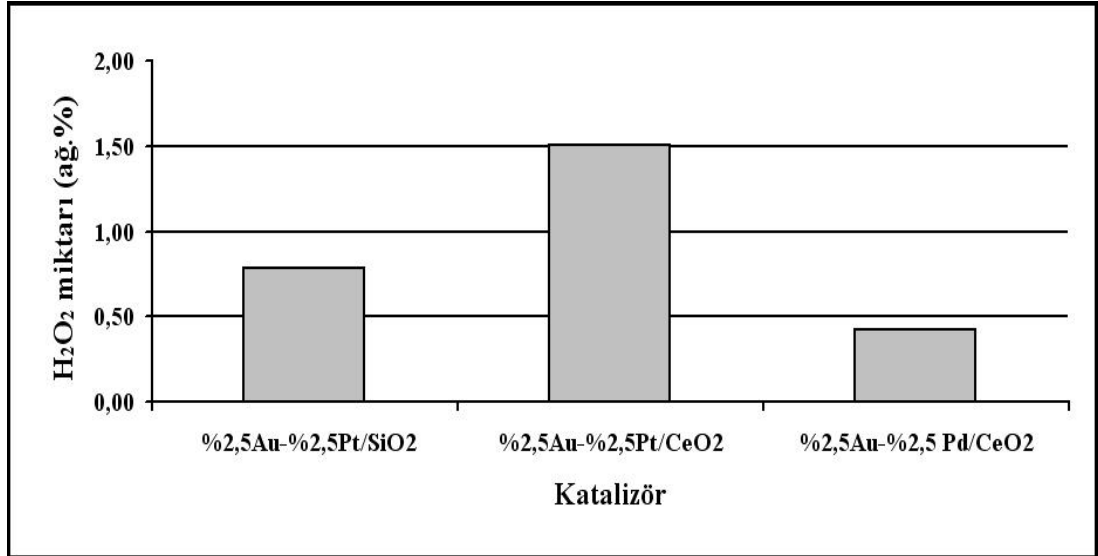


Şekil 5.2: Farklı Au miktarlarında hazırlanan CeO₂ destekli katalizörün etkinliği
(sıvı ortam:150 mL saf etanol, 0,25 N derişimde 30 mL H₃PO₄ ve 0,1 M derişimde 10 mL NaBr)
(oda sıcaklığı ve atmosferik basınç, 0,5 gr katalizör, O₂/H₂ : 2, 3saat)
(50 mL/dk toplam besleme gazı akış hızı, 20 mL/dk O₂, 10 mL/dk H₂ ve N₂)

Ayrıca altın temelli katalizörler üzerine Pt ilavesinin yanı sıra Pd ilavesinin etkisi de incelenmiştir. Şekil 5.4 CeO₂ ve SiO₂ destekli altın katalizörler üzerine Pt ve Pd ilave edilmesi sonucu elde edilen hidrojen peroksit miktarlarını göstermektedir. En yüksek H₂O₂ oluşumunu sağlayan % 2,5 Au-% 2,5 Pt/CeO₂ katalizörü % 2,5 Au-% 2,5 Pd/CeO₂ katalizörü ile kıyaslandığında Pt ilavesinin Pd ilavesine göre daha fazla etkinlik sağladığı görülmüştür. Ayrıca % 2,5 Au - % 2,5 Pt/SiO₂ ve %2,5 Au-% 2,5Pt/CeO₂ katalizörleri ile elde edilen sonuçlar incelendiğinde de Bölüm 4.1.2’de elde edilen sonuçların doğrulandığı ve hidrojenin doğrudan oksidasyonu ile hidrojen peroksit üretimi tepkimelerinde CeO₂’nin SiO₂’den daha iyi bir destek maddesi olduğu bulunmuştur.



Şekil 5.3: SiO₂ destekli katalizör üzerine Pt ilavesinin etkisi
(sıvı ortam:150 mL saf etanol, 0,25 N derişiminde 30 mL H₃PO₄ ve 0,1 M derişiminde 10 mL NaBr)
(oda sıcaklığı ve atmosferik basınç, 0,5 gr katalizör, O₂/H₂ : 2, 3saat)
(50 mL/dk toplam besleme gazı akış hızı, 20 mL/dk O₂, 10 mL/dk H₂ ve N₂)

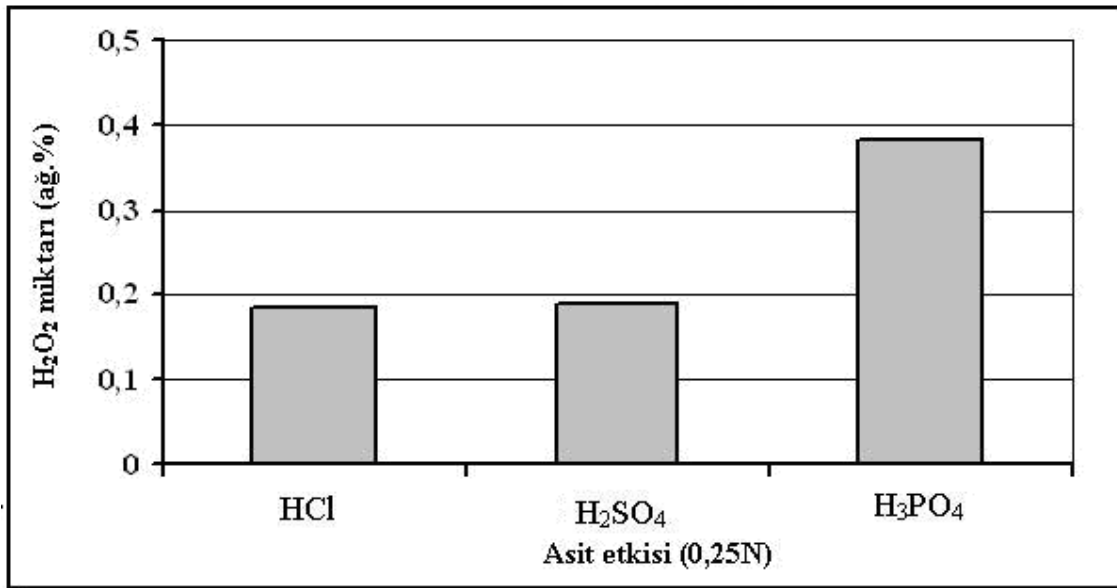


Şekil 5.4: SiO₂ ve CeO₂ destekli altın katalizör üzerine Pt ve Pd etkisi
(sıvı ortam:150 mL saf etanol, 0,25 N derişiminde 30 mL H₃PO₄ ve 0,1 M derişiminde 10 mL NaBr)
(oda sıcaklığı ve atmosferik basınç, 0,5 gr katalizör, O₂/H₂ : 2, 3saat)
(50 mL/dk toplam besleme gazı akış hızı, 20 mL/dk O₂, 10 mL/dk H₂ ve N₂)

5.1.5. Tepkime ortamının H₂O₂ oluşumuna etkisi

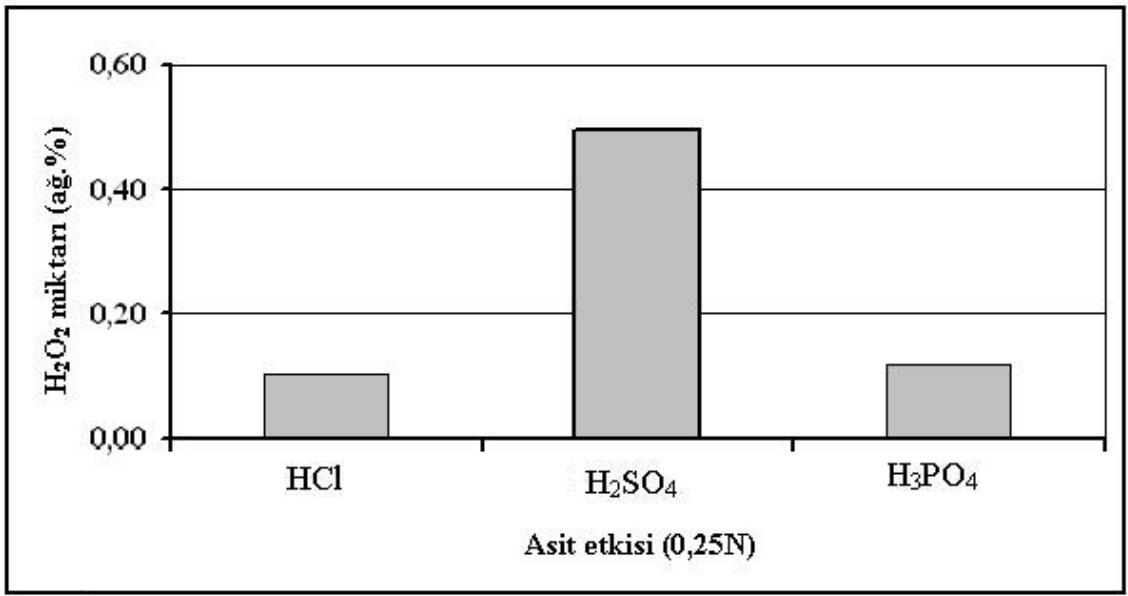
Hidrojenin doğrudan oksidasyonu yöntemi ile hidrojen peroksit üretimi tepkimelerinde ortamda bulunan asidin (protonun) çok büyük önemi vardır (Samanta ve Choudhary, 2007e). Asit, tepkime sırasında oluşan ürünlerde hidrojen seçimliliğinin artmasını ve oluşan H₂O₂'nin bozunmasını azaltıp tepkime süresince kararlılığını sağlamaktadır.

Ağırlıkça % 5'lik altın içeren Au/SiO₂ ve Au/CeO₂ katalizörleri kullanarak farklı asit ve halojenürlerin hidrojen peroksit oluşumu üzerine etkilerini incelemek için deneyler yapılmıştır. Şekil 5.5 ve 5.6 sırasıyla SiO₂ ve CeO₂ destekli altın katalizörlerin etkinliği üzerine tepkime ortamındaki asitlerin etkisini göstermektedir. Söz konusu deneylerde elde edilen ilginç bir sonuç SiO₂ destekli katalizörler kullanıldığında en yüksek H₂O₂ miktarı tepkime ortamına H₃PO₄ asidi eklendiğinde elde edilirken, CeO₂ destekli katalizörler kullanıldığında H₂SO₄ eklenerek elde edilmesidir.



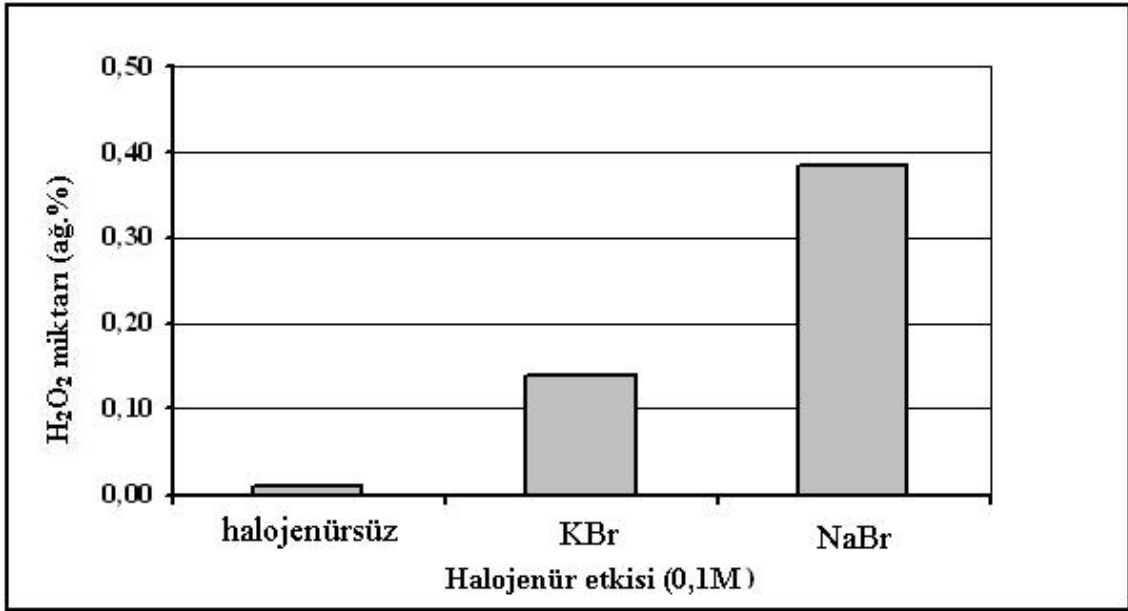
Şekil 5.5: %5 Au/SiO₂ katalizörünün etkinliği üzerine tepkime ortamındaki asidin etkisi (sıvı ortam:150 mL saf etanol, 0,25 N derişiminde 30 mL asit ve 0,1 M derişiminde 10 mL NaBr) (oda sıcaklığı ve atmosferik basınç, 0,5 gr katalizör, O₂/H₂ : 2, 3saat) (50 mL/dk toplam besleme gazı akış hızı, 20 mL/dk O₂, 10 mL/dk H₂ ve N₂)

Yapılan kapsamlı literatür araştırmasında katalizör bileşenleri ile asit seçimi arasında doğrudan ya da dolaylı bağlantı olduğuna dair bilgiye ulaşılamamıştır. Fakat tepkime ortamında etanolün bulunması durumunda sülfat ve klor iyonlarının SiO_2 destekli katalizörler üzerinde zehir etkisi gösterdiği bilinmektedir (Han ve Lunsford, 2005a). Elde edilen sonuçlara göre CeO_2 destekli katalizörler kullanıldığında sülfürik asitte bulunan iki iyonlaşabilen hidrojen iyonunun daha zayıf bir asit olan fosforik aside kıyasla H_2O_2 bozunmasını önlediği söylenebilir.

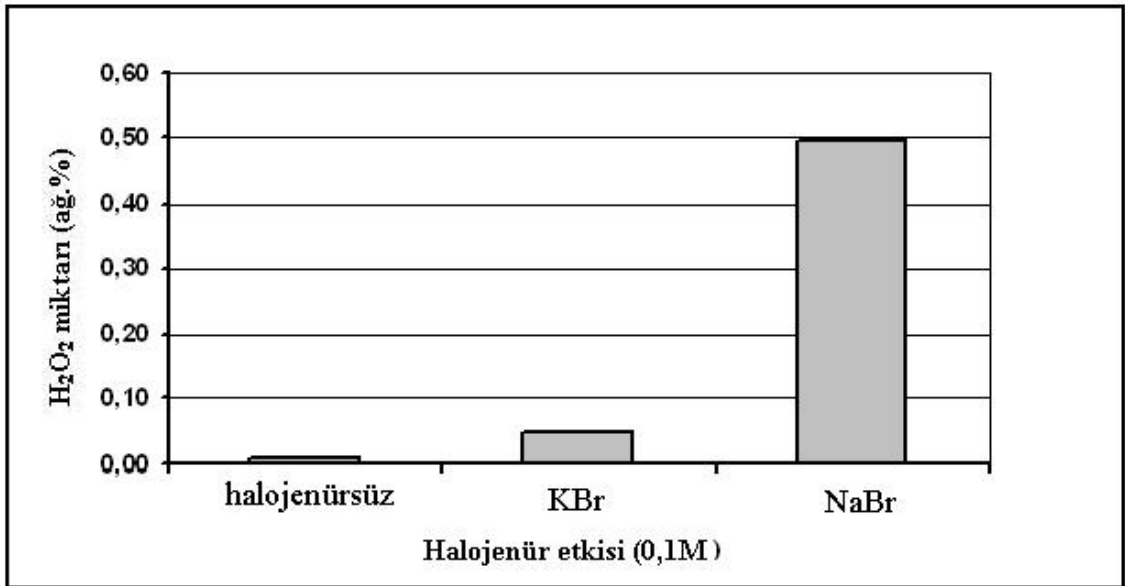


Şekil 5.6: %5 Au/CeO_2 katalizörünün etkinliği üzerine tepkime ortamındaki asidin etkisi (sıvı ortam:150 mL saf etanol, 0,25 N derişiminde 30 mL asit ve 0,1 M derişiminde 10 mL NaBr) (oda sıcaklığı ve atmosferik basınç, 0,5 gr katalizör, O_2/H_2 : 2, 3saat) (50 mL/dk toplam besleme gazı akış hızı, 20 mL/dk O_2 , 10 mL/dk H_2 ve N_2)

Tepkime ortamındaki Br^- iyonlarının tepkime verimi üzerine etkinliğini incelemek amacıyla NaBr ve KBr halojenürleri ile yapılan deneyler halojenür kullanmadan yapılan deney ile karşılaştırılmıştır. Şekil 5.7 ve 5.8'de de görüldüğü gibi Br^- iyonlarının tepkime ortamına eklenmesi (özellikle NaBr) hem SiO_2 destekli hem de CeO_2 destekli altın katalizörler kullanıldığı durumda H_2O_2 oluşum miktarını arttırmıştır.



Şekil 5.7: %5 Au/SiO₂ katalizörünün etkinliği üzerine tepkime ortamındaki halojenürün etkisi (sıvı ortam:150 mL saf etanol, 0,25 N derişiminde 30 mL H₃PO₄ ve 0,1 M derişiminde 10 mL halojenür) (oda sıcaklığı ve atmosferik basınç, 0,5 gr katalizör, O₂/H₂ : 2, 3saat) (50 mL/dk toplam besleme gazı akış hızı, 20 mL/dk O₂, 10 mL/dk H₂ ve N₂)



Şekil 5.8: %5 Au/CeO₂ katalizörünün etkinliği üzerine tepkime ortamındaki halojenürün etkisi (sıvı ortam:150 mL saf etanol, 0,25 N derişiminde 30 mL H₃PO₄ ve 0,1 M derişiminde 10 mL halojenür) (oda sıcaklığı ve atmosferik basınç, 0,5 gr katalizör, O₂/H₂ : 2, 3saat) (50 mL/dk toplam besleme gazı akış hızı, 20 mL/dk O₂, 10 mL/dk H₂ ve N₂)

Değerli metal temelli katalizörlerin hidrojenin doğrudan oksidasyonu yöntemi ile hidrojen peroksit üretimi tepkimelerinde etkin olduğu gerek yapılan literatür araştırmasında gerekse bu çalışmanın ilk kısmında yapılan deneyler sonucunda görülmüştür. Elde edilen sonuçlar literatürde hidrojenin doğrudan oksidasyonu tepkimesi ile hidrojen peroksit üretiminde değerli metaller kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen sonuçlar ile kıyaslandığında (Samanta ve Choudhary 2007a; Samanta ve Choudhary, 2007c; Edwards ve diğ., 2007) Au-Pt/CeO₂ katalizörünün oldukça ümit vaat eden bir katalizör olduğu sonucuna varılmıştır. Bu çalışmalar sonucu geliştirilen Au-Pt/CeO₂ katalizörü oldukça etkin bir katalizör olmasına rağmen ekonomik açıdan H₂O₂ üretiminin ticarileştirilebilir olması için değerli metal temelli katalizörler yerine maliyeti daha düşük olan katalizörlerin geliştirilmesi konusunun ileriki çalışmalarda ön plana çıkacağı bir gerçektir.

Bu nedenle çalışmanın daha sonraki kısımlarında daha ekonomik ve etkin bir oksidasyon katalizörü olan CuO temelli katalizörler kullanılarak hidrojenin doğrudan oksidasyonu tepkimeleri incelenmiştir. Çalışmalarda katalizör etkinliği üzerine destek maddesinin, bakır oksit miktarının, CeO₂ ve CoO_x gibi katkı maddelerinin ilavesinin ve tepkime ortamındaki asit ve halojenürlerin etkisi incelenmiştir.

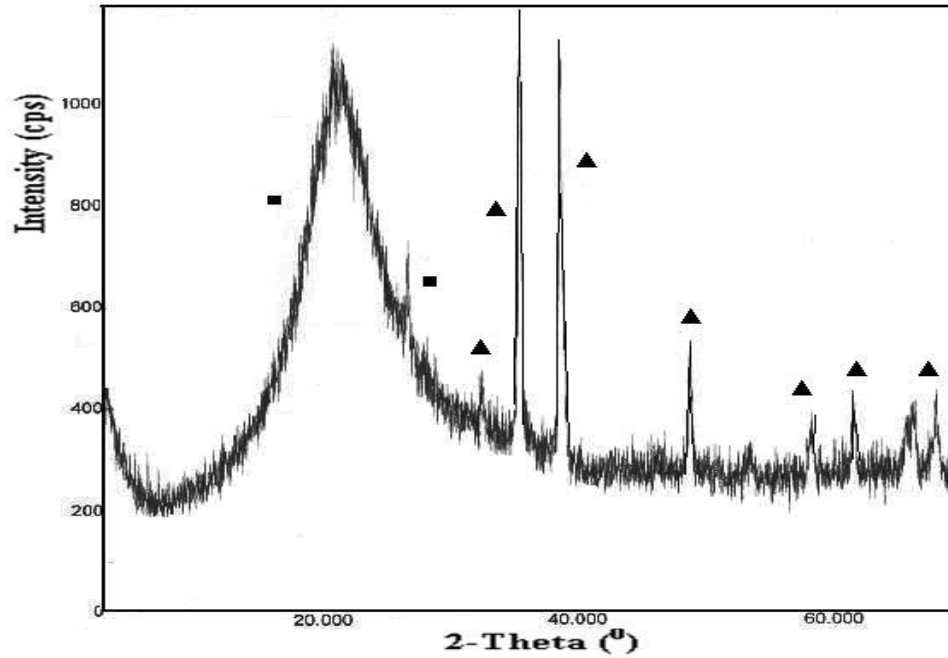
5.2. SiO₂ Destekli Bazik CuO_x Katalizörü ile Hidrojenin Doğrudan Oksidasyonu

SiO₂ destekli CuO_x temelli katalizörler kuruluşu kadar emdirme yöntemiyle Bölüm 3 ve EK-B'de ayrıntılı olarak anlatıldığı gibi hazırlanıp kurutma ve kalsinasyon işlemlerine tabi tutulduktan sonra hidrojenin doğrudan oksidasyonu tepkimesinde kullanılmışlardır. Katalizörlere ayrıca indirgeme işlemi uygulanmamıştır.

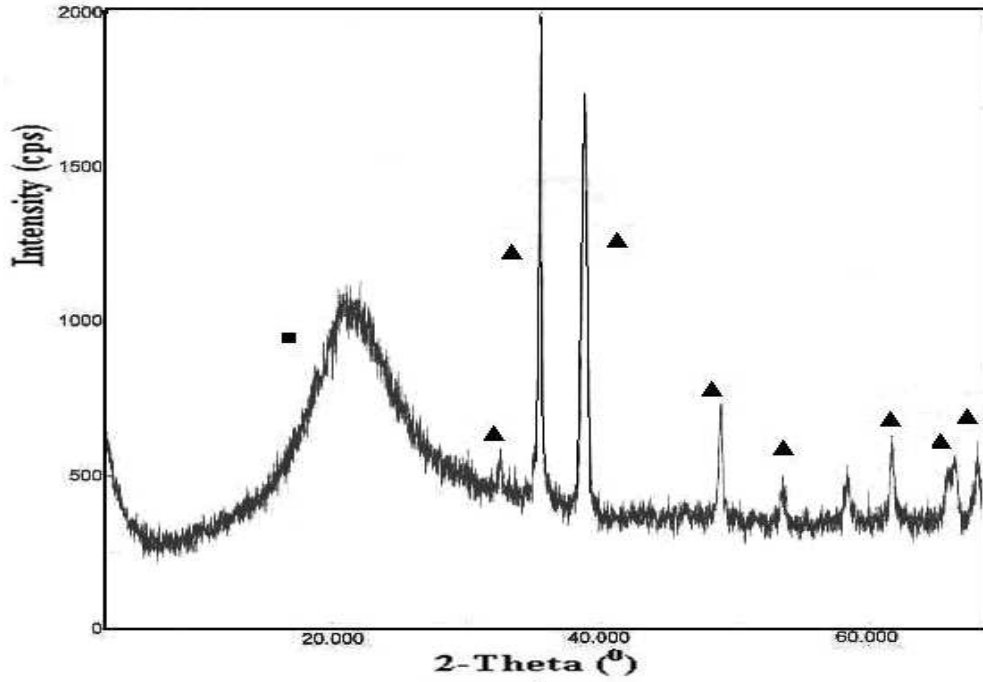
5.2.1. CuO_x/SiO₂ katalizörlerinin karakterizasyonu

Çalışmada ağırlıkça % 5, 10,15 ve 20 CuO_x içeren SiO₂ destekli katalizörler hazırlanmış, % 10 ve % 20 CuO_x içeren katalizörlerin yapıları XRD yöntemi ile tayin edilmiştir.

Sonuçlar hazırlanan katalizörlerde bakırın +2 değerlikli olduğunu, bir başka deyişle katalizörün CuO/SiO₂ yapısında olduğunu göstermiştir. Kullanılan katalizör hazırlama koşullarında katalizör aktif maddesinin bakır (II) oksit yapısında olmasının nedeni kullanılan kalsinasyon sıcaklığına bağlıdır. Literatürde Zheng ve diğ. (2005) yaptıkları çalışmada 300-800 °C aralığında denedikleri kalsinasyon sıcaklıkları sonucunda elde ettikleri yapı da bu çalışmada olduğu gibi CuO yapısıdır. 800 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda Cu₂O oluştuğu belirtilmesine rağmen (Patnaik, 2002) bu çalışmada kullanılan 850 °C kalsinasyon sıcaklığı sonucunda yine bakır (II) oksit yapısı oluşmuştur. Bu nedenle çalışmanın devam eden kısmında SiO₂ destekli bakır oksit katalizörlerinden CuO/SiO₂ katalizörleri olarak bahsedilecektir. Şekil 5.9'da % 10 bakır oksit ve Şekil 5.10'da % 20 bakır oksit içeren katalizörlerin XRD grafikleri görülmektedir.



Şekil 5.9: Ağırlıkça % 10 CuO/SiO₂ katalizörünün XRD grafiği
(▲CuO, ■SiO₂)



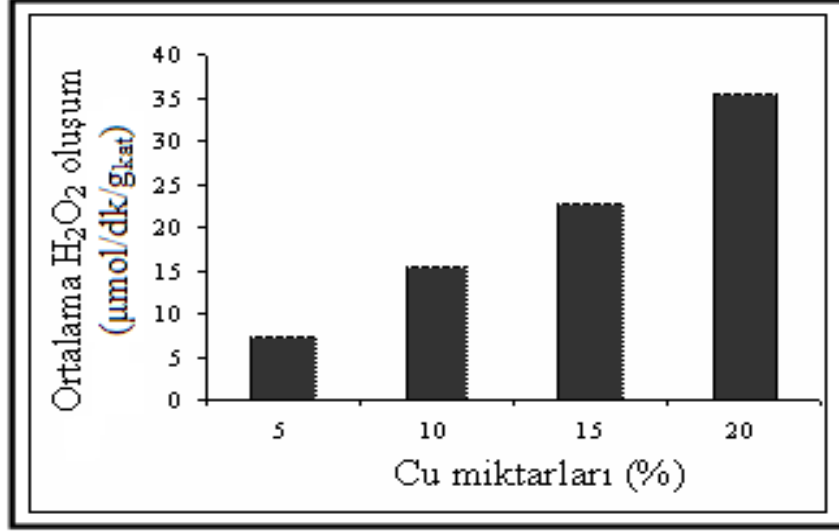
Şekil 5.10: Ağırlıkça % 20 CuO/SiO₂ katalizörünün XRD grafiği
(▲CuO, ■SiO₂)

5.2.2. Bakır oksit miktarının etkisi

Literatürde bakır oksit temelli katalizörlerin doğrudan H₂O₂ oluşum tepkimesi ile ilgili yapılan tek çalışmada İshihara ve diğ. (2005) değerli metaller kullanarak yaptıkları çalışmada bakır (I) oksidi katalizör destek maddesi olarak kullanmışlar ve hidrojen peroksit üretimi için oldukça etkin bir destek maddesi olduğu sonucuna varmışlardır. Yapılan bu çalışmada ise kuruluğa kadar emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan SiO₂ destekli CuO temelli katalizörlerin içeriğindeki bakır miktarının hidrojenin doğrudan oksidasyonu ile hidrojen peroksit üretimine etkisi incelenmiştir.

CuO/SiO₂ katalizörleri üzerindeki bakır miktarının etkisini incelemek amacıyla dört farklı bakır yüzdesinde hazırlanan katalizörler söz konusu tepkimede kullanılmıştır. Tepkimeler 0,5 gram katalizör ile 150 mL saf etanol, 0,2N derişiminde 30 mL H₂SO₄ ve 0,1M derişiminde 10 ml NaBr bulunan sıvı ortamda üç saat tepkime süresinde

gerçekleştirilmiştir. Ortalama H_2O_2 oluşum hızları toplam tepkime zamanı ve katalizör miktarı göz önüne alınarak oluşan hidrojen peroksit miktarlarından hesaplanmıştır.



Şekil 5.11: CuO/SiO_2 katalizörlerindeki bakır oksit miktarının H_2O_2 oluşum hızına etkisi (sıvı ortam: 150 mL saf etanol, 0,25 N derişiminde 30 mL H_2SO_4 ve 0,1 M derişiminde 10 mL NaBr) (oda sıcaklığı ve atmosferik basınç, 0,5 gr katalizör, O_2/H_2 : 2, 1 saat) (50 mL/dk toplam besleme gazı akış hızı, 20 mL/dk O_2 , 10 mL/dk H_2 ve N_2)

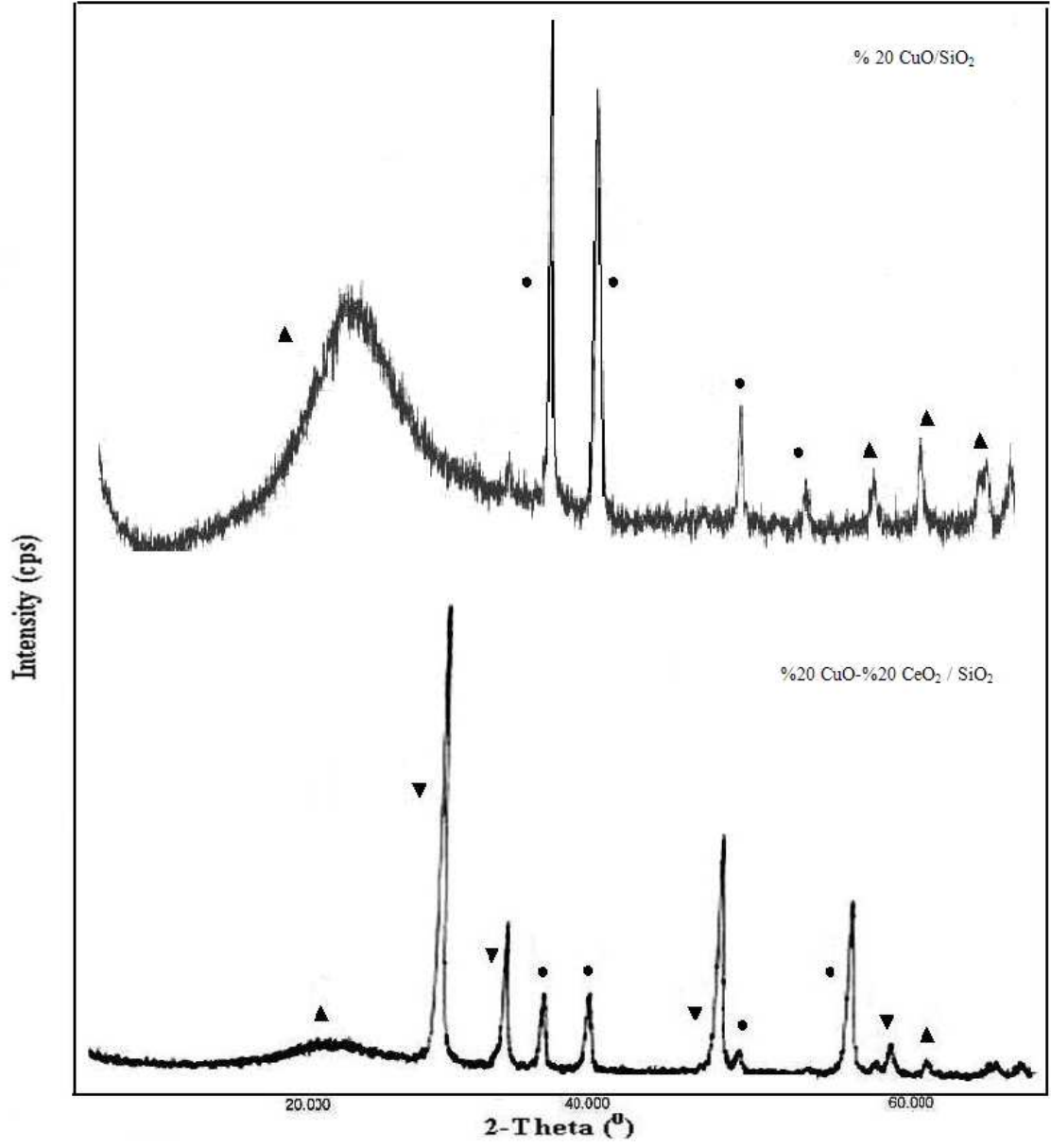
Şekil 5.11’de görüldüğü gibi bakır oksit miktarının artırılması ortalama H_2O_2 oluşum hızını arttırmıştır. Ağırlıkça % 5 bakır oksit içeren SiO_2 destekli katalizör ile yaklaşık 7 $\mu\text{mol/dk}$ ortalama hidrojen peroksit oluşum hızı elde edilmiştir. CuO miktarının artırılması hidrojen peroksit oluşumunda önemli artışlara neden olmuştur. Ağırlıkça % 20 bakır oksit içeren katalizör ile hidrojen peroksit oluşum hızında ağırlıkça % 5 bakır oksit içeren katalizöre kıyasla % 80 civarında artış meydana gelmiş ve yaklaşık 35 $\mu\text{mol/dk}$ ortalama hidrojen peroksit oluşum hızına ulaşılmıştır. Elde edilen bu değerlerin çalışmanın önceki kısmında değerli metal temelli silika destekli değerli metal katalizörleri kullanılarak yapılan tepkimeler sonucunda elde edilen değerler ile kıyaslanabilir ve oldukça umut verici sonuçlar olduğu görülmektedir.

5.2.3. CeO₂ ve CoO_x ilavesinin etkisi

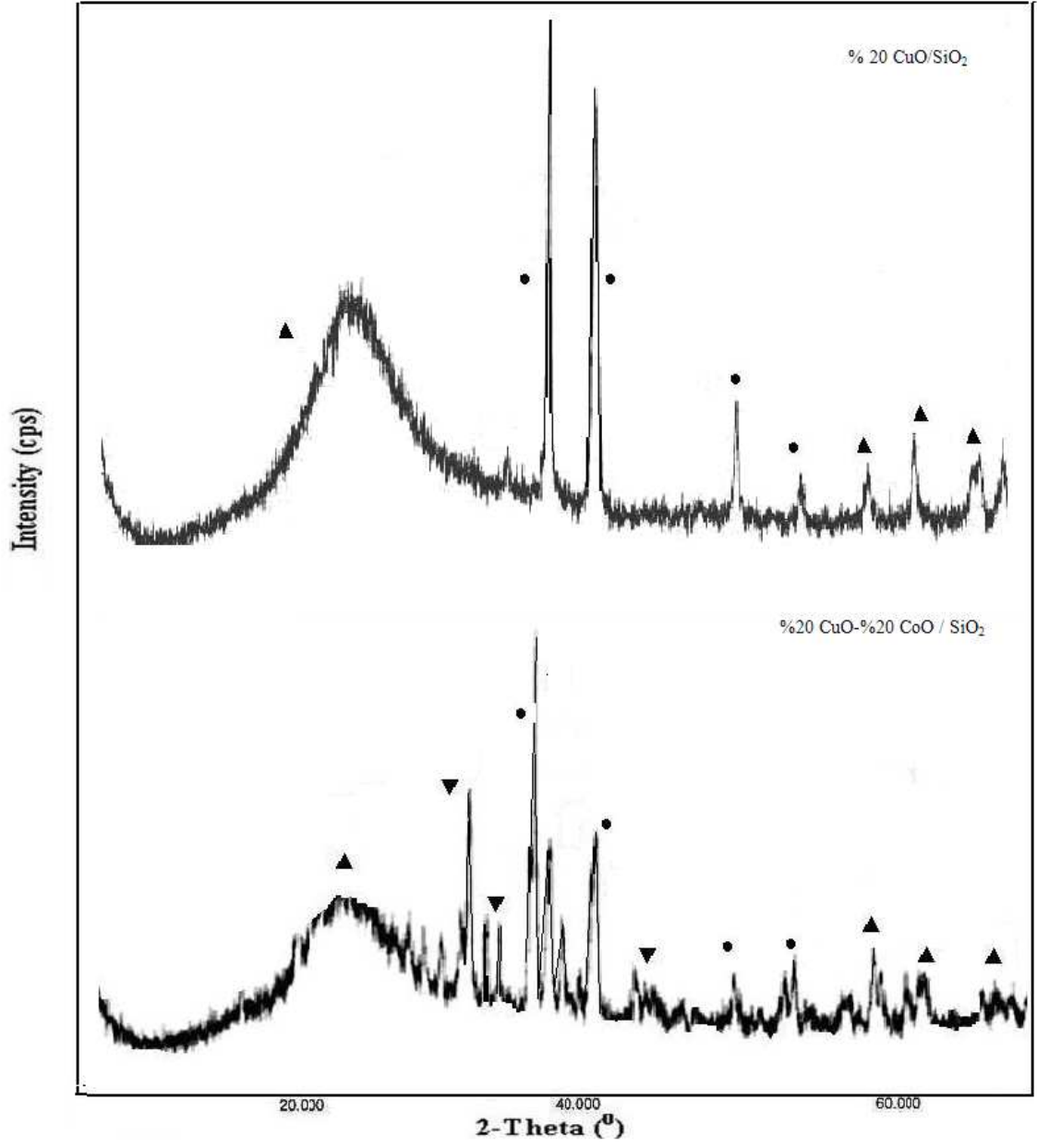
CeO₂ destek maddesi ile hazırlanan değerli metal katalizörler kullanılan çalışmalarda (Choudhary ve Samanta, 2005; Choudhary ve diğ., 2006b; Gaikward ve diğ., 2002) hidrojenin doğrudan oksidasyonu ile hidrojen peroksit üretimi için CeO₂'nin etkin bir destek maddesi olduğu, yüksek hidrojen dönüşümüne ve hidrojen peroksit seçimliliğine neden olduğu görülmüştür. Ayrıca literatürde kobalt (II) oksidin oda sıcaklığında oksijen adsorplayabilme özelliği belirtilmiştir (Patnaik, 2002). Bu özelliklerinden dolayı hidrojenin doğrudan oksidasyonu tepkimesi için CuO/SiO₂ katalizörü üzerine CeO₂ ve CoO_x ilavesinin etkisinin incelenmesine karar verilmiştir.

Hidrojenin doğrudan oksidasyonu tepkimesi için geliştirilen CuO/SiO₂ katalizörleri üzerine ağırlıkça % 20 CeO₂ ve CoO_x ilavesinin ürün oluşumuna etkisini incelemek için ağırlıkça % 20'lik CuO/SiO₂ katalizörlerinin yanı sıra % 20 CuO- 20 CeO₂ / SiO₂ ve %20 CuO - % 20 CoO_x / SiO₂ katalizörleri hazırlanmış ve söz konusu tepkimede etkinlikleri incelenmiştir.

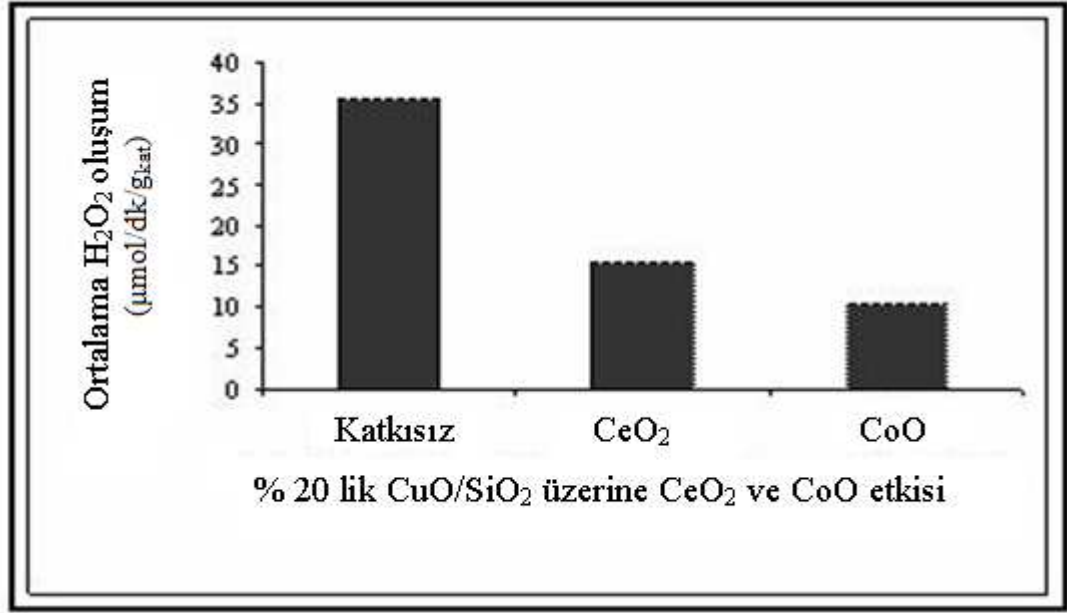
Bu amaçla hazırlanan katalizörlerin XRD grafik sonuçlarına göre oluşan CeO₂ ve CoO fazları Şekil 5.12 ve 5.13'de görülmektedir. Ağırlıkça % 20 CuO/SiO₂ katalizörünün üzerine CeO₂ emdirilmesi SiO₂'ye ait piklerin sayısında azalmaya neden olmuştur. Bunun nedeni CeO₂ piklerinin aynı yerde görülmesidir. Ağırlıkça % 20 lik CuO/SiO₂ katalizörü üzerine kuruluğa kadar emdirme yöntemi ile kobalt nitratın sulu çözeltisi içerisinde kobalt oksidin emdirilmesi ile hazırlanan katalizör içeriğinde kobalt (II) oksit yapısının oluştuğu görülmektedir. Şekil 5.13 incelendiğinde % 20 CuO/SiO₂ katalizörü üzerine kobalt oksit eklenmesi sonucu bakır oksit yapılarında azalma meydana geldiği göze çarpmaktadır.



Şekil 5.12: Ağırlıkça %20 CuO-%20 CeO₂ / SiO₂ katalizörünün XRD grafiği
(▲SiO₂, ▼CeO₂, ●CuO)



Şekil 5.13: Ağırlıkça %20 CuO-%20 CoO / SiO₂ katalizörünün XRD grafiği
(▲SiO₂, ▼CoO, ●CuO)

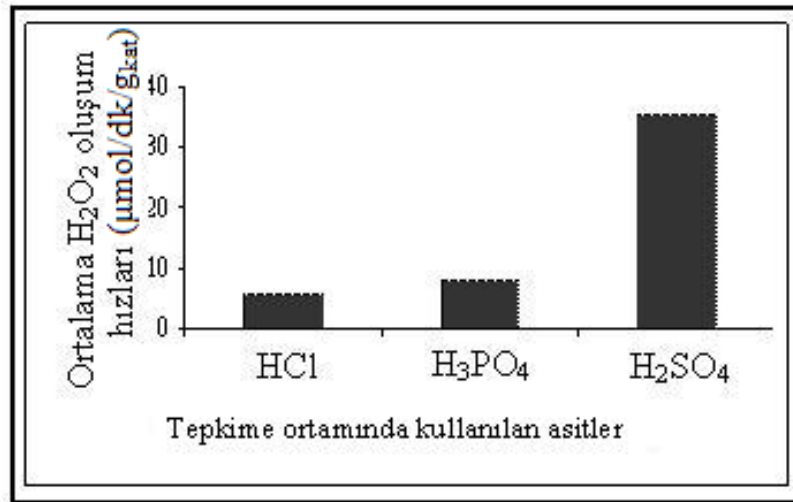


Şekil 5.14. CuO/SiO₂ katalizörüne CeO₂ ve CoO ilavesinin ortalama H₂O₂ oluşum hızına etkisi (CeO₂ : %20 CuO-%20 CeO₂ / SiO₂, CoO : %20 CuO - %20 Co₃O₄ / SiO₂) (50 mL/dk toplam besleme gazı akış hızı, 20 mL/dk O₂, 10 mL/dk H₂ ve N₂)

Ağırlıkça % 20'lik CuO/SiO₂ katalizörlerinin üzerine ağırlıkça % 20 seryum oksit ve % 20 kobalt (II) oksit ilavelerinin etkilerini incelemek amacıyla yapılan tepkimeler 150 mL saf etanol içerisine 0,25 N derişimli 30 mL H₂SO₄ ve 0,1 M derişimli 10 mL NaBr eklenen tepkime ortamında yapılmıştır. Oda sıcaklığı ve atmosferik basınçta 1 saat boyunca gerçekleştirilen tepkimelerde 0,5 gram katalizör kullanılmıştır. Şekil 5.14'de görüldüğü gibi söz konusu katalizöre CeO₂ ve CoO katkı maddelerinin eklenmesi sonucu H₂O₂ oluşum hızları azalmıştır. Hiçbir katkı maddesi eklenmeden yapılan tepkimelerde yaklaşık 35 μmol/dk/g_{kat} hidrojen peroksit oluşumu sağlanırken CeO₂ ilavesi hidrojen peroksit oluşumunda yarı yarıya, kobalt (II) oksit ilavesi ise % 70 civarında azalmaya neden olmuştur. Bu sonuç, seryum oksit eklendiğinde SiO₂ kristal boyutundaki azalma ve kobalt (II) oksit eklendiğinde bakır oksit kristal boyutundaki azalmadan dolayı elde edilmiş olabilir.

5.2.4. Tepkime ortamında bulunan asit ve halojenürlerin etkisi

Hidrojenin doğrudan oksidasyonu ile hidrojen peroksit üretilmesi tepkimelerinde katalizörün seçimi kadar tepkimelerin gerçekleştirildiği sıvı ortamın (kullanılan çözücü, asit ve halojenürler) seçimi de büyük önem taşımaktadır. Ağırlıkça % 20'lik CuO/SiO₂ katalizörleri kullanılarak yapılan tepkimeler ile ortalama H₂O₂ oluşum hızı üzerine seçilen sıvı ortamın etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla hidrojenin doğrudan oksidasyonu tepkimelerinde H₂O₂ seçimliliğini arttırıcı özelliği olduğu bilinen asidin etkisini incelemek için 0,25 N derişiminde ve 30 mL hacminde 3 farklı asit (HCl, H₂SO₄ ve H₃PO₄) kullanılmıştır. Ayrıca sıvı ortam içerisine 150 mL saf etanol, 0,1 M derişiminde 10 mL NaBr eklenmiştir. Tepkimeler ağırlıkça % 20'lik CuO/SiO₂ katalizörünün 0,5 gramı ile denenmiştir. Söz konusu tepkimeler ile elde edilen sonuçlar Şekil 5.15'de görülmektedir.

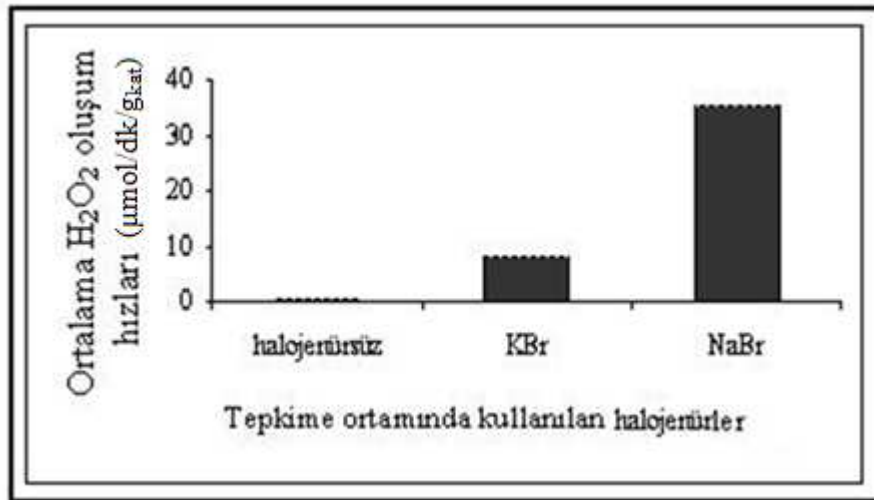


Şekil 5.15. Tepkime ortamında kullanılan farklı asitlerin ortalama H₂O₂ oluşum hızlarına etkisi
sıvı ortam: 150 mL saf etanol, 0,25 N derişiminde 30 mL asit ve 0,1 M derişiminde 10 mL NaBr
(oda sıcaklığı ve atmosferik basınç, 0,5 gr katalizör, O₂/H₂ : 2, 1 saat)
(50 mL/dk toplam besleme gazı akış hızı, 20 mL/dk O₂, 10 mL/dk H₂ ve N₂)

Bu çalışmanın önceki kısmında yapılan deneylerde SiO₂ destekli altın katalizörleri kullanıldığında en yüksek hidrojen peroksit oluşumu sıvı ortama fosforik asit eklendiğinde elde edilirken, Şekil 5.15'de bakır (II) oksit katalizörleri kullanıldığında

sıvı ortama sülfürik asit eklenmesi en yüksek hidrojen peroksit oluşumuna yol açtığı görülmektedir. Bakır (II) oksit sülfürik asit ile oda sıcaklığı ve atmosferik basınç koşullarında bakır sülfat oluşturmak üzere tepkimeye girmektedir (Patnaik, 2002). Bakır (II) oksit katalizörleri kullanıldığında sıvı ortam içerisine sülfürik asit eklenmesi ile yüksek hidrojen peroksit miktarları elde edilmesinin nedeni bakır sülfatın söz konusu tepkime için etkin olabilme ihtimali ile açıklanabilir.

Ayrıca tepkime ortamına halojenür eklenmesinin oluşan hidrojen peroksidin bozunmasını engellediği bilindiğinden iki farklı bromür tuzu (NaBr ve KBr) kullanılarak elde edilen değerler halojenür kullanılmayan tepkime sonucunda elde edilen ortalama H_2O_2 oluşum hız değerleri ile karşılaştırılmıştır. Şekil 5.16'da görülen sonuçlara göre halojenür kullanılmayan sıvı ortamda yapılan deneyler sonucunda çok az hidrojen peroksit oluşumu meydana gelirken, sıvı ortama Br^- temelli halojenürlerin eklenmesi ortalama hidrojen peroksit oluşum hızlarında önemli artışa neden olmuştur. En yüksek ortalama H_2O_2 oluşum hızı ise NaBr ile gözlenmiştir. Halojenür kullanılmayan tepkime sonunda oluşan hidrojen peroksit miktarının çok az olmasının nedeni belirli bir süre sonunda, oluşan hidrojen peroksidin suya bozunması olabilir.



Şekil 5.16. Tepkime ortamında kullanılan farklı halojenür ortalama H_2O_2 oluşum hızlarına etkisi (sıvı ortam:150 mL saf etanol, 0,25 N derişiminde 30 mL H_2SO_4 ve 0,1 M derişiminde 10 mL halojenür) (oda sıcaklığı ve atmosferik basınç, 0,5 gr katalizör, O_2/H_2 : 2, 1 saat) (50 mL/dk toplam besleme gazı akış hızı, 20 mL/dk O_2 , 10 mL/dk H_2 ve N_2)

5.2.5. Destek maddesinin etkisi

CuO temelli katalizörlerin hidrojenin doğrudan oksidasyonu yöntemi ile hidrojen peroksit üretiminde etkin oldukları gözlenmiştir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda CeO₂ ve farklı zeolit destek maddeleri ile hazırlanan değerli metal temelli katalizörler ile yapılan hidrojenin doğrudan oksidasyonu tepkimelerinde önemli miktarlarda hidrojen peroksit üretilmiş olması (Choudhary ve Samanta, 2005; Choudhary ve diğ., 2006b; Li ve diğ., 2006; Li ve diğ., 2007a; Li ve diğ., 2007b) sonucu bu çalışmada bakır (II) oksit temelli, CeO₂ ve farklı zeolitler ile desteklenmiş katalizörlerin etkinliklerinin incelenmesine karar verilmiştir. Bakır (II) oksit temelli katalizörlerde destek maddesinin etkisinin incelenmesi amacı ile farklı Si/Al oranlarındaki üç farklı zeolit (ZSM-5: Si/Al:30, ZSM5-50: Si/Al:50, ZSM5-90: Si/Al:90) ve ısıl bozunma yöntemi ile hazırlanan CeO₂ kullanılmıştır. Al₂O₃ çok düşük hidrojen peroksit seçiciliği sağladığı bilindiğinden dolayı denenme ihtiyacı duyulmamıştır (Lunsford, 2003; Ishihara ve diğ. 2005).

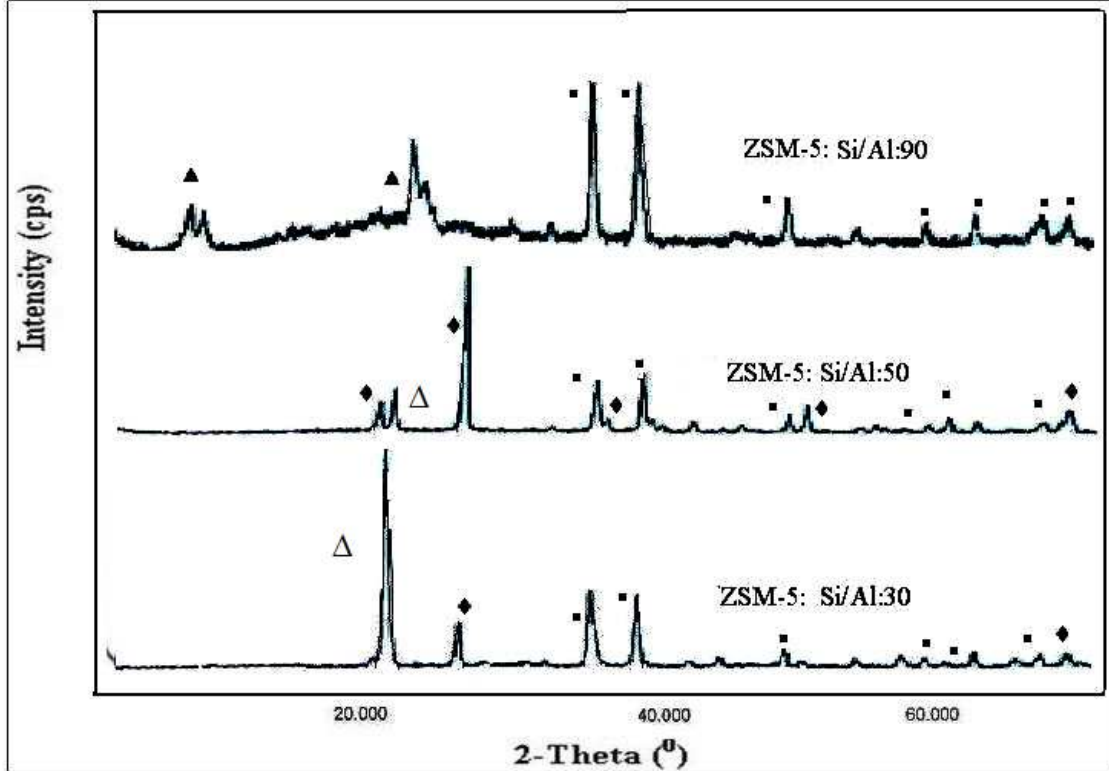
Ağırlıkça % 20 CuO içeren zeolit destekli katalizörlerin XRD grafikleri Şekil 5.17’de görülmektedir. Si/Al oranının 30 ve 50 olduğu destek maddeleri ile hazırlanan katalizörlerin XRD grafiklerinde alüminyumun AlPO₄ şeklinde bulunduğu görülmüştür. Si/Al oranının 30’dan 50’ye çıkarılması AlPO₄ yapısında azalma ve SiO₂ içeriğinde artma sağlamıştır.

Hazırlanan zeolit destekli CuO katalizörleri ile yapılan H₂O₂ üretim tepkimelerinde tepkimeye giren ve tepkimedenden çıkan gazların içerisindeki hidrojen miktarları gaz kromatografisi ile ölçülerek hidrojen dönüşmeleri, potasyum permanganat ile titrasyon yöntemi kullanılarak hidrojen peroksit seçicilikleri ve kazanç değerleri hesaplanmıştır. Hesaplamalar sırasında 5.1-5.3 numaralı denklemler kullanılmıştır.

$$H_2\text{dönüşmesi} = \frac{\text{Beslemedeki } H_2 \text{ mol miktarı} - \text{Tepkimedenden çıkan } H_2 \text{ mol miktarı}}{\text{Beslemedeki } H_2 \text{ mol miktarı}} \times 100 \quad (5.1)$$

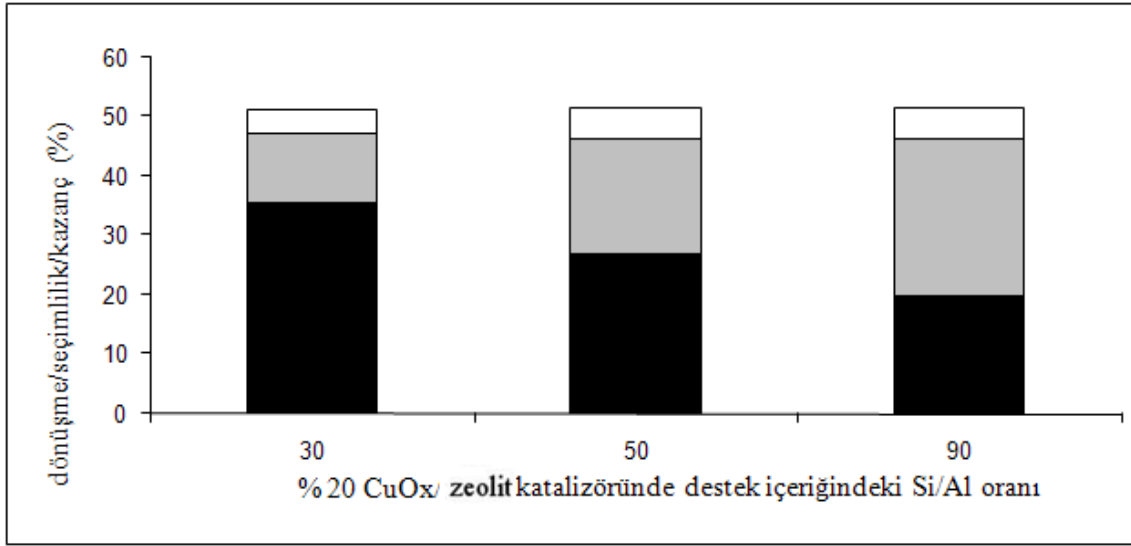
$$H_2\text{seçimliliği} = \frac{\text{Oluşan } H_2O_2 \text{ mol miktarı}}{\text{Beslemedeki } H_2 \text{ mol miktarı} - \text{Tepkimedeki } H_2 \text{ mol miktarı}} \times 100 \quad (5.2)$$

$$H_2\text{seçimliliği} = \frac{\text{Oluşan } H_2O_2 \text{ mol miktarı}}{\text{Beslemedeki } H_2 \text{ mol miktarı}} \times 100 \quad (5.3)$$



Şekil 5.17: Farklı Si/Al oranlarındaki zeolit destekler ile hazırlanan ağırlıkça %20'lik CuO katalizörlerinin XRD grafikleri (▲ ZSM5, ■ CuO, △ AlPO₄, ◆ SiO₂)

SiO₂, CeO₂ destekli CuO katalizörlerinin yer aldığı tepkimeler sonucunda ölçülen hidrojen dönüşmeleri, hidrojen peroksit seçimlilikleri ve elde edilen hidrojen peroksit kazançları ise Şekil 5.18 ve 5.19'de görülmektedir. Tepkimeler 150 mL hacminde saf etanol çözücü ortamına 0,25 N derişiminde 30 mL H₂SO₄ ve 0,1 M derişiminde 10 mL NaBr eklenmesi ile elde edilen tepkime ortamında, O₂/H₂:2/1 gaz oranında ve 50 mL'lik gaz akış hızı ile gerçekleştirilmiştir.



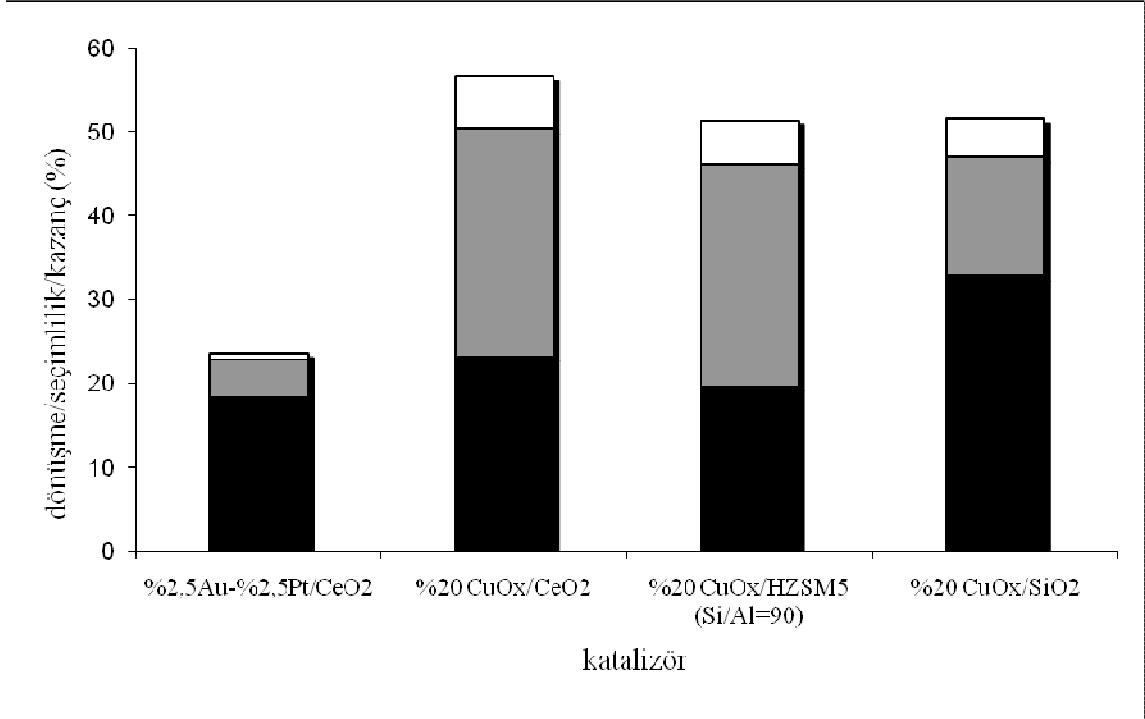
Şekil 5.18: Farklı Si/Al oranlarındaki zeolit destekli CuO katalizörlerinin etkinlikleri (siyah zemin H₂ dönüşme yüzdesi, gri zemin H₂O₂ seçimliliğini, beyaz zemin H₂O₂ kazanç yüzdesi) (50 mL/dk toplam besleme gazı akış hızı, 20 mL/dk O₂, 10 mL/dk H₂ ve N₂)

Farklı Si/Al oranlarında zeolit destekleri ile hazırlanan ağırlıkça % 20'lik CuO katalizörleri ile gerçekleştirilen tepkimeler sonucunda elde edilen grafikler incelendiğinde Si/Al oranının artması hidrojen dönüşme değerlerinde azalmaya yol açmıştır. Si/Al oranı 30 iken % 35 civarında olan hidrojen dönüşmesi Si/Al oranının 90'a çıkarılması ile % 20 civarına düşmüştür.

Si/Al oranının artırılması ise hidrojen peroksit seçimliliklerinde artmaya neden olmuştur. Si/Al oranı 30 iken % 10 civarında olan hidrojen peroksit seçimliliği oranın 50'ye çıkarılması ile yaklaşık %20'ye ve 90'a çıkarılması ile yaklaşık % 25'e kadar yükselmiştir. En yüksek hidrojen peroksit miktarı denenilen oranlar arasında en yüksek oran olan 90 ile hazırlanan katalizör ile elde edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar Al₂O₃ destek maddesi ile düşük hidrojen peroksit miktarı elde edilen çalışmaları desteklemektedir (Lunsford, 2003; Ishihara ve diğ. 2005).

Çalışmanın önceki kısımlarında etkin olduklarına karar verilen ağırlıkça % 20'lik CuO/SiO₂ ve % 2,5 Au- % 2,5 Pt/CeO₂ katalizörleri de kıyaslama amacı ile tekrar

denenmiş ve hidrojen dönüşümleri ile hidrojen peroksit seçimlilikleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.19'da görülmektedir.



Şekil 5.19: Farklı destek maddeleri ile hazırlanan CuO katalizörlerinin etkinlikleri (siyah zemin H₂ dönüşme yüzdesi, gri zemin H₂O₂ seçimliliğini, beyaz zemin H₂O₂ kazanç yüzdesi) (50 mL/dk toplam besleme gazı akış hızı, 20 mL/dk O₂, 10 mL/dk H₂ ve N₂)

İncelenen katalizörler arasında en yüksek hidrojen dönüşmesi silika destekli katalizör ile elde edilmiştir. Dönüşmenin fazla olmasına rağmen bu katalizör ile yeterli hidrojen peroksit seçimliliğine ulaşılmamıştır. En yüksek hidrojen peroksit seçimliliği ve kazancı %20 CuO/CeO₂ katalizörü ile sağlanmıştır. Bu katalizör ile sırasıyla % 27 ve % 6 hidrojen peroksit seçimlilik ve kazanç değerlerine ulaşılmıştır.

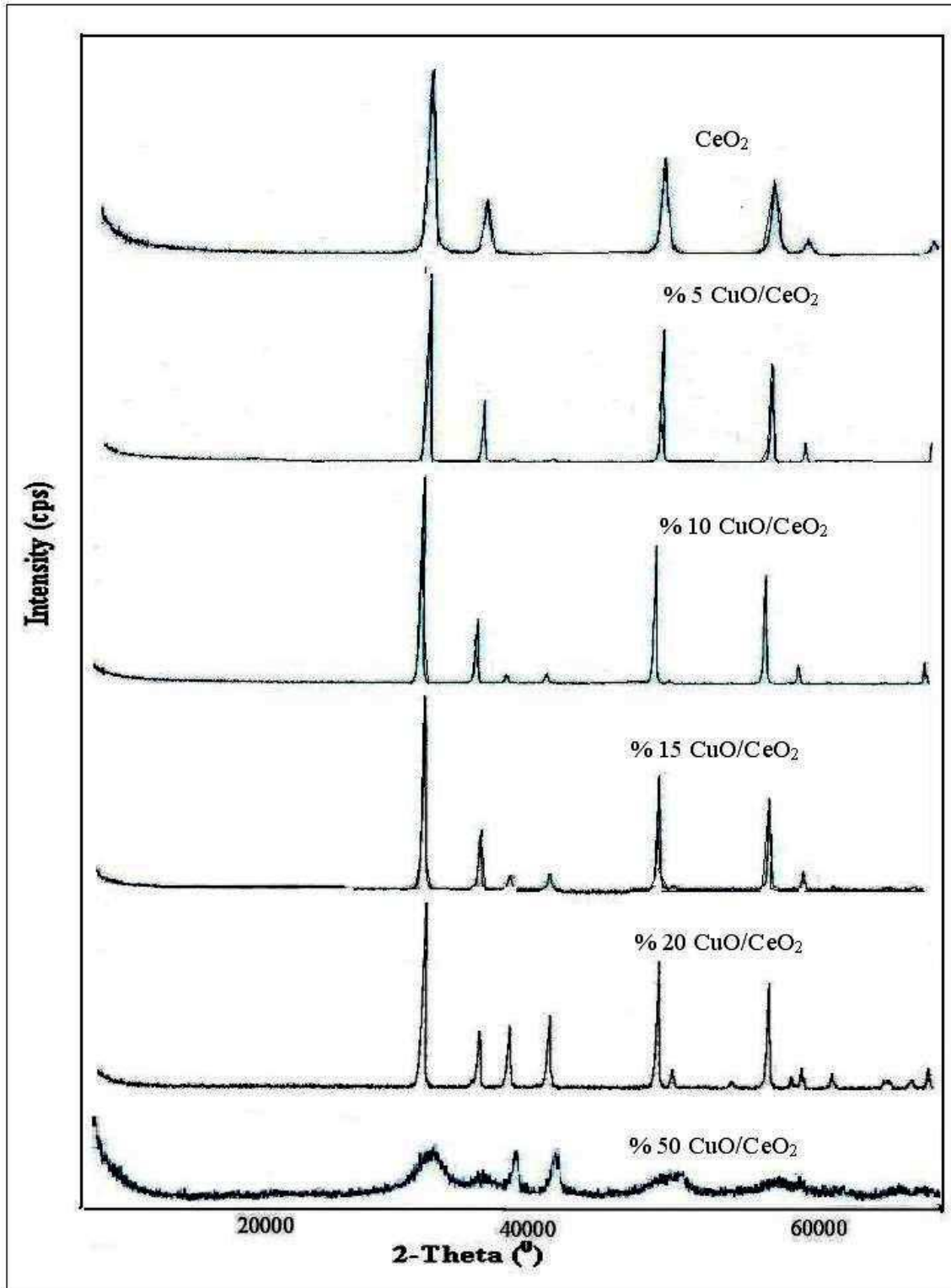
5.3. CeO₂ Destekli Bazik CuO_x Katalizörü ile Hidrojenin Doğrudan Oksidasyonu

Çalışmanın bir önceki aşamasında CeO₂ destekli bazik katalizör ile en yüksek hidrojen peroksit oluşumu gözlemlendiğinden dolayı bu aşamada CuO_x/CeO₂ katalizörünün özellikleri ve tepkime koşullarının iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Katalizör üzerindeki bakır oksit miktarının, tepkime süresinin, tepkime ortamına eklenen asit ve halojenürlerin cinsi ve derişimlerinin etkilerinin incelenmesine karar verilmiştir.

5.3.1. CuO_x/CeO₂ katalizörlerinin karakterizasyonu

CeO₂ destekli, ağırlıkça % 5, 10, 15, 20 ve 50 olmak üzere beş farklı CuO_x miktarlarında hazırlanan katalizörlerin XRD grafikleri Şekil 5.20'de görülmektedir. Kuruluğa kadar emdirme yöntemi ile hazırlanan ağırlıkça % 5, 10, 15 ve 20 bakır oksit içeren katalizörlerde görülen kristal yapının birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan ağırlıkça % 50'lik CuO/CeO₂ katalizörü ile elde edilemediği ve bu katalizörün amorf bir yapı oluşturduğu görülmektedir.

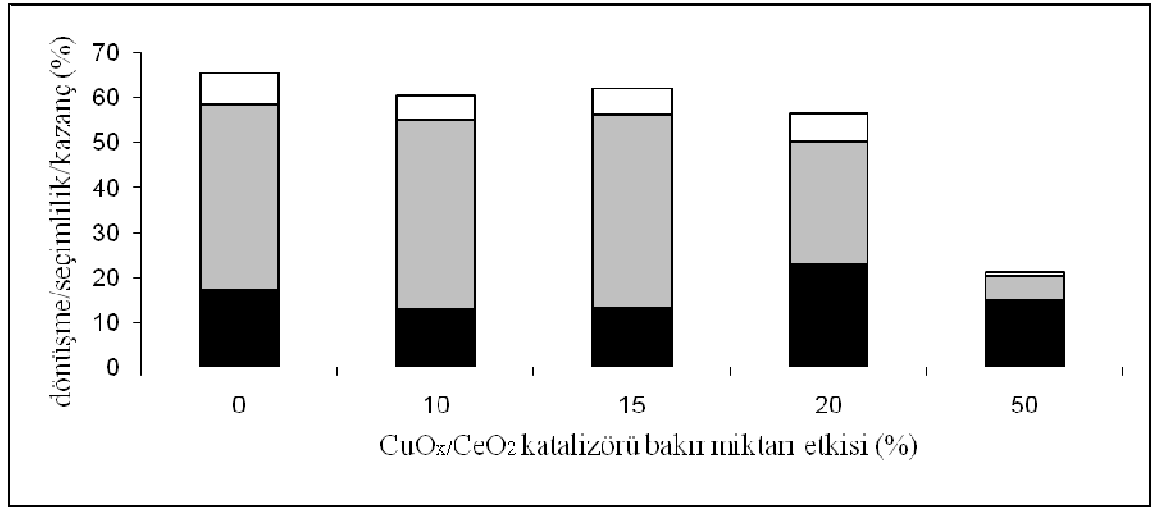
Ağırlıkça % 20'lik CuO/CeO₂ katalizörü ile diğerlerine kıyasla yüksek hidrojen peroksit üretimi sağlanmasından dolayı bu katalizörün toplam yüzey alanının test edilmesine karar verilmiştir. Boğaziçi Üniversitesi, Katalizör Teknolojisi ve Reaksiyon Mühendisliği Laboratuvarı (CATREL)'de bulunan test cihazı kullanılmış ve bu katalizörün toplam yüzey alanının 58 m²/g olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5.20: Farklı miktarlarda CuO içeren CeO₂ destekli katalizörlerin XRD grafikleri

5.3.2. Bakır oksit miktarının etkisi

CeO₂ destek maddesi üzerine bakır oksidin miktarının incelenmesi için beş farklı CuO miktarında katalizör hazırlanmış ve söz konusu tepkimede incelenmiştir. Daha önce de belirtildiği gibi ağırlıkça % 5-10-15 ve 20 bakır oksit içeren CuO_x/CeO₂ katalizörleri kuruluğa kadar emdirme yöntemi ile % 50 bakır oksit içeren CeO₂ temelli katalizör ise birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanmıştır.



Şekil 5.21: Farklı miktarlarda CuO ile hazırlanan katalizörlerin etkinlikleri (siyah zemin H₂ dönüşme yüzdesi, gri zemin H₂O₂ seçimliliğini, beyaz zemin H₂O₂ kazanç yüzdesi) (50 mL/dk toplam besleme gazı akış hızı, 20 mL/dk O₂, 10 mL/dk H₂ ve N₂)

Farklı miktarlarda CuO içeren CeO₂ destekli katalizörler ile yapılan tepkimeler sonucunda elde edilen hidrojen dönüşümü, hidrojen peroksit seçimliliği ve hidrojen peroksit kazançları Şekil 5.21’de görüldüğü gibidir. Söz konusu grafik incelendiğinde en yüksek hidrojen dönüşümünün ağırlıkça % 20’lik katalizör ile elde edildiği görülmektedir. Ağırlıkça % 5, 10 ve 15 CuO içeren CeO₂ destekli katalizör ile yaklaşık % 10 civarında hidrojen dönüşmesi gözlenirken % 20 CuO içeren katalizör ile bu dönüşme miktarı iki katına kadar yükselmiştir.

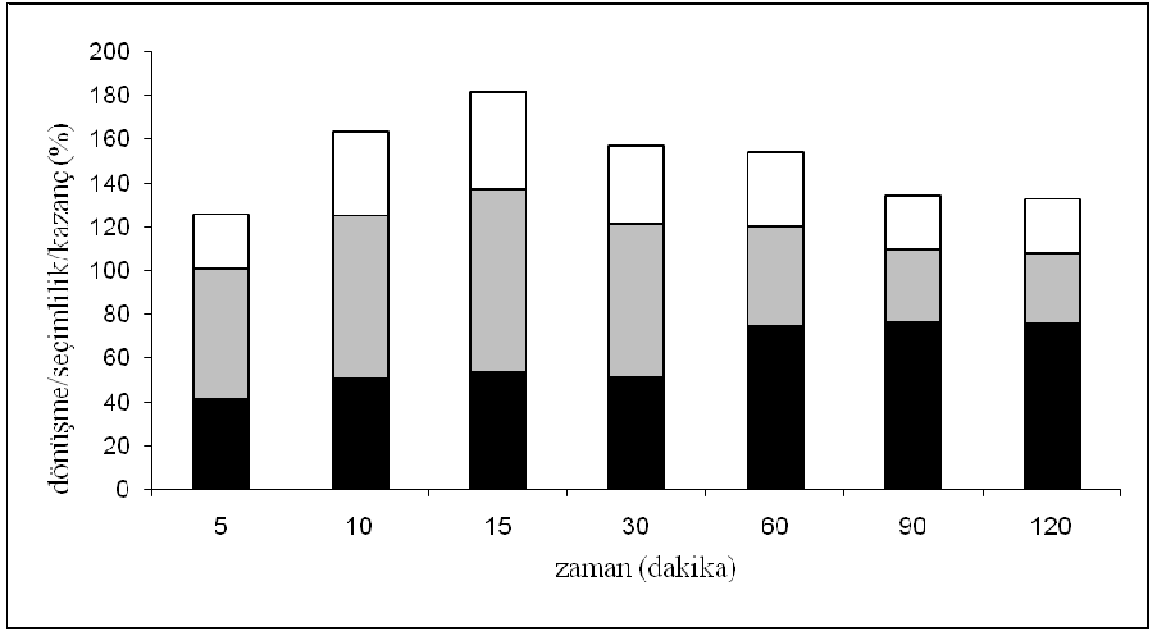
CuO miktarı arttıkça hidrojen peroksit seçimliliğinin azalmış olmasına rağmen en yüksek H₂O₂ oluşumu, yüksek dönüşme değerine sahip olduğu için ağırlıkça % 20'lik CuO/CeO₂ ile elde edilmiştir. Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan % 50'lik CuO/CeO₂ ile çok düşük hidrojen peroksit seçimliliği gözlenmiştir. Farklı katalizör hazırlama yöntemleri kullanıldığı için bu katalizör diğerleri ile doğrudan kıyaslanamayacağı gibi çok yüksek CuO miktarlarında hidrojen peroksit üretiminin azaldığı sonucuna varılabilir.

5.3.3. Tepkime süresinin hidrojen peroksit üretimine etkisi

Hidrojenin doğrudan oksidasyonu tepkimesi ile hidrojen peroksit oluşumunun yanı sıra su oluşumu da gözlenmektedir. Bu tepkime ile doğrudan su oluşumunun yanı sıra oluşan hidrojen peroksidin suya bozunması da zamanla gerçekleşebilen bir tepkimedir. Bu nedenle hidrojen peroksit üretiminin gerçekleştirileceği tepkime süresi önemli bir parametredir.

Çalışmanın bu kısmında ağırlıkça % 20'lik CuO/CeO₂ katalizörü kullanarak tepkime süresinin hidrojen peroksit üretimi üzerine etkisi 7 farklı tepkime süresinde (5, 10, 15, 30, 60, 90 ve 120 dk) incelenmiş ve sonuçlar Şekil 5.22'de sunulmuştur. Tepkimeler saf etanol çözücüsüne 0,25 N H₂SO₄ ve 0,1 M NaBr eklenmesi ile elde edilen tepkime ortamında, O₂/H₂:2/1 gaz oranında ve 50 mL'lik gaz akış hızı ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın bu kısmından sonra daha önceden 20 mL O₂, 10 mL/dk H₂ ve 20 mL/dk N₂ akış hızları ile sağlanan 50 mL/dk toplam akış hızı yerine daha yüksek hidrojen dönüşmesi sağlandığı belirlenen 30 mL O₂, 15 mL/dk H₂ ve 5 mL/dk N₂ akış hızları ile devam edilmiştir.

İlk 30 dakikada % 40-45 civarında hidrojen dönüşmesi elde edilirken 60-120 dakikalık tepkime sürelerinde bu dönüşme değerleri % 70 civarına yükselmiştir. 60. dakikada daha kısa tepkime sürelerine kıyasla en yüksek hidrojen dönüşmesi elde edilmiş ve daha uzun tepkime zamanlarında katalizörün hidrojen dönüşmesinde kararlılık gösterdiği gözlenmiştir.



Şekil 5.22: Farklı tepkime sürelerinde %20'lik CuO/CeO₂ katalizörlerinin etkinlikleri (siyah zemin H₂ dönüşme yüzdesi, gri zemin H₂O₂ seçimliliğini, beyaz zemin H₂O₂ kazanç yüzdesi) (50 mL/dk toplam besleme gazı akış hızı, 30 mL/dk O₂, 15 mL/dk H₂ ve N₂)

Tepkime sürelerinin hidrojen peroksit seçimliliği üzerine etkileri incelendiğinde ise kısa tepkime sürelerinde hidrojen peroksit seçimliliklerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. 15. dakikada % 80 değerinde en yüksek seçimlilik elde edilmiş ve tepkime süresi arttıkça hidrojen peroksit seçimliliklerinde azalma meydana gelmiştir. Bunun nedeni oluşan hidrojen peroksidin zamanla suya bozunmasıdır.

Daha kısa tepkime sürelerinde daha yüksek hidrojen peroksit seçimliliği elde edilmesine rağmen 60. dakikada en yüksek dönüşüm elde edildiğinden dolayı tepkimeler sonucunda en fazla hidrojen peroksit kazancı bu tepkime süresinde elde edilmiştir ve tepkime süresi arttıkça hidrojen peroksit seçimliliğinde azalma görülmüştür. Bunun sonucunda da hidrojen peroksit kazançları 60. dakikadan sonra zamanla azalmıştır. Bu nedenle bu çalışmada bakır oksit temelli katalizörler ile 60 dakika tepkime sürelerinde çalışılmıştır.

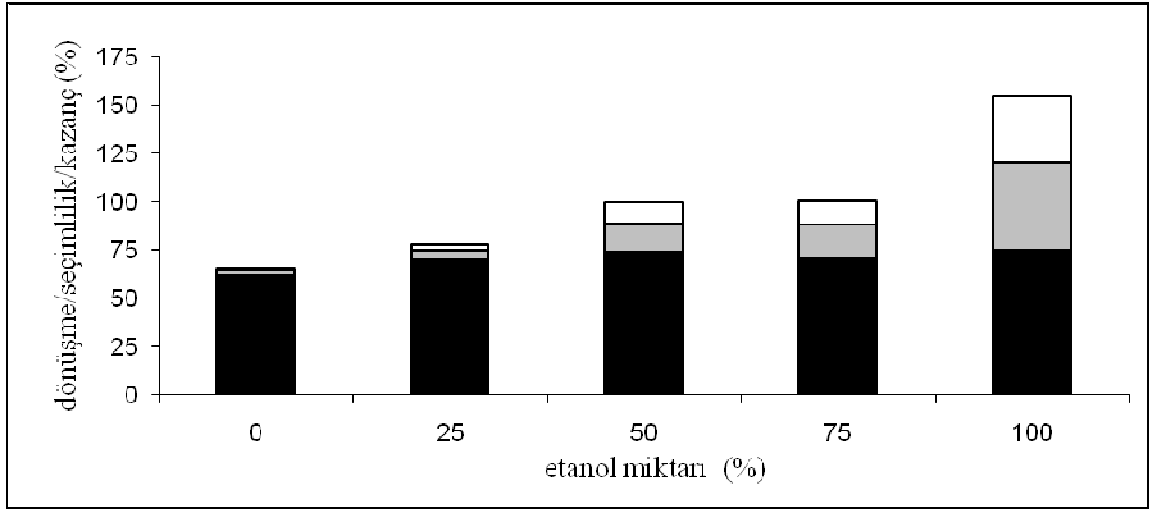
5.3.4. Tepkime ortamındaki etanol miktarının hidrojen peroksit üretimine etkisi

Ağırlıkça % 20 CuO içeren katalizör ile diğerlerine kıyasla daha yüksek hidrojen dönüşmesi gözlemlendiğinden dolayı bu katalizör eşliğinde hidrojen peroksit seçimliliğinin artırılması çalışmalarına ve bu amaçla da tepkime ortamının incelenmesine karar verilmiştir. Hidrojenin doğrudan oksidasyonu yöntemi ile hidrojen peroksit üretiminde en önemli ve belirleyici tepkime basamağı hidrojenin hazırlanan sıvı tepkime ortamında çözünme basamağıdır. Bu nedenle sıvı tepkime ortamının seçimi çok büyük önem taşımaktadır.

Çalışmanın bu kısmında tepkime ortamında bulunan ve çözücü olarak kullanılan etanol miktarının hidrojen peroksit üretimi üzerine etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Etanolün 5 farklı miktarlarında (hacimce % 0, 25, 50, 75 ve 100) hidrojen dönüşmesi ve hidrojen peroksit oluşumu incelenmiştir. Etanol miktarının etkisi ile ilgili yapılan çalışmanın sonucu Şekil 5.23’de görülmektedir.

Tepkimeler 150 mL hacmindeki etanol+su çözücü ortamına 0,25 N derişiminde 30 mL H₂SO₄ ve 0,1 M derişiminde 10 mL NaBr eklenerek, O₂/H₂ : 2/1 gaz oranında ve 50 mL’lik gaz akış hızı ile ve 0,5 gram ağırlıkça % 20’lik CuO/CeO₂ katalizörleri kullanarak gerçekleştirilmiştir.

Şekil 5.23’de görüldüğü gibi etanol miktarı etkisinin incelendiği tepkimelerde hidrojen dönüşme miktarları etanol miktarının artması ile % 62’den % 75’e artmaktadır. Aynı şekilde etanol miktarının artması hidrojen peroksit seçimliliklerini arttırmış ve buna bağlı olarak tepkime sonunda elde edilen hidrojen peroksit miktarlarında önemli bir artış gözlenmiştir.



Şekil 5.23: Tepkime ortamındaki farklı etanol derişimlerinin H₂O₂ üretimi üzerine etkisi (siyah zemin H₂ dönüşme yüzdesi, gri zemin H₂O₂ seçimliliğini, beyaz zemin H₂O₂ kazanç yüzdesleri) (50 mL/dk toplam besleme gazı akış hızı, 30 mL/dk O₂, 15 mL/dk H₂ ve N₂)

Tepkime ortamında etanol miktarının azalması ve su miktarının artması hidrojen dönüşmelerinde ve hidrojen peroksit oluşumunda azalmaya neden olmuştur. Çözücü olarak sadece su kullanıldığında % 2 olan hidrojen peroksit seçimliliği etanol ilave edilmesi ile artmış ve saf etanol tercih edildiğinde bu değer % 46'ya yükselmiştir. Bölüm 2'de daha önceden belirtildiği gibi hidrojenin doğrudan oksidasyonu tepkimesi ile hidrojen peroksit üretilmesinde en önemli tepkime basamağının hidrojenin sıvı ortam içerisinde çözünme basamağı olması ve hidrojenin su ve etanol içerisinde çözünürlüğünün sırasıyla 1,62 ve 7,5 mg/L olması nedeniyle daha yüksek etanol miktarlarında daha fazla hidrojen peroksit üretimi gerçekleşmiştir. Bu gözleme dayanarak çalışmanın devam eden kısmında daha önce yapıldığı gibi saf etanol kullanarak devam edilmesine karar verilmiştir.

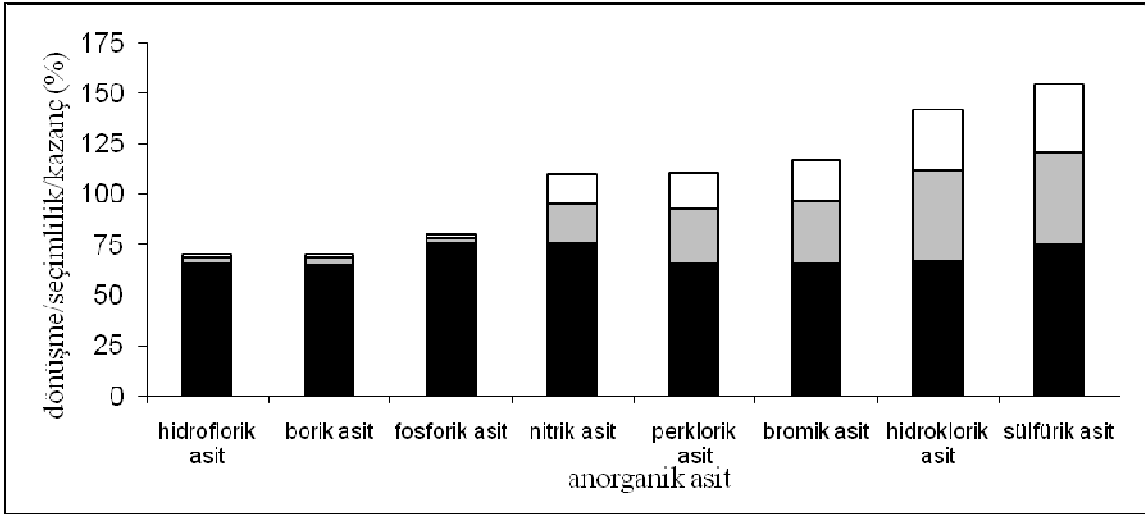
5.3.5. Tepkime ortamındaki asidin hidrojen peroksit üretimine etkisi

Hidrojenin doğrudan oksidasyonu tepkimesi ile hidrojen peroksit oluşumunun artırılması için Bölüm 2'de ayrıntılı olarak anlatıldığı gibi asitlerin çok büyük bir önemi vardır. Çalışmanın bu kısmında tepkime ortamında kullanılan asitlerin etkilerinin incelenmesi amacıyla CeO₂ destekli ağırlıkça % 20'lik bakır (II) oksit katalizörleri ile 8

farklı anorganik asit (hidroflorik asit, borik asit, fosforik asit, nitrik asit, perklorik asit, bromik asit, hidroklorik asit ve sülfürik asit) ve 6 farklı organik asit (akrilik asit, asidik asit, benzoik asit, okzalik asit, sitrik asit ve fenol) ile tepkimeler gerçekleştirilmiş ve hidrojen peroksit seçimlilikleri karşılaştırılmıştır.

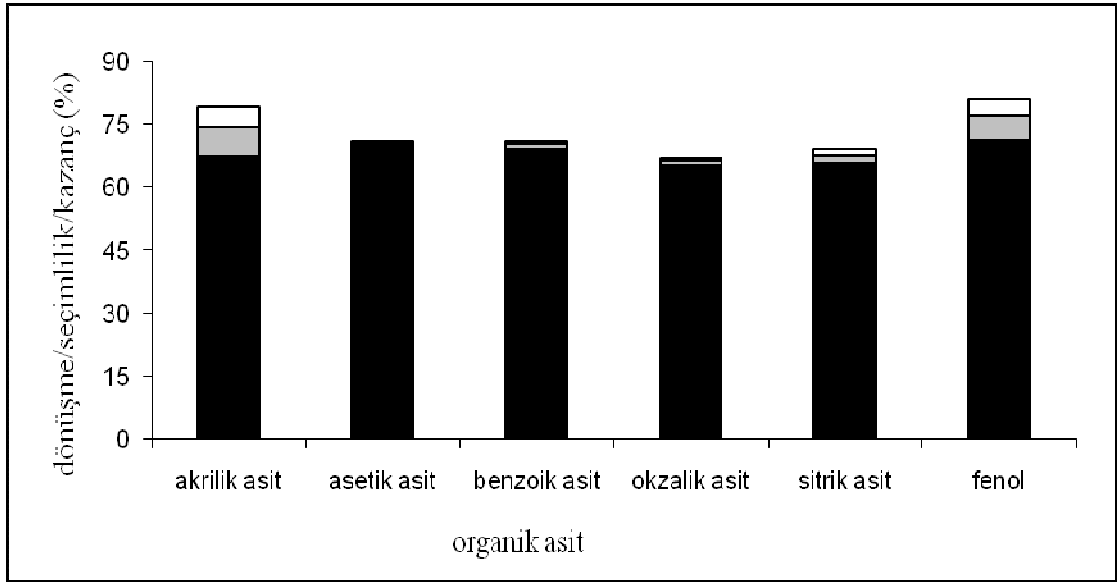
Tepkimeler 150 mL hacminde saf etanol ve 0,1 M derişimli 10 mL hacminde NaBr içeren tepkime ortamına 0,25 N derişiminde ve 30 mL hacminde asitler eklenerek atmosferik basınç ve oda sıcaklığında, 0,5 gram katalizör kullanılarak, $O_2/H_2 : 2/1$ gaz oranında, toplam 50 mL/dk toplam gaz akış hızında yapılmıştır.

Şekil 5.24’de görüldüğü gibi belirtilen tepkime ortamında kullanılan anorganik asitlerin tümü % 70-75 civarında hidrojen dönüşmesine neden olmuştur. Fakat hidroflorik asit, borik asit ve fosforik asit kullanıldığında tepkimenin büyük miktarda su oluşumu yönünde yürüdüğü görülmüştür. Bu asitler ile hidrojen peroksit seçimliliği % 2-3 civarında kalmıştır. Seçimliliğin düşük olması nedeniyle de hidrojen peroksit kazancı çok az olmuştur.



Şekil 5.24: Tepkime ortamındaki farklı anorganik asitlerin H_2O_2 üretimi üzerine etkisi (siyah zemin H_2 dönüşme yüzdesi, gri zemin H_2O_2 seçimliliğini, beyaz zemin H_2O_2 kazanç yüzdeleri) (50 mL/dk toplam besleme gazı akış hızı, 30 mL/dk O_2 , 15 mL/dk H_2 ve N_2)

Denenen diğ er anorganik asitler ile elde edilen hidrojen peroksit seçimlilik değerleri b y u k t e n k u  u ğ e d o ğ ru s ı r a l a n d ı ğ ı n d a Ő u s ı r a y ı i z l e m e k t e d i r : s u l f u r i k a s i t > h i d r o k l o r i k a s i t > b r o m i k a s i t > p e r k l o r i k a s i t > n i t r i k a s i t . B u s ı r a l a m a y a b a ğ l ı o l a r a k e l d e e d i l e n h i d r o j e n p e r o k s i t k a z a n  d e ğ e r l e r i d e a y n ı s ı r a l a m a s o n u c u n u v e r m e k t e d i r . E l d e e d i l e n h i d r o j e n d  n u Ő m e s i d e ğ e r l e r i  o k b y u k u k f a r k l ı l ı k l a r g  s t e r m e z k e n a n o r g a n i k a s i t o l a r a k s u l f u r i k a s i t k u l l a n ı l d ı ğ ı n d a d i ğ e r l e r i n e k ı y a s l a e n f a z l a h i d r o j e n p e r o k s i t s e  i m l i l i ğ i e l d e e d i l m i Ő t i r . B u s o n u  l i t e r a t u r d e y a p ı l a n b i r  a l ı Ő m a d a s u l f u r i k a s i d i n e t a n o l  o z u c u s u i  i n d e d i ğ e r a s i t l e r e k ı y a s l a d a h a f a z l a h i d r o j e n p e r o k s i t s e  i m l i l i ğ i s a ğ l a d ı ğ ı b i l g i s i n i d e s t e k l e m e k t e d i r (H a n v e L u n s f o r d , 2 0 0 5 a) .



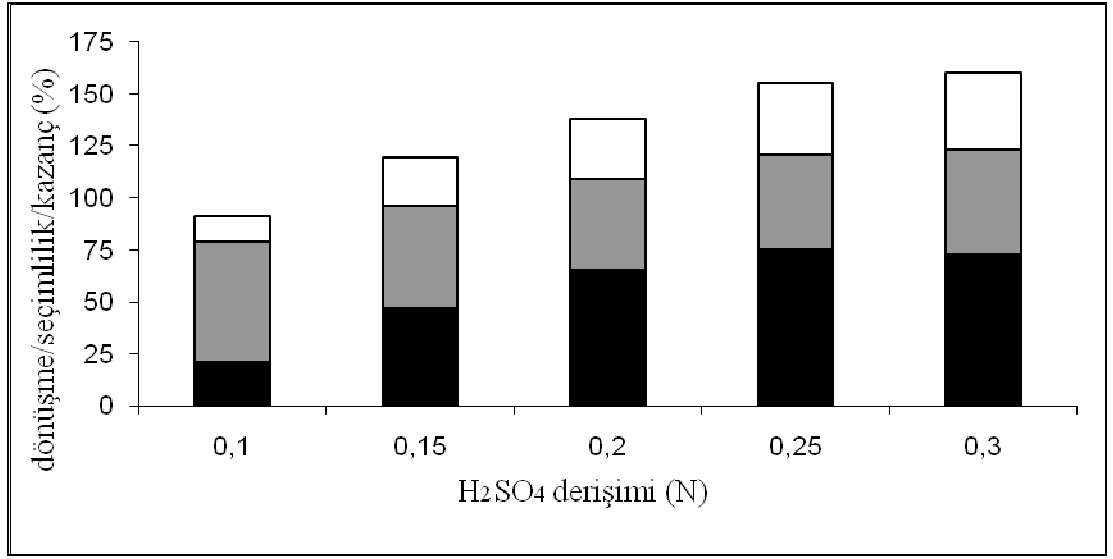
Ő ekil 5.25: Tepkime ortamındaki farklı organik asitlerin H₂O₂ u r e t i m i u z e r i n e e t k i s i (s i y a h z e m i n H₂ d  n u Ő Ő m e y u z d e s i , g r i z e m i n H₂O₂ s e  i m l i l i ğ i n i , b e y a z z e m i n H₂O₂ k a z a n  y u z d e l e r i) (5 0 m L / d k t o p l a m b e s l e m e g a z ı a k ı Ő h ı z ı , 3 0 m L / d k O₂ , 1 5 m L / d k H₂ v e N₂)

Organik asitlerin tepkime ortamındaki etkilerini incelemek amacıyla yapılan tepkimelerin sonuçları ise Ő ekil 5.25’de g  r u l m e k t e d i r . O r g a n i k a s i t l e r , a n o r g a n i k a s i t l e r i l e  o k y a k ı n h i d r o j e n d  n u Ő Ő m e s o n u  l a r ı v e r m i Ő t i r . F a k a t t e p k i m e o r t a m ı n d a o r g a n i k a s i t k u l l a n ı l m a s ı y u k s e k m i k t a r l a r d a s u o l u Ő u m u n a n e d e n o l m u Ő t u r . A s e t i k a s i t k u l l a n ı l d ı ğ ı n d a h i  h i d r o j e n p e r o k s i t o l u Ő u m u m e y d a n a g e l m e z i k e n a k r i l i k a s i t v e f e n o l i l e % 5 c i v a r ı n d a , b e n z o i k a s i t , o k z a l i k a s i t v e s i t r i k a s i t i l e % 1-2 a r a l ı ğ ı n d a h i d r o j e n

peroksit seçimliliğine ulaşılabilmektedir. Hidrojen peroksit seçimliliğinin çok düşük miktarlarda olmasından dolayı organik asitlerin bu tepkime için uygun asitler olmadığı görülmektedir.

Sülfürik asit kullanarak yüksek miktarda hidrojen peroksit elde edilebildiği sonucuna varılmasının ardından asit derişiminin etkisinin incelenmesine karar verilmiştir. Bu amaçla hidrojenin doğrudan oksidasyonu tepkimeleri ağırlıkça % 20'lik CuO/CeO₂ katalizörü ile farklı derişimlerde H₂SO₄ kullanarak yapılmıştır. Tepkime ortamına farklı derişimlerde 30 mL hacminde H₂SO₄'ün yanısıra 150 mL hacminde saf etanol ve 0,1M derişiminde 10 mL hacminde NaBr eklenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.26'da görülmektedir.

Düşük H₂SO₄ derişimleri düşük hidrojen dönüşmelerine neden olmuştur. H₂SO₄ derişiminin artırılması hidrojen dönüşmelerinde artışa yol açmıştır. 0,1 N sülfürik asit ile % 20 civarında hidrojen dönüşmesi meydana gelirken 0,25 N derişiminde % 75'e kadar çıkmıştır. Hidrojen dönüşmesinin aksine hidrojen peroksit seçimliliği asit derişiminin 0,1 N'den 0,25 N'e artırılması sonucu % 58'den % 46'ya düşmüştür. Bunun nedeni yüksek derişimlerde hidrojen peroksit bozunmasının meydana gelmesi olabilir. Tüm bu sonuçların yanı sıra hidrojen dönüşmesi ve hidrojen peroksit seçimlilikleri ve kazançları 0,25 N derişiminin üzerinde aynı sonuçları vermiştir.

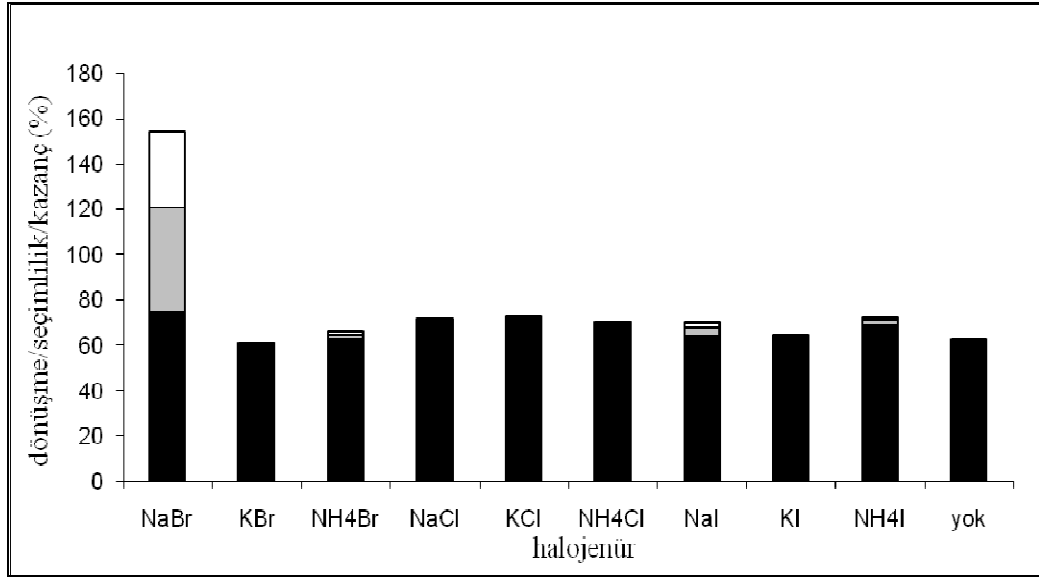


Şekil 5.26: H₂SO₄ derişiminin H₂ dönüşmesine, H₂O₂ seçimliliği ve kazancına etkisi (sıvı ortam: 150 mL saf etanol, farklı derişimlerde 30 mL H₂SO₄ ve 0,1 M derişiminde 10 mL halojenür (50 mL/dk toplam besleme gazı akış hızı, 30 mL/dk O₂, 15 mL/dk H₂ ve N₂))

5.3.6. Tepkime ortamındaki halojenürün hidrojen peroksit üretimine etkisi

Çözücü ortamına asidin yanısıra halojenürün eklenmesi oluşan hidrojen peroksidin bozunmasını azaltmaktadır. Çalışılan tepkime koşullarına en uygun halojenürün belirlenmesi amaçlanırken Br, Cl ve I temelli farklı halojenürler denenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.27’de gösterilmiştir.

Tepkimeler 150 mL hacminde saf etanole 0,25 N derişiminde 30 mL hacminde H₂SO₄ ve 0,1 M derişiminde 10 mL hacminde farklı halojenürler eklenmesi ile elde edilen sıvı ortam içerisine 0,5 gram %20’lik CuO/CeO₂ katalizörü ekleyerek, O₂/H₂ : 2/1 gaz oranında ve 50 mL’lik gaz akış hızı sağlayarak gerçekleştirilmiştir.

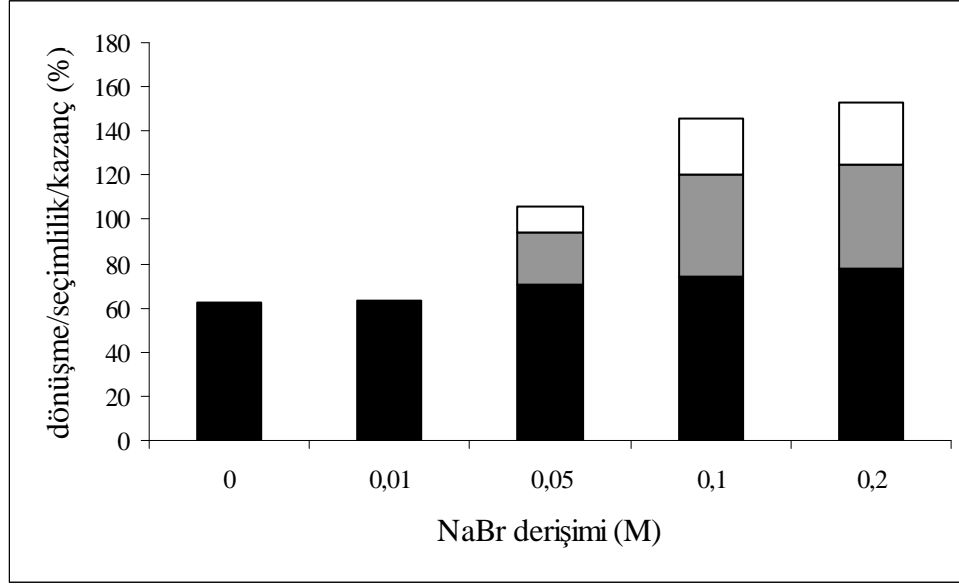


Şekil 5.27: Tepkime ortamındaki farklı halojenürlerin H₂O₂ üretimi üzerine etkisi (siyah zemin H₂ dönüşme yüzdesi, gri zemin H₂O₂ seçimliliğini, beyaz zemin H₂O₂ kazanç yüzdeleri)

Şekil 5.27’de görüldüğü gibi dönüşmeler arasında büyük farklılıklar elde edilmezken hidrojen peroksit seçimlilikleri arasında ise büyük farklılıklar gözlenmiştir. İncelenen halojenürler arasında en uygun halojenürün NaBr olduğu göze çarpmaktadır. Elde edilen hidrojen peroksit kazançları göz önünde bulundurularak halojenürlerin etkinlik sıralaması şu şekilde yapılmıştır:



NaBr kullanıldığında diğer halojenürlere kıyasla daha yüksek hidrojen peroksit üretimi meydana gelmesinin ardından NaBr derişiminin incelenmesine karar verilmiştir. Halojenür etkisi 5 farklı derişimde (0, 0,01, 0,05, 0,1 ve 0,2 M) incelenmiştir. Ağırlıkça % 20’lik 0,5 gram CuO/CeO₂ katalizörü eşliğinde çözücü olarak 150 mL saf etanol ve asit olarak 0,25 N derişiminde 30 mL H₂SO₄ kullanarak 10 mL hacmindeki NaBr derişimi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.28’de görülmektedir.



Şekil 5.28: Tepkime ortamında bulunan halojenür derişiminin hidrojen dönüşmesine, H₂O₂ seçimliliği ve kazancına etkisi (çözücü: etanol, asit: 0,25 N H₂SO₄)

Halojenür derişiminin hiç halojenür kullanılmayan durumdan 0,05 M'e yükseltilmesi hidrojen dönüşmesinin % 60 civarından % 75 civarına yükselmesine yol açmıştır. Fakat 0,05 M'den düşük NaBr derişimlerinde tepkime sonucu ürün oluşumu tamamen su yönünde olmuştur. Derişimin 0,05 M'den 0,1 M'e arttırılması hidrojen peroksit seçimliliğinde önemli bir artışa (% 23'den % 46'ya) yol açmıştır. NaBr derişiminin 0,1 M'den 0,2 M'e arttırılması ile çok önemli bir değişime neden olmamış ve % 48 hidrojen peroksit seçimliliği gözlenmiştir.

5.4. Elde Edilen Deneysel Değerlerin Literatür ile Karşılaştırılması

Değerli metal ve bakır oksit temelli katalizörler kullanılarak yapılan bu çalışma sonunda elde edilen değerler literatürde mevcut olan ve en yüksek hidrojen peroksit oluşumu sağlanan çalışmalar ile karşılaştırılmıştır. Literatürdeki çalışmalar arasında en yüksek H₂O₂ üretim hızı ve kazancı elde edilen Liu ve Lunsford (2006a)'un çalışmasında ağırlıkça % 5 Pd/SiO₂ katalizörü kullanarak etanol ve H₂SO₄'den oluşan sıvı ortam içerisinde gerçekleştirdikleri 6 saatlik tepkime sonunda 146 µmol/dk/g_{kat} ve 8 saat sonunda 196 µmol/dk/g_{cat} ortalama H₂O₂ üretim hızı elde etmişlerdir. Değerli metaller

ile yapılan mevcut çalışmanın sonucunda elde edilen hidrojen peroksit miktarları literatürdeki bu çalışma ile karşılaştırılmıştır. % 2,5 Au-% 2,5 Pt/CeO₂ kullanılan ve etanol, H₂SO₄ ve NaBr çözücü ortamı içerisinde gerçekleştirilen 3 saatlik tepkimenin sonunda 120 µmol/dk/g_{kat} ortalama H₂O₂ üretim hızı elde edilmiştir. Bu sonuç CeO₂ destekli ve Au-Pt temelli katalizörün hidrojenin doğrudan oksidasyonu tepkimesinde ümit verici bir katalizör olduğu görülmektedir.

Liu ve Lunsford'un (2006a) aynı çalışmasında ölçülen hidrojen dönüşmeleri, hidrojen peoksit seçimlilikleri ve kazanç değerleri sırasıyla % 95, 29 ve 28 ölçülürken bakır oksit temelli % 20'lik CuO/CeO₂ katalizörü ile ve etanol, H₂SO₄ ve NaBr çözücü ortamı içerisinde gerçekleştirilen bir saatlik tepkimenin sonunda sırasıyla 75, 46 ve 26 olarak ölçülmüştür. Ortalama H₂O₂ üretim hızı ise 484 µmol/dk/g_{kat} olarak ölçülmüştür. Elde edilen bu yüksek ortalama H₂O₂ üretim hızı değeri ise geliştirilen CuO/CeO₂ katalizörünün değerli metal temelli katalizörlere alternatif bir katalizör olabileceği ve hidrojen peroksidin üretiminde literatürdekilerden daha etkin bir katalizör olduğu söylenebilir.

5.5. CuO/CeO₂ Katalizörünün Kinetik Davranışı

Hidrojenin doğrudan oksidasyonu yöntemi ile hidrojen peroksit üretimi konusu son 10 yıldır bilim adamlarının ilgisini çeken ve üzerinde yoğun olarak çalıştıkları bir konudur. Bu tepkime için kullanılan katalizörlerin, tepkime ortamının ve tepkime koşullarının geliştirilmesi konuları yapılan çalışmaların ana amaçlarını oluşturmuştur. Son 3 yıldır ise tepkime mekanizmasının çıkarılması ve tepkime kinetiğinin belirlenmesi ile ilgili çalışmalara başlanmıştır (Bölüm 2'de ayrıntılı olarak anlatılmıştır).

Hidrojenin doğrudan oksidasyonu tepkimeleri için daha önceden yapılmış olan çalışmalar çoğunlukla değerli metal temelli katalizörler ile gerçekleştirilmiştir. Tepkime mekanizması ve kinetiği de son yıllarda yine bu katalizörler ile yapılan çalışmalarda incelenmeye başlanmıştır. Bazik oksit temelli katalizörler ile yürütülen çalışmaya rastlanmamıştır.

Bu çalışmanın son aşamasında ağırlıkça % 20'lik CuO/CeO₂ katalizörü eşliğinde yapılan tepkimelerin kinetiğinin incelenmesi amaçlanmıştır. Kinetik çalışma yapılırken kuruluğa kadar emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizör kullanılmıştır (CeO₂ ısıl bozunma yöntemi ile hazırlanmıştır). Tepkimeler 1 saat boyunca 150 mL saf etanol, 0,25 N derişiminde 30 mL hacminde sülfürik asit ve 0,1 M derişiminde 10 mL hacminde NaBr'den oluşan sıvı ortamında yapılmıştır.

5.5.1. Partiküller arası ve partikül içi kütle aktarım hızları

Heterojen katalizörlerin kullanıldığı katalitik tepkimelerde katalizör partikül boyutu ve reaktörde kalış süresi, kütle aktarımını etkileyen en önemli parametrelerdir. Gaz karışımının reaktörde kalış süresi partiküller arası aktarım dirençlerini engelleyebilecek kadar yüksek, katalizör partikül boyutu ise difüzyona bağı aktarım etkilerini engelleyebilecek kadar küçük olmalıdır.

Hidrojenin doğrudan oksidasyonu yöntemi ile hidrojen peroksit üretimi tepkimelerinde 75-150 µm aralığındaki katalizör partikül boyutu partikül içi kütle aktarım etkilerini engelleyebilecek boyut aralığı olarak kabul edilmektedir (Voloshin ve diğ., 2007). Emdirme yöntemi ile katalizör hazırlama aşamasında elde edilen katalizörler 125 µm partikül boyutundan daha küçük olacak şekilde hazırlanmıştır. Tepkime hızı üzerinde katalizör partikül boyutunun etkisini incelemek amacı ile katalizörler 75-125 µm aralığında farklı boyutlarda elenmiş ve 100 mL/dk toplam gaz akışında reaktörde kalış süresi 2 mg.dk/mL olacak şekilde doğrudan hidrojen oksidasyonu tepkimesinde test edilmişlerdir. Tablo 5.4'de görülen dönüşme değerleri incelendiğinde 125 µm'den küçük partikül boyutunun seçilen tepkime koşulları için partikül içi kütle aktarım etkilerinin ihmal edilebilecek aralıkta yer aldığı görülmektedir.

Tablo 5.4: Katalizör etkinliği üzerine katalizör partikül boyutunun etkisi
(Reaktörde kalış zamanı= 2 mg.dk/mL, O₂/H₂= 2, molce % 20 H₂, 100 mL/dk gaz akış hızı)

mikrometre	mesh	% dönüşme
75-100	200-150	10,6
100-125	150-120	10,3
125-150	120-100	10,5
< 125	> 120	10,5

Partiküller arası kütle aktarım direncinin ihmal edilebileceği çalışma aralığını belirlemek için aynı besleme bileşimlerinde sabit reaktörde kalış süresi sağlanarak farklı gaz akış hızlarında tepkimeler yapılmıştır. Tablo 5.5 incelendiğinde kullanılan besleme akış hızı aralığında deneysel sapmaların dışında dönüşmelerde büyük farklılıklar gözlenmemiştir. Hidrojen dönüşmesinin % $10,8 \pm 0,4$ 'de sabitlendiği görülmüştür.

Tablo 5.5: Katalizör etkinliği üzerine gaz akış hızının etkisi
(Reaktörde kalış süresi= 2 mg.dk/mL, O₂/H₂= 2, molce % 20 H₂,
katalizör partikül boyutu= <125 µm)

Katalizör (g)	Besleme Akış Hızı (mL/dk)	H ₂ dönüşmesi %
0,1	50	11,2
0,15	75	10,7
0,2	100	10,5
0,25	125	10,8

5.5.2. Katalizör etkinliğinin kararlılığı

Ağırlıkça % 20 bakır (II) oksit içeren CuO/CeO₂ katalizörü ile elde edilen verilerin güvenilir ve istikrarlı olduğunu belirlemek için farklı tepkime sürelerinde deneyler yapılmış ve Tablo 5.6'da görülen hidrojen dönüşmesi değerleri elde edilmiştir. Hidrojen

dönüşmesinin kısa tepkime sürelerinde daha yüksek olduğu görülmektedir. 60 dakikalık tepkime süresinin ardından hidrojen dönüşmesinde bir kararlılık sağlandığı ve deneysel hata sayılabilecek aralıkta ufak değişimler olduğu görülmektedir.

Tablo 5.6: Tepkime zamanının % 20 CuO/CeO₂ katalizörü kararlılığına etkisi
(Reaktörde kalış süresi= 2 mg.dk/mL, O₂/H₂= 2, molce % 20 H₂,
katalizör partikül boyutu= <125 µm, F= 100 mL/dk)

zaman	H ₂ dönüşmesi (%)
5	13,4
15	13,3
30	12,1
45	11,4
60	10,5
90	10,7
120	10,6

5.5.3. Deneysel hız verilerinin belirlenmesi

Gerçek tepkime hızını ölçmek için atmosferik basınç ve oda sıcaklığında, 100 mL/dk toplam gaz akış hızında Tablo 5.7'deki besleme bileşimi ve reaktörde kalış sürelerinde deneyler 1 saat boyunca yapılmıştır. Besleme bileşiminin ve reaktörde kalış süresinin katalizör etkinliği üzerine etkilerinin incelenmesi için tepkimeler dokuz farklı hidrojen derişiminde, üç farklı O₂/H₂ oranında ve iki farklı reaktörde kalış süresinde yapılmıştır. Yapılan tüm tepkimelerin koşulları Tablo 5.7'de görülmektedir.

Tablo 5.7: Besleme bileşimi ve reaktörde kalış süresinin katalizör etkinliğine etkisi
(katalizör partikül boyutu= <125 µm, F=100 mL/dk)

O₂ (mol %)	H₂ (mol %)	O₂/H₂	Reaktörde kalış süresi (mg.dk/mL)	H₂ dönüşmesi (%)
40	20	2	2	10,5
40	20	2	4	23,4
40	10	4	2	6,4
40	10	4	4	12,1
40	6,67	6	2	2,3
40	6,67	6	4	3,9
30	15	2	2	9,7
30	15	2	4	21,2
30	7,5	4	2	5,4
30	7,5	4	4	9,5
30	5	6	2	2,3
30	5	6	4	3,4
50	25	2	2	13,9
50	25	2	4	24,1
50	12,5	4	2	11,2
50	12,5	4	4	19,3
50	8,3	6	2	5,6
50	8,3	6	4	9,9

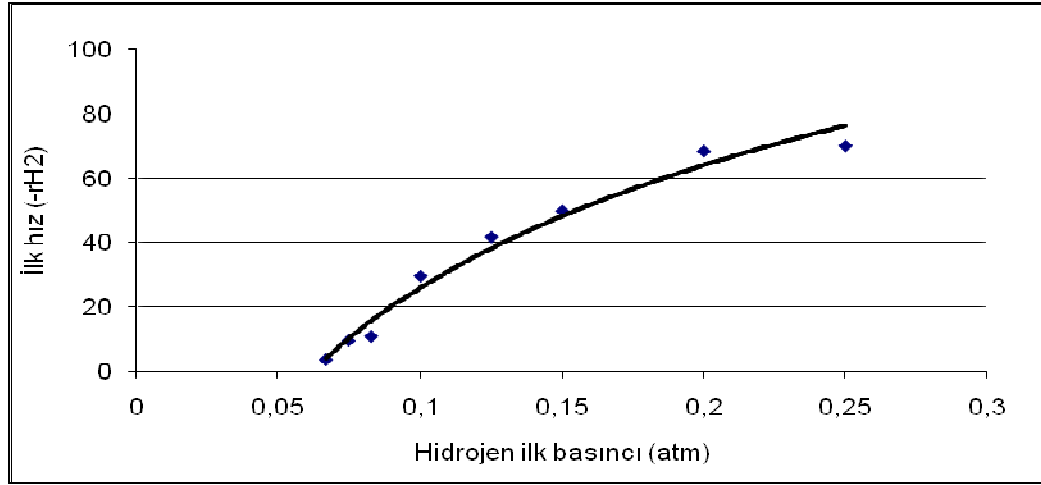
Hidrojenin doğrudan oksidasyonu tepkimesi seri ve paralel tepkimeler içeren bir tepkimedir. Bu nedenle deneysel hız verilerinin belirlenmesi için istenen ve istenmeyen ürün etkilerinin ihmal edilebileceği deneysel hız verilerinde yalnızca hidrojen ve oksijen kısmi basınçlarının etkili olduğu ilk hızlar yöntemi kullanılmıştır.

5.5.4. Mekanizma önerisi

Hidrojenin doğrudan oksidasyonu tepkimesi için literatürde önerilen mekanizmalar Bölüm 2’de ayrıntılı olarak belirtilmiştir. Bu mekanizmalar içerisinde en olası mekanizmanın Zhou ve Lee tarafından 2005 yılında önerilmiş olan mekanizma olduğu belirtilmiştir (Zhou ve Lee, 2005; Voloshin ve diğ., 2007). Bu çalışmada ise hidrojenin doğrudan oksidasyonu tepkimesi için şu iki mekanizma önerilmektedir.

- (i) Hidrojen bakır (II) oksit üzerine moleküler olarak adsorbe olmaktadır. Ardından bu ara yapı katalizör içeriğindeki ve ortamdaki oksijen ile oksitlenmekte ve oluşan bu yeni ara yapının desorpsiyonu ile H_2O_2 oluşumu gerçekleşmektedir.
- (ii) Hidrojenin katalizör aktif merkezi üzerine atomik yapıda adsorbe olmasının ardından oluşan ara yapının katalizör içeriğindeki ve ortamdaki oksijen ile oksitlenmesi ve oluşan bu yeni ara yapının desorpsiyonu ile H_2O_2 oluşumu meydana gelmektedir.

Önerilen iki mekanizmanın hız ifadeleri yazılırken katalizör yüzeyi üzerinde meydana gelen tepkime hız sınırlayıcı adım olarak kabul edilmiştir. Bu kabulün yapılabilmesi için farklı hidrojen gazı basınçlarında elde edilen ilk hız değerleri çizilmiş ve elde edilen grafik incelendiğinde bu kabulün yapılabilir olduğu belirlenmiştir. Söz konusu grafik Şekil 5.29’da görülmektedir.



Şekil 5.29: Tepkime sınırlayıcı basamağın belirlenmesi

Önerilen mekanizmaların basamakları ve hız ifadeleri ise sırasıyla Tablo 5.8 – 5.9’da gösterilmektedir. Hız eşitliğinde yer alan k_{H_2} , k_2 , $k_{H_2O_2}$ tepkime hız sabitleri iken K_{H_2} ise adsorpsiyon denge sabitidir. Daha önce de belirtildiği gibi tepkimeye sürekli bir reaktan beslemesi olmasından dolayı tepkime hızının tepken derişiminden bağımsız olduğu ve bu varsayımdan dolayı da tepkimelerin katalizör yüzeyinde gerçekleştikleri ve adsorpsiyon basamaklarının dengede olduğu kabul edilmektedir.

Tablo 5.8: Önerilen ilk mekanizmanın basamakları

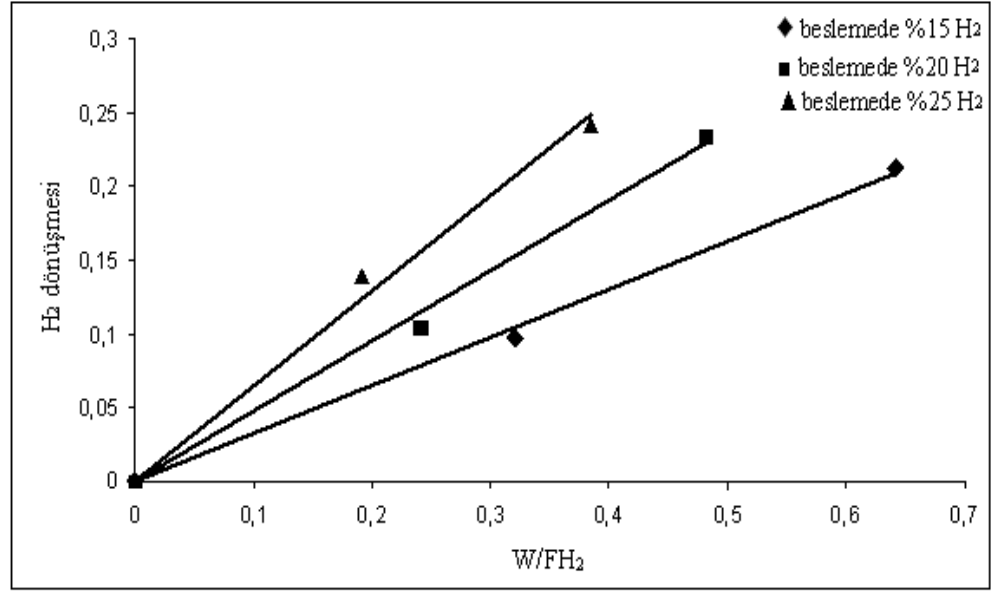
No	Basamak	Önerilen hız eşitliği
1	$H_2 + * \xrightleftharpoons{k_{H_2}} H_2 *$	
2	$H_2 * + O_2 \xrightleftharpoons{k_2} H_2O_2 *$	$-r_{H_2} = \frac{k_2 \cdot K_{H_2} \cdot P_{H_2} \cdot P_{O_2}}{1 + K_{H_2} \cdot P_{H_2}}$
3	$H_2O_2 * \xrightleftharpoons{k_{H_2O_2}} H_2O_2 + *$	

Tablo 5.9: Önerilen ikinci mekanizmanın basamakları

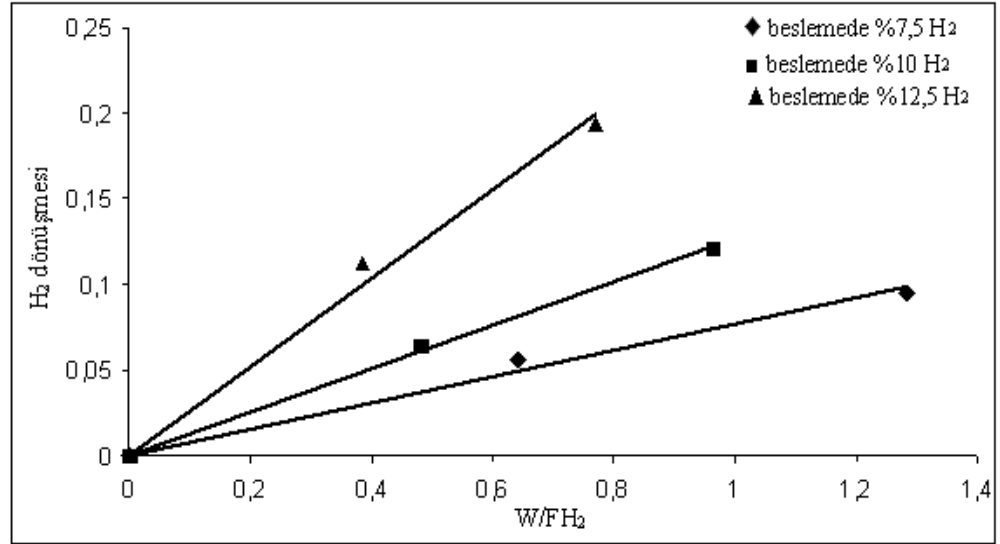
No	Basamak	Önerilen hız eşitliği
1	$H_2 + 2^* \xrightleftharpoons{k_{H_2}} 2H^*$	
2	$2H^* + O_2 \xrightleftharpoons{k_2} H_2O_2^{**}$	$-r_{H_2} = \frac{k_2 \cdot K_{H_2} \cdot P_{H_2} \cdot P_{O_2}}{[1 + (K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{1/2}]^2}$
3	$H_2O_2^{**} \xrightleftharpoons{k_{H_2O_2}} H_2O_2 + **$	

Tepkime derecesini ve kısmi tepkime hızlarını belirlemek için en kolay yöntem diferansiyel yöntemdir. Bu yöntemde W/F_{H_2} oranını değiştirerek geniş aralıkta dönüşmeler elde edilebilir. İlk hızlar yöntemi doğrultusunda reaktanların farklı ilk derişimlerinde bir seri tepkime yapılmıştır. Tepkime hızını belirlemek için W/F_{H_2} değerlerine karşılık dönüşme değerleri çizilmiş ve doğru sıfır noktasına ekstrapole edilerek doğrunun eğiminden “ilk hız”lar belirlenmiştir.

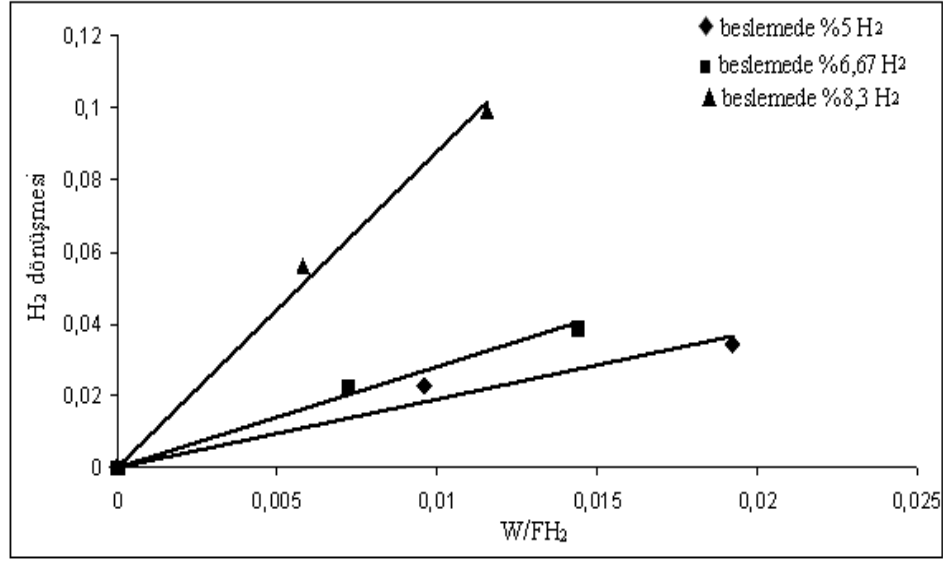
Hidrojen harcanma hızları Tablo 5.7’deki deney verileri kullanarak elde edilmiştir. Veriler çok düşük reaktörde kalış sürelerinde elde edildiği için hidrojen dönüşmeleri çoğunlukla % 10’un altında kalarak doğrusal bölgede yer almıştır. W/F_{H_2} değerlerine karşılık Tablo 5.7’den elde edilen dönüşme değerleri ile çizilen Şekil 5.30-5.32’deki doğruların eğiminden hesaplanan ilk hız değerleri Tablo 5.10’da gösterilmektedir.



Şekil 5.30: O₂/H₂=2 oranında reaktörde kalış sürelerine karşılık hidrojen dönüşmeleri



Şekil 5.31: O₂/H₂=4 oranında reaktörde kalış sürelerine karşılık hidrojen dönüşmeleri



Şekil 5.32: O₂/H₂=6 oranında reaktörde kalış sürelerine karşılık hidrojen dönüşmeleri

Tablo 5.10: Deneysel ilk hız değerleri

O ₂ /H ₂	O ₂ (atm)	H ₂ (atm)	(-r _{H₂}) ₀ µmol/dk.mg
2	0,30	0,150	0,325
2	0,4	0,200	0,477
2	0,5	0,250	0,646
4	0,30	0,075	0,077
4	0,4	0,100	0,127
4	0,5	0,125	0,259
6	0,30	0,050	0,019
6	0,4	0,067	0,028
6	0,5	0,083	0,088

Elde edilen bu kinetik veriler kullanılarak hem daha önce literatürde önerilmiş olan hem de bu çalışmada önerilen tepkime mekanizmaları doğrusal olmayan (nonlinear) yöntem ile test edilmiştir. Bu amaç için MATLAB bilgisayar yazılımında bulunan Levenberg-

Marquardt regresyon yöntemi kullanılmıştır. Bu regresyon yöntemi bir seri iterasyon yaparak en uygun değerlerin seçilmesi temeli ile çalışmaktadır. Regresyon yöntemi kullanılırken yaklaşık tahmin değerlerinin yapılması önemlidir. Bu çalışmada yaklaşık tahmin değerleri olarak deneysel çalışma sonucu elde edilen hız değerleri kullanılmıştır.

Tablo 5.11: Literatürde mevcut olan tepkime mekanizmaları kullanılarak belirlenen hız sabitleri

No	Mekanizmalar	Elde edilen parametreler
1	$H_2 + 2 * \xrightarrow{k_{H_2}} 2H *$ $H * + O_2 \xrightarrow{k_{O_2}} HO_2 *$ $H **HO_2 \xrightarrow{k_3} H_2O_2 + 2 *$	$k_3=142,35 \mu\text{mol/mg.dk}$ $K_{H_2}=0,017 \text{ atm}^{-1}$ $K_{O_2}=2,59 \text{ atm}^{-1}$ $R^2=0,83$
2	$H_2 + ** \xrightarrow{k_{H_2}} H **H$ $* + O_2 \xrightarrow{k_{O_2}} O_2 *$ $* O_2 + H **H \xrightarrow{k_3} H **HO_2 + *$ $H **HO_2 \xrightarrow{k_4} H_2O_2 + **$	$k_3=63,89 \mu\text{mol/mg.dk}$ $K_{H_2}=0,35 \text{ atm}^{-1}$ $K_{O_2}=1,01 \text{ atm}^{-1}$ $R^2=0,76$
3	$H_2 + ** \xrightarrow{k_{H_2}} H **H$ $** + O_2 \xrightarrow{k_{O_2}} **O_2$ $** + O_2 + H **H \xrightarrow{k_3} H **HO_2 + **$ $H **HO_2 \xrightarrow{k_4} H_2O_2 + **$	$k_3= 224,14 \mu\text{mol/mg.dk}$ $K_{H_2}= 0,21 \text{ atm}^{-1}$ $K_{O_2}= 2,64 \text{ atm}^{-1}$ $R^2=0,77$
4	$H_2 + * \xrightarrow{k_{H_2}} H_2 *$ $O_2 + * \xrightarrow{k_{O_2}} O_2 *$ $* O_2 + *H_2 \xrightarrow{k_3} H **HO_2$ $H **HO_2 \xrightarrow{k_4} H_2O_2 + **$	$k_3= 147,77 \mu\text{mol/mg.dk}$ $K_{H_2}= 0,077 \text{ atm}^{-1}$ $K_{O_2}= 0,84 \text{ atm}^{-1}$ $R^2= 0,86$

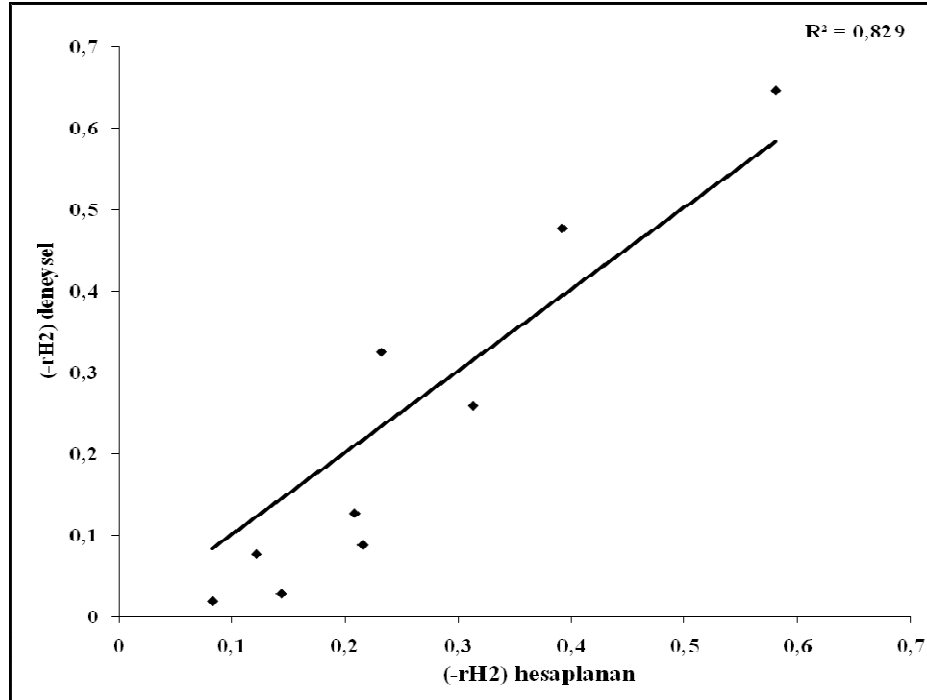
Söz konusu yazılım programı kullanılarak daha önceden literatürde belirtilen dört mekanizma ve bu çalışmada önerilen iki mekanizmaya ait hız ifadeleri içerisindeki hız sabitlerinin belirlenmesine çalışılmıştır. Bu çalışmada elde edilen deneysel verilerin literatürde belirtilen mekanizmalara uygulanması sonucu elde edilen hız parametreleri, ve korelasyon katsayıları (R^2) değerleri Tablo 5.11’de görülmektedir. Korelasyon katsayıları Denklem 5.4-5.6’ya göre belirlenmiştir. Tablo 5.12’de ise bu çalışmada önerilen mekanizmalar, mekanizmalara ait hız denklikleri ve yazılım programı kullanılarak elde edilen değerler bulunmaktadır.

$$R^2 = \frac{SS_{\text{reg}}}{SS_{\text{toplam}}} \quad (5.4)$$

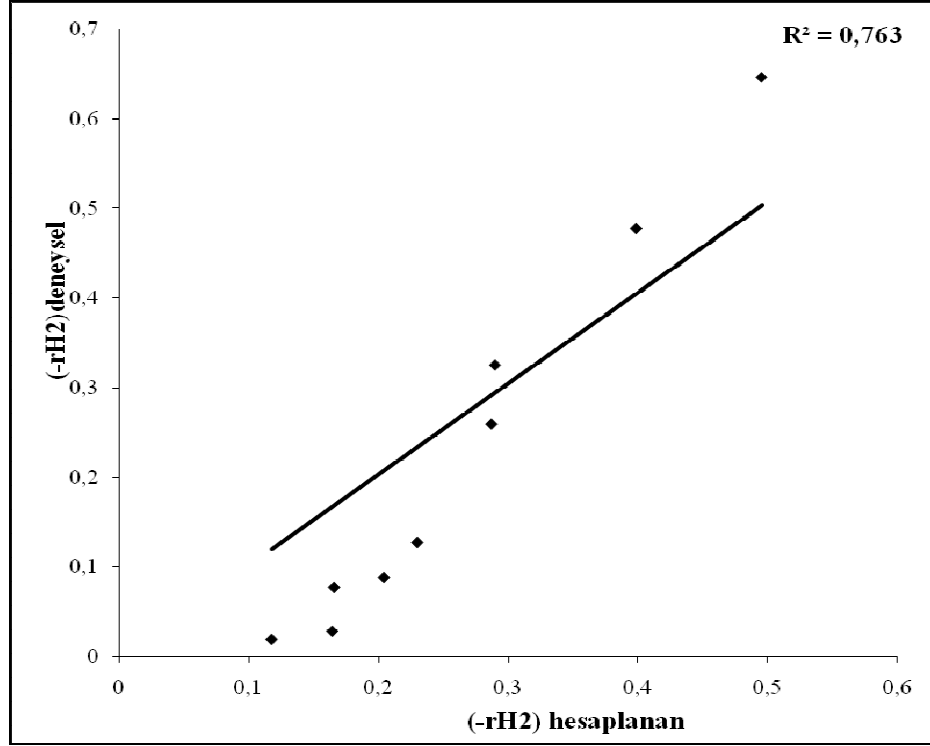
$$SS_{\text{reg}} = \sum (f_i - f'_i)^2 \quad (5.5)$$

$$SS_{\text{toplam}} = \sum (y_i - y'_i)^2 \quad (5.6)$$

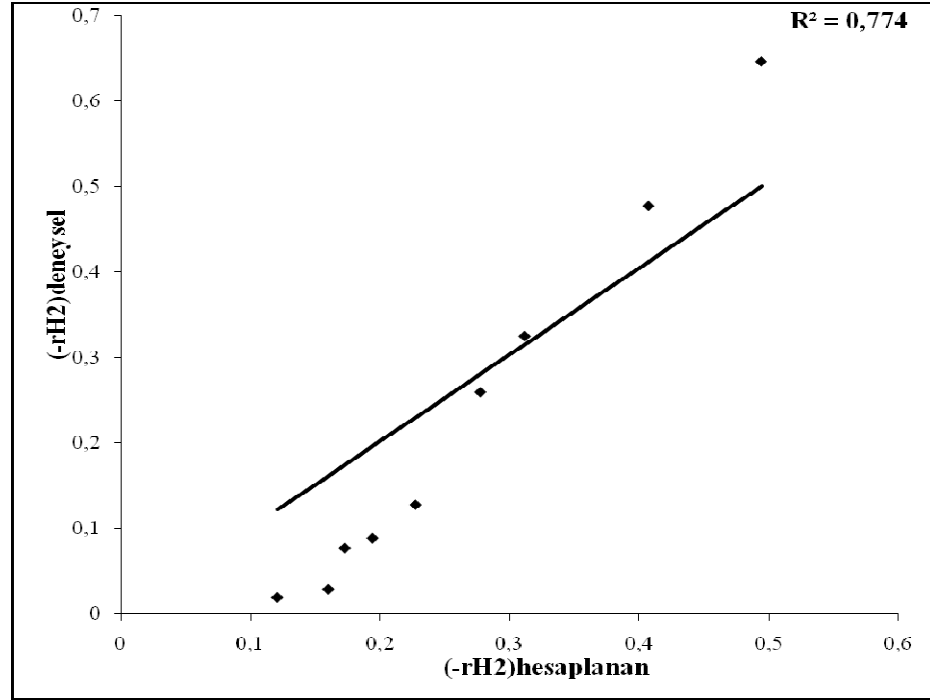
Burada y ve f sırasıyla karar verilen değer ve model değeridir. y' ve f' ise sırasıyla gözlemlenen ve modellenen değerlerdir. Linear olmayan regresyon ile hesaplanan hız ifadelerine karşılık “ilk hızlar yöntemi” ile hesaplanan hız ifadelerinin çizilmesi yardımıyla korelasyon katsayıları hesaplanmıştır. Bu hesaplamalara ait grafikler Şekil 5.33-5.38’de bulunmaktadır.



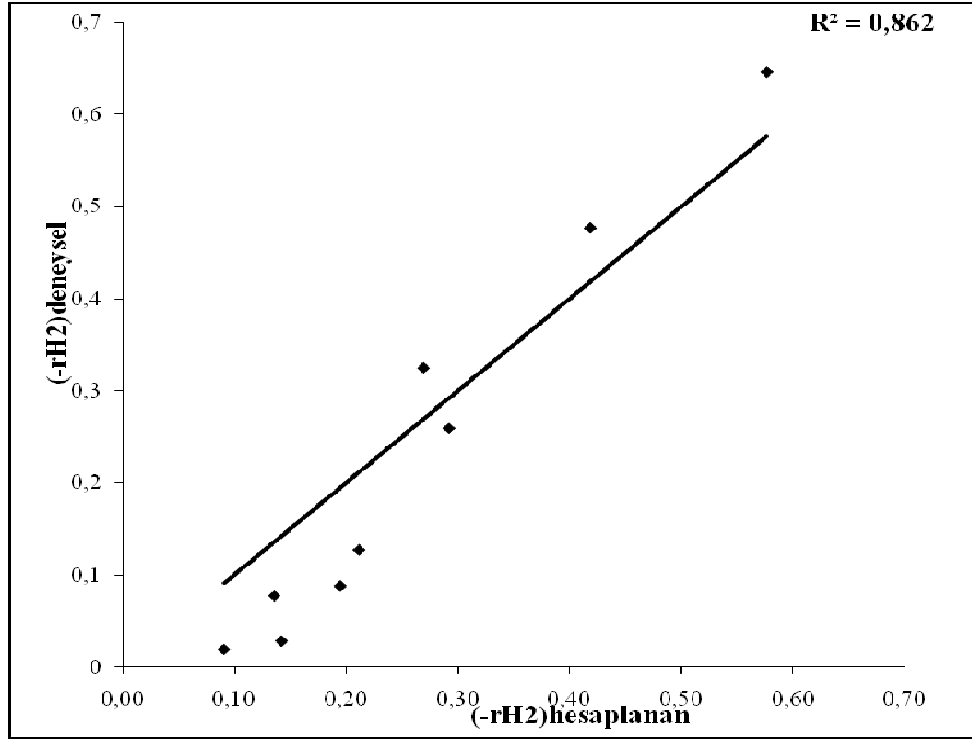
Şekil 5.33: Literatürde önerilen birinci mekanizma ile elde edilen korelasyon grafiği



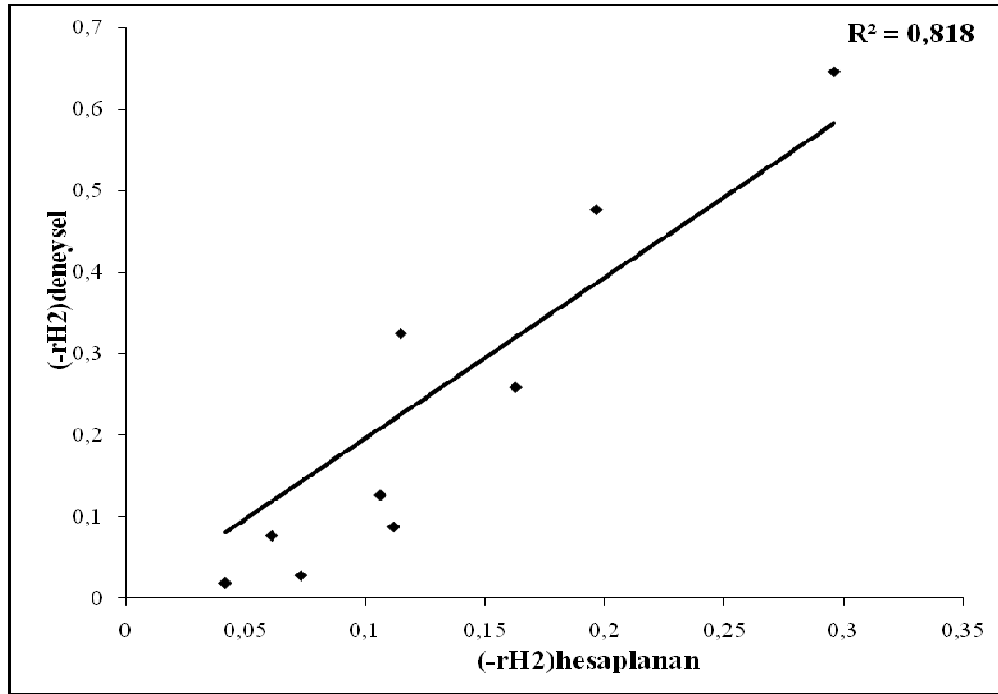
Şekil 5.34: Literatürde önerilen ikinci mekanizma ile elde edilen korelasyon grafiği



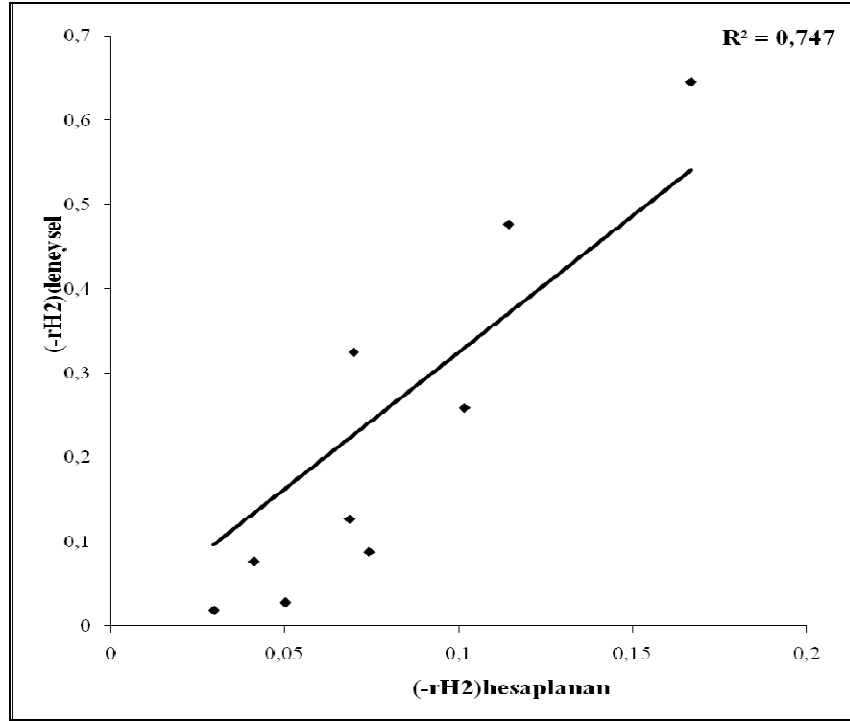
Şekil 5.35: Literatürde önerilen üçüncü mekanizma ile elde edilen korelasyon grafiği



Şekil 5.36: Literatürde önerilen dördüncü mekanizma ile elde edilen korelasyon grafiği



Şekil 5.37: Çalışmada önerilen birinci mekanizma ile elde edilen korelasyon grafiği



Şekil 5.38: Çalışmada önerilen ikinci mekanizma ile elde edilen korelasyon grafiği

Tablo 5.13’de deneysel hız değerleri, literatürde önerilen en uygun mekanizma olan dördüncü mekanizma ile hesaplanan hız değerleri ve bu çalışmada önerilen mekanizmalar ile hesaplanan hız değerleri gösterilmektedir.

Çalışmanın bu aşamasında yapılan model seçimi çalışmasının amacı en uygun parametrelerin belirlenmesi değildir, fakat mekanizmaların incelenip en akla uygun olanının seçilmesidir. Literatürde daha önce Zhou ve Lee tarafından (2005) önerilmiş olan ve Voloshin ve diğ. (2007) tarafından da en uygun olduğu onaylanmış olan mekanizma sonucu elde edilen hız ifadeleri, bu çalışmada önerilen mekanizma sonucu elde edilen hız ifadeleri ile kıyaslandığında Zhou ve Lee’nin önerdiği mekanizmanın en uygun mekanizma olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar hidrojen ve oksijenin katalizör etkin merkezleri üzerine moleküler olarak adsorbe olduğunu ve adsorplanmış O₂ ile H₂ ara bileşiklerinin tepkimesi ile katalizör arayüzeylerinde hidrojen peroksit oluşumu meydana geldiğini doğrulamaktadır.

Tablo 5.12: Önerilen tepkime mekanizmaları kullanılarak belirlenen hız sabitleri

1	$\text{H}_2 + * \xrightleftharpoons{k_{\text{H}_2}} \text{H}_2 *$ $\text{H}_2 * + \text{O}_2 \xrightleftharpoons{k_2} \text{H}_2\text{O}_2 *$ $\text{H}_2\text{O}_2 * \xrightleftharpoons{k_{\text{H}_2\text{O}_2}} \text{H}_2\text{O}_2 + *$	$r = \frac{k_2 \cdot K_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{O}_2}}{1 + K_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}$	$k_2 = 3,21$ $\mu\text{mol}/\text{mg} \cdot \text{dk} \cdot \text{atm}$ $K_{\text{H}_2} = 0,90 \text{ atm}^{-1}$ $R^2 = 0,82$
2	$\text{H}_2 + 2 * \xrightleftharpoons{k_{\text{H}_2}} 2\text{H} *$ $2\text{H} * + \text{O}_2 \xrightleftharpoons{k_2} \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2 *$ $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2 * \xrightleftharpoons{k_{\text{H}_2\text{O}_2}} \text{H}_2\text{O}_2 + 2 *$	$r = \frac{k_2 \cdot K_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{O}_2}}{[1 + (K_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2})^{1/2}]^2}$	$k_2 = 9,64$ $\mu\text{mol}/\text{mg} \cdot \text{dk} \cdot \text{atm}^{3/2}$ $K_{\text{H}_2} = 0,30 \text{ atm}^{-1/2}$ $R^2 = 0,75$

Tablo 5.13: Elde edilen hız değerleri

(-r _{H2}) ₀ μmol/dk.mg	(-r _{H2}) _{literatür(4)} μmol/dk.mg	(-r _{H2}) _{önerilen(1)} μmol/dk.mg	(-r _{H2}) _{önerilen(2)} μmol/dk.mg
0,325	0,27	0,11	0,07
0,477	0,42	0,20	0,11
0,646	0,58	0,30	0,17
0,077	0,14	0,06	0,04
0,127	0,21	0,11	0,07
0,259	0,29	0,16	0,10
0,019	0,09	0,04	0,03
0,028	0,14	0,07	0,05
0,088	0,19	0,11	0,07

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmanın amacı atmosferik basınç ve oda sıcaklığında hidrojenin doğrudan oksidasyonu ile hidrojen peroksit üretimi için uygun katalizör geliştirilmesidir. Asıl amacının yanı sıra tepkime koşullarının iyileştirilmesi ve tepkime mekanizmasının incelenmesi çalışmaları da yürütülmüştür. Elde edilen sonuçlar aşağıda sıralandığı gibi özetlenebilir:

- 1) Katalizör hazırlama parametresinin katalizör özellikleri ve etkinliği üzerine etkisi detaylı olarak çalışılmıştır. Altın temelli katalizörler ile yapılan çalışmanın ilk kısmında birlikte çöktürme yönteminin diğer yöntemlere göre katalizör etkinliği üzerine olumlu etkileri olduğu görülmüştür.
- 2) CeO₂ destekli ve altın temelli katalizörlerde altın miktarının artırılması etkinlik kaybına neden olmuştur. Katalizör üzerine platin ilave edilmesinin katalizör etkinliğini arttırdığı görülmüştür.
- 3) Değerli metal katalizörlere alternatif olabilecek bazik temelli katalizörler arayışı sonucu farklı destek maddeleri ve farklı bakır miktarları ile bazik temelli katalizörler hazırlanmış ve SiO₂, HZSM-5 (Si/Al: 30, 50, 90) ve CeO₂ destek maddeleri ile hazırlanan katalizörler arasından en uygun katalizörün ağırlıkça % 20 bakır içeren CuO/CeO₂ katalizörü olduğu sonucuna varılmıştır.
- 4) Hidrojenin doğrudan oksidasyonu tepkimesi ile hidrojen peroksit üretilmesi tepkimesinin tepkime süresi incelendiğinde kısa sürelerde daha yüksek hidrojen peroksit oluşumunun meydana geldiği, süre uzadıkça hidrojen peroksidin bozunmasından dolayı kazanç değerlerinde azalmanın olduğu

görülmüştür. Yaklaşık 60 dakika sonunda hidrojen peroksit üretiminde kararlılık gözlenmiştir.

- 5) Tepkime ortamında bulunan asit cinsinin ve derişiminin hidrojen peroksit üretimi üzerine etkisi incelendiğinde ise anorganik asitlerin organik asitlere kıyasla tepkime sonunda daha fazla hidrojen peroksit oluşumuna neden olduğu gözlenmiştir. H_2SO_4 denenen anorganik asitler içerisinde en yüksek hidrojen peroksit seçimliliği ve kazancını sağlayan asit olmuştur. Bu asidin derişimi incelendiğinde düşük asit derişimleri düşük hidrojen dönüşmelerine neden olmuştur. Derişimin artması hidrojen dönüşmesini ve dolayısıyla hidrojen peroksit kazancını arttırmıştır.
- 6) Sıvı ortama halojenür ilavesinin etkisi incelendiğinde ise NaBr yüksek hidrojen dönüşmesi, hidrojen peroksit seçimliliği ve kazancına yol açmıştır. Halojenür kullanılmayan ortamda ürün oluşumu tamamen su yönünde olmuştur. NaBr derişiminin artırılması ürün seçimliliğini hidrojen peroksit yönüne kaydırmıştır.
- 7) Daha önceden literatürde belirtilen dört mekanizma ve bu çalışmada önerilen iki mekanizma karşılaştırılmıştır. Tüm bu mekanizmalar ile elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında en olası mekanizmanın hidrojen ve oksijen gazlarının ayrı ayrı katalizör etkin yüzeylerine moleküler olarak adsorbe olması, adsorbe olan etkin merkezlerin tepkimesi ile hidrojen peroksit oluşumu ve ardından katalizör üzerinden desorpsiyonun gerçekleşmesi şeklinde olduğu sonucuna varılmıştır.

Bu çalışma sonucunda elde edilen verilere göre en yüksek hidrojen dönüşmesi ve hidrojen peroksit seçimliliği ağırlıkça % 20'lik CuO/CeO₂ katalizörü ile 150 mL saf etanol, 30 mL 0,25 N sülfürik asit ve 10 mL 0,1 M NaBr kullanılan sıvı tepkime ortamı içerisinde 50 mL/dk toplam gaz akış hızı (30 mL/dk O₂, 15 mL/dk H₂ ve N₂) ile bir saat boyunca yapılan tepkime sonucunda elde edilmiştir.

Yukarıda belirtilen tüm bu sonuçlar göz önünde bulundurularak hidrojenin doğrudan oksidasyonu ile hidrojen peroksit üretimini amaçlayan ileriki çalışmalara şu önerilerde bulunulabilir:

- a. Atmosferik basınç ve sıcaklık maliyet ve çalışılabilirlik açısından en uygun koşullar olmasına rağmen tepkime ortamının basınç ve sıcaklığının hidrojen peroksit üretilebilirliği üzerine etkisi incelenebilir.
- b. Hidrojen peroksit kolaylıkla bozunabilir bir kimyasal olmasından dolayı bozunma tepkimesi ve kinetiği incelenebilir.
- c. Çözücü olarak alkolün yanısıra asit ve halojenür bulunan tepkime ortamından oluşan hidrojen peroksidin kazanılması ile ilgili çalışmalar yürütülebilir.

KAYNAKLAR

Abate, S., Centi, G., Perathoner, S., Melada, S., Pinna, F., Strukul, G., “The Issue of Selectivity in the Direct Synthesis of H₂O₂ from H₂ and O₂: the Role of the Catalyst in Relation to the Kinetics of Reaction”, *Topics in Catalysis*, 38, 181-193, (2006).

Akın, A.N., “Development of Coprecipitated Cobalt-Alumina Catalysts for the Production of C₁-C₄ Hydrocarbons by Carbon Monoxide Hydrogenation”, Doktora Tezi, *Boğaziçi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, (1996).

Aksela, R., Paloniemi, J., “Hydrogenation of a Working Solution in a Hydrogen Peroxide Production Process”, *US2002Patent / 0193615*, Dec.19, (2002).

Albers, R.E., Nyström, M., Siverström, M., Sellin, A., Dellve, A.C., Andersson, U., Herrmann, W., Berglin, T., “Development of a Monolith-based Process for H₂O₂ Production: From Idea to Large-scale Implementation”, *Catal. Today*, 69, 247–252, (2001).

Avery, G.B., Cooper, J.W., Kieber, R.J., Willey, J.D., “Hydrogen Peroxide at the Bermuda Atlantic Time Series Station: Temporal variability of Seawater Hydrogen Peroxide”, *Marine Chemistry*, 97, 236-244, (2005).

Baker, J., *European Chemical News*, 81, 2118, 29, 4 October, (2004).

Baum, R.M., Chemical & Engineering News, *American Chemical Society*, 82, 40, 13-14, 4 October, (2004).

Bohnet ve diğ. (ed.adv.), “Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry”, *Viley-VCH*, vol.17, 253-260, (2003).

Bombi, G., Lora, S., Zancato, M., D’Archivio, A.A., Jerabek, K., Corain, B., “Generating Palladium Nanoclusters inside very Lipophilic gel-type Functional Resins: Preliminary Catalytic Tests in the Hydrogenation of 2-ethyl-anthraquinone to 2-ethylanthrahydroquinone”, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 194, 273–281, (2003).

Bowker, M., “The Basis and Applications of Heterogeneous Catalysis”, Oxford University Press, 39-41, (1998).

Burch, R., Ellis, P.R., “An Investigation of Alternative Catalytic Approaches for the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide from Hydrogen and Oxygen”, *App. Catalysis B: Environmental*, 42, 203-211, (2003).

Campanati, M., Fornasari, G., Vaccari, A., “Fundamentals in the Preparation of Heterogeneous Catalysts”, *Catal. Today*, 77, 299-314, (2003).

Campos-Martin, J.M., Blanco-Brieva, G., Fierro, J.L.G., “Hydrogen Peroxide Synthesis: An Outlook beyond the Anthraquinone Process”, *Angew.Chem.Int. Ed.*, 45, 6962-6984, (2006).

Chang, C.K., Chen, Y.J., Yeh, C., “Thermal Decomposition of Hydrogen Peroxide, Part 1: Experimental Results”, *Appl.Catal. A: General*, 174, 13-23, (1998).

Chen, Q., “Toward Cleaner Production of Hydrogen Peroxide in China”, *J. Catalysis*, 14, 708-712, (2006).

Chen, X., Hu, H., Liu, B., Qiao, M., Fan, K., He, H., “Selective Hydrogenation of 2-ethylanthraquinone over an Environmentally Benign Ni–B/SBA-15 Catalyst Prepared by a Novel Reductant–impregnation Method”, *J.Catalysis*, 220, 254-257, (2003).

Chinta, S., Lunsford, J.H., “A Mechanistic Study of H₂O₂ and H₂O Formation from H₂ and O₂ Catalyzed by Palladium in an Aqueous Medium”, *J. Catalysis*, 225, 249-255, (2004).

Choudhary, V.R., Gaikward, A.G., Sansare, S.D., “Activation of Supported Pd Metal Catalysts for Selective Oxidation of Hydrogen to Hydrogen Peroxide”, *Catal. Letters*, 83, 3-4, 235-239, (2002a).

Choudhary, V.R., Gaikwad, A.G., Sansare, S.D., “Nonhazardous Direct Oxidation of Hydrogen to Hydrogen Peroxide Using a Novel Membrane Catalyst”, *Angew. Chem.*, 40,1776-1779, (2001).

Choudhary, V.R., Jana, P., “Direct Oxidation of H₂ to H₂O₂ over Br and F-Promoted Pd/Al₂O₃ in Aqueous Acidic Medium: Influence of the Concentration of Br and F and the Method of Incorporation of the two Halogens in the Catalyst on their Beneficial Synergetic Effect on the net H₂O₂ Formation”, *Appl. Catal. A: General*, 329, 79–85, (2007).

Choudhary, V.R., Samanta, C, Choudhary, T.V, “Direct oxidation of H₂ to H₂O₂ over Pd-based catalysts: Influence of Oxidation State, Support and Metal Additives”, *Appl. Catal. A: General*, 308,128-133, (2006b).

Choudhary, V.R., Samanta, C, Choudhary, T.V., “Factors Influencing Decomposition of H₂O₂ over Supported Pd Catalyst in Aqueous Medium”, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 260, 115-120, (2006a).

Choudhary, V.R., Samanta, C., Jana, P., “Formation from Direct Oxidation of H₂ and Destruction by Decomposition/hydrogenation of H₂O₂ over Pd/C Catalyst in Aqueous Medium Containing Different Acids and Halide Anions”, *App.Catal.A:General*, 234-243, (2007).

Choudhary, V.R., Sansare, S.D., Gaikward, A.G., “Direct Oxidation of H₂ to H₂O₂ and Decomposition of H₂O₂ over Oxidized and Reduced Pd-containing Zeolite Catalysts in Acidic Medium”, *Catal. Letters*, 84, 1-2, 81-87, (2002b).

Conaire, M., Curran, H. J., Simmie, J. M., Pitz, W. J., Westbrook, C. K., “A Comprehensive Modeling Study of Hydrogen Oxidation”, *Wiley InterScience*, 603-622, (2004).

Delmon, B., “Preparation of Heterogeneous Catalysts”, *J. Therm. Anal. and Calorimetry*, 90, 49-65, (2007).

Devlet İstatistik Kurumu, 2000-2007 hidrojen peroksit ithalat bilgileri, *DİE* (2007).

Dissayanake, D.P., Lunsford, J.H., “Evidence for the Role of Colloidal Palladium in the Catalytic Formation of H₂O₂ from H₂ and O₂”, *J. Catalysis*, 206, 173-176, (2002).

Dissayanake, D.P., Lunsford, J.H., “The Direct Formation of H₂O₂ from H₂ and O₂ over Colloidal Palladium”, *J. Catalysis*, 214, 113-120, (2003).

Drelinkiewicz, A., Hasik, M., “2-Ethyl-9,10-anthraquinone Hydrogenation over Pd/polymers, Effect of polymers-Pd(II) Chlorocomplexes Interactions”, *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, 177, 149-164, (2001).

Drelinkiewicz, A., Laitinen, R., Kangas, R., Pursiainen, J., “2-Ethylanthra quinone Hydrogenation on Pd/Al₂O₃, The Effect of Water and NaOH on the Degradation Process”, *Appl. Catal. A: General*, 284, 59-67, (2005).

Edwards, J.K., Solsona, B.E., Landon, P., Carley, A.F., Herzing, A., Kiely, C.J., Hutchings, G.J., “Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide from H₂ and O₂ using TiO₂-supported Au-Pd Catalysts”, *J. Catalysis*, 236, 69-79, (2005).

Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, *2006 yılı faaliyet raporu*, 26-27, (2006)

Fogler, H.S., “Elements of Chemical Reaction Engineering”, *Prentice Hall, New Jersey*, (1992).

Frank, B., Hemme, I., Hoppel, L.V., Katusic, S., Rollman, J., “Process for Producing Hydrogen Peroxide by Direct Synthesis”, *US Patent 6387346*, May 14, (2002).

Gaikward, A.G., Sansare, S.D., Coudhary, V.R., "Direct Oxidation of Hydrogen to Hydrogen Peroxide over Pd-containing Fluorinated or Sulfated Al₂O₃, ZrO₂, CeO₂, ThO₂, Y₂O₃ and Ga₂O₃ Catalysts in Stirred Slurry Reactor at Ambient Conditions", *J. Mol. Catalysis A: Chemical*, 181, 143-149, (2002).

Gallegos, A.A., García, Y.V., Zamudio, A., "Solar Hydrogen Peroxide", *Solar Energy Mat. Solar Cells*, 88, 157-167, (2005).

Haber, J., "Manual on Catalyst Characterization", *Pure & App. Chem.*, 63, 1227-1246, (1991).

Hagen, J., "Industrial Catalysis: A Pratical Approach", *Wiley-VCH*, 1-25, (1999).

Han, Y.F., Lunsford, J.H., "Direct Formation of H₂O₂ from H₂ and O₂ over a Pd/SiO₂ catalyst: the Roles of the Acid and the Liquid Phase", *J. Catalysis*, 230, 313-316, (2005a).

Han, Y.F., Lunsford, J.H., "A Comparison of Ethanol and Water as the Liquid Phase in the Direct Formation of H₂O₂ from H₂ and O₂ over a Palladium Catalyst", *Catalysis Letters*, 99, 13-19, (2005b).

Haruta, M., Tsubota, S., Kobayashi, T., Kageyama, H., Genet, M.J., Delmon, B., "Low-Temperature Oxidation of CO over Gold Supported on TiO₂, α-Fe₂O₃, and Co₃O₄", *J. Catalysis*, 144,175-192, (1993).

Haruta, M., Date, M., "Advances in the Catalysis of Au Nanoparticles", *Appl. Catal. A:General*, 222, 427-437, (2001).

Henglein, A., Ershov, J. B. G., Malow, M., "Absorption Spectrum and Some Chemical Reactions of Colloidal Platinum in Aqueous Solution", *J. Physical. Chem.*, 99, 14129-14136, (1995).

Henglein, A., "Colloidal Palladium Nanoparticles: Reduction of Pd(II) by H₂; PdCoreAuShellAgShell Particles", *J. Physical Chem. B*, 104, 6683-6685, (2000).

Hou, Y., Wang, Y., He, F., Han, S., Mi, Z., Wu, W., Min, E., "Liquid Phase Hydrogenation of 2-ethylanthraquinone over La-doped Ni-B Amorphous Alloy Catalysts", *Materials Letters*, 58, 1267-1271, (2004).

Ishihara, T, Ohura, Y., Yoshida, S., Hata, Y., Nishiguchi, H., Takita, Y., "Synthesis of Hydrogen Peroxide by Direct Oxidation of H₂ with O₂ on Au/SiO₂ Ccatalyst", *Applied Catal.A: General*, 291, 215-221, (2005).

Jones, C.W., "Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives", *Royal Society of Chemistry*, 1-10, (1999).

Krishnan, V.V., Dokoutchaeu, A.G., Thompson, M.E., “Direct Production of Hydrogen Peroxide with Palladium Supported on Phosphate Viologen Phosphonate Catalysts”, *J.Catalysis*, 196, 366-374, (2000).

Kumasaki, M., “An Explosion of a Tank Car Carrying Waste Hydrogen Peroxide”, *J. Loss Preven. Proc. Ind.*, 19, 307-311, (2006).

Lee, H.C., Kim, D.H., “Kinetics of CO and H₂ Oxidation over CuO-CeO₂ Catalyst in H₂ Mixtures with CO₂ and H₂O”, *Catal. Today*, Article in Press, (2008).

Lee, S.J., Gavriilidis, A., “Supported Au Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation Prepared by Impregnation”, *J. Catalysis*, 206, 305-313, (2002).

Le Page, J.F., Cosyns, J., Courty, P., Freund, E., Franck, J.P., Jacquin, Y., Juguin, B., Marcilly, C., Martino, G., Miquel, J., Montarnal, R., Sugier, A., van Landeghem, H., “Applied Heterogeneous Catalysis”, *Gulf Publishing Company, Houston-Texas*, (1987).

Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., Venturelli, B., “Surface Area and Pore Texture of Catalysts”, *Catal. Today*, 41, 207-219, (1998).

Li, G., Edwards, J., Carley, A.F., Hutchings, G., J., “Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide from H₂ and O₂ Using Zeolite-supported Au Catalysts”, *Catal. Today*, 114, 369-371, (2006).

Li, G., Edwards, J., Carley, A.F., Hutchings, G., J., “Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide from H₂ and O₂ and in situ Oxidation using Zeolite-supported Catalysts”, *Catal. Comm.*, 8, 247-250, (2007a).

Li, G., Edwards, J., Carley, A.F., Hutchings, G., J., “Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide from H₂ and O₂ Using Zeolite-supported Au-Pd Catalysts”, *Catal. Today*, 122, 361-364, (2007b).

Liu, Q., Lunsford, J.H., “Controlling Factors in the Direct Formation of H₂O₂ from H₂ and O₂ over a Pd/SiO₂ Catalyst in Ethanol”, *App. Catal. A: General*, 314, 94-100, (2006a).

Liu, Q., Lunsford, J.H., “The Roles of Chloride Ions in the Direct Formation of H₂O₂ from H₂ and O₂ over a Pd/SiO₂ Catalyst in a H₂SO₄/ethanol System”, *J. Catalysis*, 239, 237-243, (2006b).

Lunsford, J.H., “The Direct Formation of H₂O₂ from H₂ and O₂ over Palladium Catalysts”, *J.Catalysis*, 216, 455-460, (2003).

- Luo, M., Zhong, Y., Yuan, X., Zheng, X., “TPR and TPD Studies of CuO/CeO₂ Catalysts for Low Temperature CO Oxidation”, *App. Catal. A: General*, 162, 121-131, (1997).
- Madfaa, H.A., Khader, M.M., “Reduction of Ceria Surface by Hydrogen”, *Materials Chemistry and Physics*, 86, 180–188, (2004).
- Meiers, R., Hölderich, W.F., “Epoxidation of Propylene and Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide by Hydrogen and Oxygen”, *Catal. Letters*, 59, 161-163, (1999).
- Melada, S., Pinna, F., Strukul, G., Perathoner, S., Centi, G., “Direct Synthesis of H₂O₂ on Monometallic and Bimetallic Catalytic Membranes Using Methanol as Reaction Medium”, *J. Catalysis*, 237, 213–219 (2006a).
- Melada, S., Rioda, R., Menegazzo, F., Pinna, F., Strukul, G., “Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide on Zirconia-supported Catalysts under Mild Conditions”, *J. Catalysis*, 239, 422-430 (2006b).
- Mihut, C., Descorme, C., Duprez, D., Amiridis, M.D., “Kinetic and Spectroscopic Characterization of Cluster-Derived Supported Pt–Au Catalysts”, *J. Catalysis*, 212, 125-135 (2002).
- Missen, R.W., Mims, C.A., Saville, B.A., “Introduction to Chemical Reaction Engineering and Kinetics”, *John Wiley & Sons, Inc.*, 176-186, (1999).
- Mok, J.S., “Thermal Decomposition of Hydrogen Peroxide, Part 1: Experimental Results”, *J. Prop. Power*, 21, 942-953, (2005).
- Mouljin, J.A., van Diepen, A.E., Kapteijn, F., “Catalyst Deactivation: is it Predictable?”, *Applied Catalysis A:General*, vol.212, 3-16, (2001).
- Niemantsverdriet, J.W., “Spectroscopy in Catalysis: An Introduction”, *Wiley-VCH*, 1-8, (2000).
- Paparatto, G., D’Aloisio, R., Alberti, G., Furlan, P., Arca, V., Buzzoni, R., Meda, L., “Catalyst, Process for the Production of Hydrogen Peroxide and its Use in Oxidation Processes”, *US Patent 6284213*, Sep. 4., (2001).
- Park, S.E., Yoo, J.W., Lee, W.J., Chang, J., Park, Y.K., Lee, C.W., “Direct Manufacturing Method of Hydrogen Peroxide”, US Patent 5972305, Oct. 26, (1999a).
- Park, S.E., Huang, L., Lee, C.W., Chang, J.S., “Generation of H₂O₂ from H₂ and O₂ over Zeolite beta Containing Pd and Heterogenized Organic Compounds”, *Catal. Today*, 61, 117-122, (2000).

Park, S.E., Yoo, J.W., Lee, W.J., Lee, C.W., Chang, J.S., Park, Y.K., "Direct Formation of Hydrogen Peroxide with H₂ and O₂ over Anthraquinone Encapsulated Pd-Y Zeolite", *Bull. Korean Chem.Soc.*, 20, 21-23, (1999b).

Petr, J., Kurc, L., Belohlav, Z., Cervený, L., "Catalytic Hydrogenation of 2-ethyl-9,10-Anthrahydroquinone", *Chem. Eng. Proc.*, 43, 887-894, (2004).

Piironen M., Haario H., Turunen, I., "Modelling of Katapak Reactor for Hydrogenation of Anthraquinones", *Chem. Eng. Sci.*, 56, 859-864, (2001).

Pinna, F., "Supported Metal Catalysts Preparation", *Catal. Today*, 41, 129-137, (1998).

Rueter, M., Zhou, B., Parasker, S., "Direct Hydrogen Peroxide Production Using Staged Hydrogen Addition", *US2004 Patent / 0191159*, Sep.30, (2004).

Rueter, M., Zhou, B., Parasher, S., "Processes and Composition for Catalytic Hydrogen Peroxide Production", *US2005Patent/0025697*, Feb.3, (2005).

Samanta, C., Choudhary, V.R., "Direct Formation of H₂O₂ from H₂ and O₂ and Decomposition/hydrogenation of H₂O₂ in Aqueous Acidic Reaction Medium over Halide-containing Pd/SiO₂ Catalytic System", *Catal. Comm.*, 8, 2221-2227, (2007a).

Samanta, C., Choudhary, V.R., "Direct Synthesis of H₂O₂ from H₂ and O₂ and Decomposition/hydrogenation of H₂O₂ in an Aqueous Acidic medium over halide-modified Pd/Al₂O₃ Catalysts", *App. Catal. A: General*, 330, 23-32, (2007b).

Samanta, C., Choudhary, V.R., "Direct Oxidation of H₂ to H₂O₂ over Pd/CeO₂ Catalyst under Ambient Conditions: Influence of Halide Ions", *Chem. Eng. Journ.*, Article in Press, (2007c).

Samanta, C., Choudhary, V.R., "Direct Oxidation of H₂ to H₂O₂ over Pd/Ga₂O₃ Catalyst under Ambient Conditions: Influence of Halide Ions Added to the Catalyst or Reaction Medium", *App. Catal. A: General*, 326, 28-36, (2007d).

Samanta, C., Choudhary, V.R., "Direct Synthesis of H₂O₂ from H₂ and O₂ over Pd/H-beta Catalyst in an Aqueous Acidic Medium: Influence of Halide Ions Present in the Catalyst or Reaction Medium on H₂O₂ Formation", *Catal. Comm.*, 8, 73-79 (2007e).

Santacesaria, E., Serio, M.D., Russo, A., Leone, U., Velotti, R., "Kinetic and Catalytic Aspects in the Hydrogen Peroxide Production via Anthraquinone", *Chem. Eng. Science*, 54, 2799-2806, (1999).

- Sathyamurthy, S., Leonard, K.J., Dabestani, R.T., Paranthaman, M., “Reverse Micellar Synthesis of Cerium Oxide Nanoparticles”, *Nanotechnology*, 16, 1960–1964, (2005).
- Satterfield, C.N., “Heterogeneous Catalysis in Practice”, *McGraw Hill*, New York, (1991).
- Solsona, B.E., Edwards, J.K., Landon, P., Carley, A.F., Herzing, A., Kiely, J., Hutchings, G.J., “Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide from H₂ and O₂ Using Al₂O₃ Supported Au-Pd Catalysts”, *Chem. Mater.*, 18, 2689-2695, (2006).
- Soria, J., Conesa, J.C., Arias, A.M., “Characterization of Surface Defects in CeO₂ Modified by Incorporation of Precious Metals from Chloride Salts Precursors: an EPR Study Using Oxygen as Probe Molecule”, *Colloids and Surf. A: Physicochem. & Eng. Aspects*, 158, 67-74 (1999).
- Tang, X., Zhang, B., Li, Y., Xu, Y., Xin, Q., Shen, W., “CuO/CeO₂ catalysts: Redox features and catalytic behaviors”, *App. Catal. A: General*, 288, 116–125, (2005).
- Thang, X., Zhang, B., Xu, Y., Shen, W., “Carbon Monoxide Oxidation over CuO/CeO₂ Catalysts”, *Catalysis Today*, 93–95, 191–198, (2004).
- Thompson, D.T., “Catalysis by Gold/Platinum Group Metals”, *Platinum Metals Rev.*, 48, 169-172, (2004).
- Thompson, M.E., Krishnan, V.V., Dokoutchaev, A.G., Abdel-Razzaq, F., Rice, S.C., “Method for Catalytic Production of Hydrogen Peroxide and Catalyst Therefor”, *US Patent 5976486*, Nov. 2, (1999).
- Türk Standartları Enstitüsü, “Kaşarılama (beyazlatma) Banyosunda Hidrojen Peroksit Yüzdesinin Tayini”, TSE 3118, (1978).
- Vannice, M.A., “Kinetics of Catalytic Reactions”, *Springer*, New York, (2005).
- Voloshin, Y., Halder, R., Lawal, A., “Kinetics of Hydrogen Peroxide Synthesis by Direct Combination of H₂ and O₂ in a Microreactor”, *Catal. Today*, 125, 40-47, (2007).
- Valenzuela, X., Bueno, G., Corberan, V.C., Xu, Y., Chen, C, “Selective Oxide Hydrogenation of Ethane with CO₂ over CeO₂-based Catalysts”, *Catal. Today*, 61, 43–48, (2000).
- Wang, Q., Mi, Z., Wang, Y., Wang, L., “Epoxidation of Allyl Chloride with Molecular Oxygen and 2-ethyl-anthrahydroquinone Catalyzed by TS-1”, *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, 229, 71-75, (2005).
- Wang, C., Wang, B., Meng, X., Mi, Z., „Study on Process Integration of the Production of Propylene Oxide and Hydrogen Peroxide”, *Catal. Today*, 74, 15–21, (2002).

Wells Jr., D.H., Delgass, W.N., Thomson, K.T., "Formation of Hydrogen Peroxide from H₂ and O₂ over a Neutral Gold Trimer: a DFT Study", *J. Catalysis.*, 225, 69-77, (2004).

Westervelt, R., *Chemical Week*, 166, 35, 27 October, (2004).

Yoo, J.W., Hwang, J.S., Lee, C.W., Park, S.E., "Catalytic Formation of Hydrogen Peroxide from H₂ and O₂ over Hydrogen Transfer Agent-anchored Pd⁰ /beta zeolites", *Res. Chem. Intermed.*, 28, 433-439, (2002).

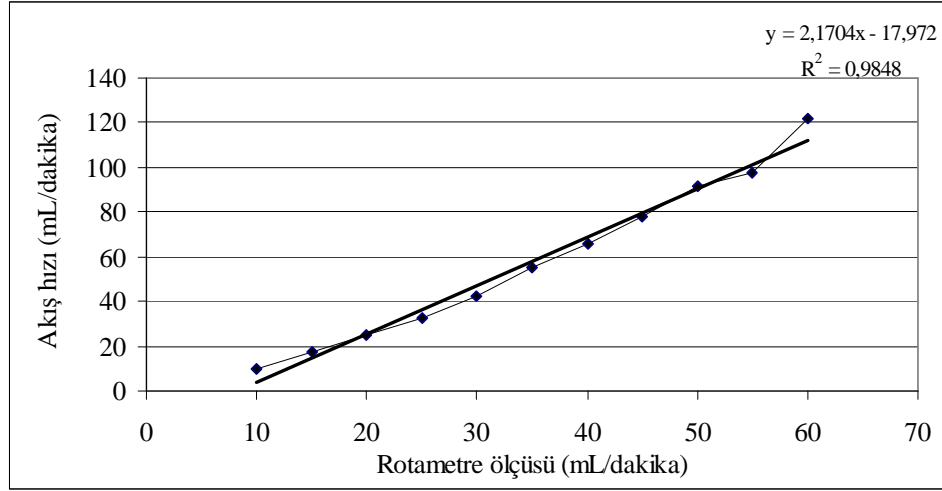
Zheng, X., Zhang, X., Wang, X., Wang, S., Wu, S., "Preparation and Characterization of CuO/CeO₂ Catalysts and their Applications in Low-temperature CO Oxidation", *App. Catal. A: General*, 295, 142-149, (2005).

Zhou, B., Lee, L., "Supported Nobel Metal, Phase-controlled Catalyst and Methods for Making and Using the Catalyst", *USPatent 6,919065*, Jul. 19, (2005).

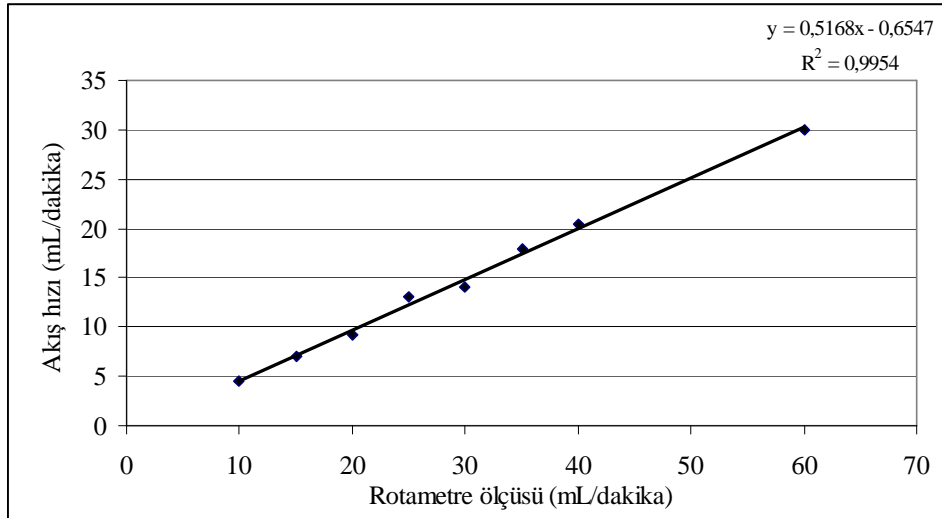
Zhou, B., Rueter, M., "Hydrogen Peroxide Production Using Catalyst Particles with Controlled Surface Coordination Number", *US2004Patent/0018143*, Jan. 29, (2004).

EKLER

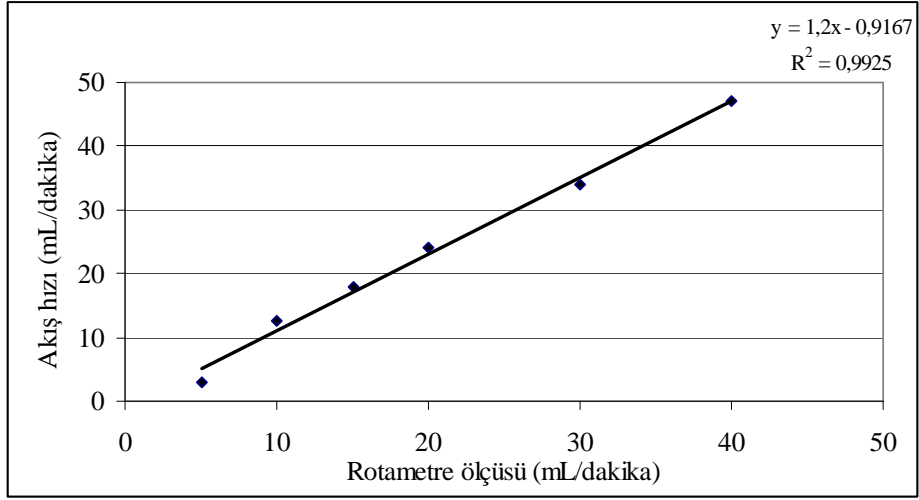
EK A. Tepkime Sisteminde Kullanılan Rotametrelerin Kalibrasyon Eğrileri



Şekil A1. Azot gazı geçişi için kullanılan rotametre kalibrasyon eğrisi



Şekil A2. Oksijen gazı geçişi için kullanılan rotametre kalibrasyon eğrisi



Şekil A3. Hidrojen gazı geçişi için kullanılan rotametrenin kalibrasyon eğrisi

EK B. Hazırlanan Katalizörlerin Listesi

Tablo B.1: Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Hazırlanan Katalizörlerin Listesi

Katalizör No	Hazırlama Koşulları
1	Au/Al ₂ O ₃ , hedeflenen metal içeriği % 5, HAuCl ₄ akış hızı: 5mL/dk, Eklenen NaOH hacmi: 250 mL, Kurutma: 105 °C'de 48 saat vakumda, Kalsinasyon: 400 °C'de 2 saat, İndirgeme: 400 °C'de 6 saat
2	Au/CuO _x , hedeflenen metal içeriği % 5, NaOH akış hızı: 5mL/dk, Eklenen HNO ₃ hacmi: 50 mL, Kurutma: 24 saat 105 °C'de, Kalsinasyon: 800 °C'de 3 saat, İndirgeme: 400 °C'de 6 saat
3	Au/CeO ₂ , hedeflenen metal içeriği % 5, NaOH akış hızı: 5mL/dk, Eklenen HNO ₃ hacmi: 45 mL, Kurutma: 24 saat 105 °C'de, Kalsinasyon: 650 °C'de 5 saat, İndirgeme: 400 °C'de 6 saat (birlikte çöktürme)
4	Au/CeO ₂ , hedeflenen metal içeriği % 5, NaOH akış hızı: 5mL/dk, Eklenen NaOH hacmi: 3,2 mL, Kurutma koşulları: 24 saat 105 °C'de, Kalsinasyon: 650 °C'de 5 saat, İndirgeme: 400 °C'de 6 saat (çöktürme)
5	CeO ₂ , hedeflenen metal içeriği: % 0, NaOH akış hızı: 5 mL/dk, nitrik asit le pH:10, Kurutma koşulları: 24 saat 105 °C'de, Kalsinasyon: 650 °C'de 5 saat

Tablo B.2: Emdirme Yöntemi ile Hazırlanan Katalizörlerin Listesi

Katalizör No	Hazırlama Koşulları
1	Au/SiO ₂ , hedeflenen metal içeriği % 5, Kurutma: 90 °C'de 14 saat, Kalsinasyon: 800 °C'de 4 saat, İndirgeme: 400 °C'de 6 saat
2	Au/CeO ₂ , hedeflenen metal içeriği % 5, destek maddesi Tablo B.1 ve katalizör no:5, Kurutma: 24 saat 105 °C'de, Kalsinasyon: 650 °C'de 5 saat, İndirgeme: 400 °C'de 6 saat
3	Pt/SiO ₂ , hedeflenen metal içeriği: % 5, Kurutma: 105 °C'de 24 saat, Kalsinasyon: 300 °C'de 2 saat, İndirgeme: 400 °C'de 6 saat
4	Au-Pt/CeO ₂ , hedeflenen metal içeriği: %2,5-%2,5, Kurutma: 24 saat 105 °C'de, Kalsinasyon: 650 °C'de 5 saat, İndirgeme: 400 °C'de 6 saat

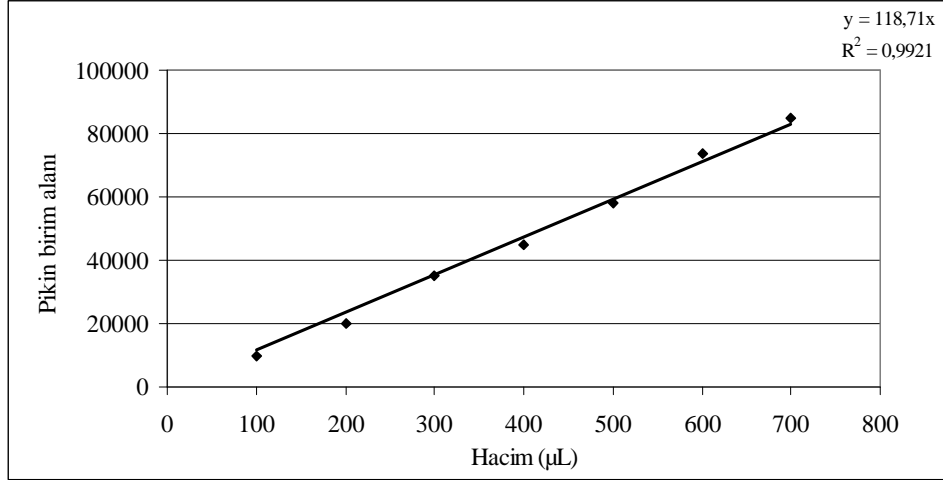
Tablo B.2: Emdirme Yöntemi ile Hazırlanan Katalizörlerin Listesi (devam)

5	Au-Pt/SiO ₂ , hedeflenen metal içeriği: %2,5-%2,5, Kurutma: 24 saat 105 °C'de, Kalsinasyon: 650 °C'de 5 saat, İndirgeme: 400 °C'de 6 saat
6	Au/CeO ₂ , hedeflenen metal içeriği % 5, destek maddesi: Seryum nitratın 650 °C'de ısıl bozunması ile elde edilmiştir, Kurutma: 24 saat 105 °C'de, Kalsinasyon: 650 °C'de 5 saat, İndirgeme: 400 °C'de 6 saat
7	Au/CeO ₂ , hedeflenen metal içeriği % 2,5, destek maddesi: Seryum nitratın 650 °C'de ısıl bozunması ile elde edilmiştir, Kurutma: 24 saat 105 °C'de, Kalsinasyon: 650 °C'de 5 saat, İndirgeme: 400 °C'de 6 saat
8	Au-Pd/CeO ₂ , hedeflenen metal içeriği: %2,5-%2,5, Kurutma: 24 saat 105 °C'de, Kalsinasyon: 650 °C'de 5 saat, İndirgeme: 400 °C'de 6 saat
9	CuO _x /SiO ₂ , hedeflenen metal içeriği: %5, Kurutma: 24 saat 77 °C'de, Kalsinasyon: 800 °C'de 3 saat
10	CuO _x /SiO ₂ , hedeflenen metal içeriği: %10, Kurutma: 24 saat 77 °C'de, Kalsinasyon: 800 °C'de 3 saat
11	CuO _x /SiO ₂ , hedeflenen metal içeriği: %15, Kurutma: 24 saat 77 °C'de, Kalsinasyon: 800 °C'de 3 saat
12	CuO _x /SiO ₂ , hedeflenen metal içeriği: %20, Kurutma: 24 saat 77 °C'de, Kalsinasyon: 800 °C'de 3 saat
13	CeO ₂ -CuO _x /SiO ₂ , hedeflenen metal içeriği: %20-%20, Kurutma: 24 saat 77 °C'de, Kalsinasyon: 800 °C'de 3 saat
14	CoO _x -CuO _x /SiO ₂ , hedeflenen metal içeriği: %20-%20, Kurutma: 24 saat 77 °C'de, Kalsinasyon: 800 °C'de 3 saat
15	CuO _x /CeO ₂ , hedeflenen metal içeriği: %5, destek maddesi: Seryum nitratın 650 °C'de ısıl bozunması ile elde edilmiştir, Kurutma: 24 saat 110 °C'de, Kalsinasyon: 850 °C'de 5 saat
16	CuO _x /CeO ₂ , hedeflenen metal içeriği: %10, destek maddesi: Seryum nitratın 650 °C'de ısıl bozunması ile elde edilmiştir, Kurutma: 24 saat 110 °C'de, Kalsinasyon: 850 °C'de 5 saat
17	CuO _x /CeO ₂ , hedeflenen metal içeriği: %15, destek maddesi: Seryum nitratın 650 °C'de ısıl bozunması ile elde edilmiştir, Kurutma: 24 saat 110 °C'de, Kalsinasyon: 850 °C'de 5 saat
18	CuO _x /CeO ₂ , hedeflenen metal içeriği: %20, destek maddesi: Seryum nitratın 650 °C'de ısıl bozunması ile elde edilmiştir, Kurutma: 24 saat 110 °C'de, Kalsinasyon: 850 °C'de 5 saat
19	CuO _x /CeO ₂ , hedeflenen metal içeriği: %30, destek maddesi: SiO ₂ /Al ₂ O ₃ : 30, Kurutma: 24 saat 110 °C'de, Kalsinasyon: 850 °C'de 5 saat

Tablo B.2: Emdirme Yöntemi ile Hazırlanan Katalizörlerin Listesi (devam)

20	CuO _x /CeO ₂ , hedeflenen metal içeriği: %50, destek maddesi: SiO ₂ /Al ₂ O ₃ : 30, Kurutma: 24 saat 110 °C'de, Kalsinasyon: 850 °C'de 5 saat
21	CuO _x /CeO ₂ , hedeflenen metal içeriği: %20, destek maddesi: SiO ₂ /Al ₂ O ₃ : 90, Kurutma: 24 saat 110 °C'de, Kalsinasyon: 850 °C'de 5 saat

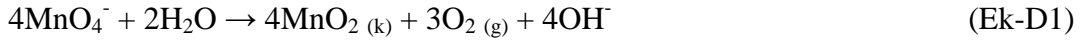
EK C. Hidrojen Gazının Kromatograf Kolonunda Alınma Zamanına Ait Kalibrasyon Eğrisi



Şekil C. H₂'nin kromatograf kolonunda alınma zamanına ait kalibrasyon eğrisi

EK D. 0,1 N KMnO₄ Hazırlanması ve Standartlaştırılması

Uygun miktarda katı KMnO₄ tartılıp 1 litreye demineralize su ile tamamlanmış ve iki gün bekletilmiştir. İndirgenme neticesinde eşitlik Ek-D1'e göre oluşan MnO₂ süzülerek alınmıştır.



0,1 N KMnO₄ çözeltisinin ayarlanması işlemi için 105 °C da 2 saat kurutulmuş olan sodyum oksalat (Na₂C₂O₄) kullanılmıştır. 0,2 gr civarında tartılıp 200 mL saf su ve 30 mL, 3 M H₂SO₄ ile çözülmüştür. Hazırlanan bu çözelti KMnO₄ çözeltisi ile titre edilmiştir. Başlangıçta eklenen permanganatın renginin kaybolması beklenmiştir. Bir damla permanganatın rengi 30 sn kaldıktan sonra yok oluyorsa titrasyona son verilmiştir. Harcanan permanganat hacmi not edilmiştir (V₁).

Tanık deney için bir erlene sodyum oksalat koyulmadan birinci deneydeki hacim kadar saf su ve H₂SO₄ eklenerek titrasyon aynı şekilde yapılmıştır. Harcanan permanganat hacmi not edilmiştir (V₂).

$$\text{Sodyum oksalat miliekivalent gramı} = \frac{134}{2 * 1000} = 0,067 \quad (\text{Ek-D2})$$

$$N(\text{KMnO}_4) \times \text{mL}(\text{KMnO}_4) = (\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) \times \text{mL}(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) \quad (\text{Ek-D3})$$

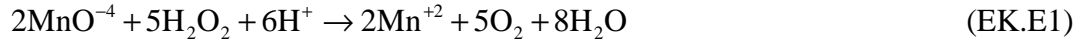
$$N(\text{KMnO}_4) \times \text{mL}(\text{KMnO}_4) = \text{primer standardın gr/primer standardın miliekivalent gr.} (\text{Ek-D4})$$

$$N(\text{KMnO}_4) = \text{primer standardın gramı} / 0,0670 \times (V_1 - V_2) \quad (\text{Ek-D5})$$

Ek-D2–Ek-D5 denklemleri yardımıyla hazırlanmış olan potasyum permanganatın derişimi hesaplanmıştır (Dean, 2004).

EK E. KMnO₄ ile titrasyon sonucu üretilen H₂O₂ miktarının hesaplanması

Hidrojenin doğrudan oksidasyonu yöntemi ile hidrojen peroksit üretimi tepkimelerin ardından elde edilen sıvı numune ortamı içerisindeki hidrojen peroksit miktarının belirlenebilmesi için EK-D’de hazırlanma yöntemi detaylı olarak anlatılmış olan 0,1 N potasyum permanganat çözeltisi ile titre edilmiştir. Bu titrasyon sırasında gerçekleşen tepkime;



eşitlik EK-E1’de görüldüğü şekildedir (Skoog, 2000; TSE, 1978). Bu tepkime eşitliğine göre harcanan potasyum permanganatın hacminden tepkime sırasında elde edilen hidrojen peroksit miktarları hesaplanmıştır.

KİŞİSEL YAYINLAR

SCI KAPSAMLI YAYIN BİLGİLERİ

Yıldız, M., Akın, An.N., "Direct Formation of H₂O₂ from H₂ and O₂", *Turkish Journal of Chemistry*, 31, 479-486, (2007).

Yıldız, M., Akın, An.N., "Deactivation of a Co-Precipitated Co/Al₂O₃ Catalyst", *Turkish Journal of Chemistry*, 31, 515-521, (2007).

İlgen O., Dinçer, İ., Yıldız, M., Alptekin, E., Boz, N., Çanakçı, M., Akın, A.N., "Investigation of Biodiesel Production from Canola Oil using Mg-Al Hydrotalcite Catalysts", *Turkish Journal of Chemistry*, 31, 509-514, (2007).

SCI KAPSAMI DIŞINDAKİ YAYIN BİLGİLERİ

Yıldız, M., Akın, A.N., "Preparation and Activity of Gold Catalysts for Direct Formation of H₂O₂", *Gold 2006 New Industrial Applications for Gold*, 3-6 September 2006, Limerick, Ireland.

Yıldız, M., Akın, A.N., "Hidrojen Peroksidin Hidrojen Oksidasyonu İle Doğrudan Üretilmesi İçin Katalizör Geliştirilmesi" *7. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, 5-8 Eylül 2006, Anadolu Üniv., Eskişehir.

Yıldız, M., Aytaç, A., Özkara, Ş., Aksoylu, A.E., Akın, A.N., "Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Hazırlanmış Au/Al₂O₃ Katalizörleri ile CO'in Seçimli Oksidasyonu", *7. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, 5-8 Eylül 2006, Anadolu Üniv., Eskişehir.

Yıldız, M., Özkara, Ş., Aksoylu, A.E., Akın, A.N., "Activity and Selectivity of Coprecipitated Au Catalysts for CO Oxidation", *Gold 2006 New Industrial Applications for Gold*, 3-6 September 2006, Limerick, Ireland.

Yıldız, M., Boz, N., Çanakçı, M., Akın, A.N., “Investigation of Reaction Conditions on Biodiesel Production with Hydrotalcide, Zeolite, and Sulphated Oxides”, , ***XVII International Conference on Chemical Reactors CHEMREACTOR-17***, Athens-Crete, (2006).

Yıldız, M., İlgen, O., Akın, A.N., "Alumina Destekli Platin Katalizörlerinin Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Hazırlanma Koşullarının İncelenmesi", ***6. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi***, Ege Üniv., İzmir, (2004).

Yıldız, M., Aytaç, A., Özkara, Ş., Aksoylu, A.E., Akın, A.N., "Preparation and Characterization of Supported Gold Catalysts Prepared by Varying pH Coprecipitation", ***3rd Chemical Engineering Conference for Collaborative Research in Eastern Mediterranean, EMCC-3***, Thessaloniki, Greece, (2003).

Aytaç, A., Yıldız, M., Akın, A.N., “Preparation of Co-precipitated Catalysts for the Selective Catalytic Oxidation of CO in H₂”, ***6th European Congress on Catalysis, EUROPACAT VI***, Innsbruck, Austria, (2003).

Yıldız, M., Aytaç, A., Akın, A.N., “Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Metal Destekli Altın Katalizörlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu”, ***XVII. Ulusal Kimya Kongresi***, İstanbul Üniversitesi, (2003).

Yıldız, M., Akın, A.N., “Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Hazırlanmış Kobalt Alumina Katalizörünün Etkinlik Kaybı Koşullarının İncelenmesi”, ***5. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, UKMK-5***, Ankara Üniversitesi, (2002).

Yıldız, M., Aytaç, A., Akın, A.N., “Preparation of a Coprecipitated Au/Al₂O₃ Catalyst: Effects of the Preparation Conditions on Catalyst Properties”, ***The North American Catalysis Society (NACS)***, Cancun, Mexico, (2002).

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Kocaeli’de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Kocaeli’de tamamladı. 1995 yılında başladığı Osmangazi Üniversitesi Mühendislik - Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü’ndeki Lisans eğitimini 1999 yılında, 1999 yılında başladığı Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü’ndeki Yüksek Lisans eğitimini 2002 yılında tamamlamıştır. 2003 yılından beri Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü’ndeki doktora eğitimine devam etmektedir. 2000 yılından beri Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır.

Uluslararası dergilerde yayınlanmış 3 bilimsel makalesi, 14 kongre bildirisi (6 tanesi uluslararası) bulunmaktadır. 2 tanesi hala devam etmekte ve 4 tanesi tamamlanmış olan toplam 6 adet proje çalışmasında görev almıştır.