

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PALADYUM ESASLI NANOKATALİZÖRLERLE SUDA ÇÖZÜNMÜŞ
KLOROFORMUN UZAKLAŞTIRILMASI**

NURGÜL AKÇİN ÖNEL

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ANALİTİK KİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF.DR.GÖKSEL AKÇİN**

İSTANBUL, 2011

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PALADYUM ESASLI NANOKATALİZÖRLERLE SUDA ÇÖZÜNMÜŞ
KLOROFORMUN UZAKLAŞTIRILMASI**

Nurgül AKÇİN ÖNEL tarafından hazırlanan tez çalışması 20.06.2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof.Dr.Göksel AKÇİN

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof.Dr.Göksel AKÇİN

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Gülay DERELİ

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ali Arslan KAYA

Muğla Üniversitesi

Prof.Dr.Hüseyin AFŞAR

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof.Dr.Saadet PAPUÇCUOĞLU

İstanbul Üniversitesi

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 28-01-02-13 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Doktora çalışmalarım sırasında bilgi ve deneyimleri ile yol gösteren, olumlu eleştirileri ile beni yönlendiren, anlayışını ve desteğini hiçbir zaman eksik etmeyen danışman hocam sayın Prof.Dr.Göksel AKÇİN'e, tez izleme komitemde yer alarak çalışmalarına yön veren hocam sayın Prof.Dr. Gülay DERELİ'ye, tez izleme komitemde yer alarak çalışmalarına katkıda bulunan, ilgi ve yardımlarını esirgemeyen hocam sayın Prof.Dr.Ali Arslan KAYA'ya çok teşekkür ederim.

Tez çalışmamın bir kısmını gerçekleştirdiğim Amerika Birleşik Devletleri Texas Houston'da bulunan Rice Üniversitesinde birlikte çalıştığım sayın Prof.Dr.Michael S.Wong'a ve Catalysis and Nanomaterials grubuna sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman her konuda yol gösteren, tüm sorularımı içtenlikle cevaplayan sayın hocam Prof.Dr.Hüseyin AFŞAR'a çok teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımda sürekli yanımda olan, yardımlarını eksik etmeyen arkadaşım sayın Şule DİNÇ'e teşekkür ederim.

28-01-02-13 No'lu proje ile tezime maddi katkı sağlayan YTÜ Bilimsel Araştırma projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmam sırasında yardımlarını esirgemeyen başta Analitik Kimya Anabilim dalı grup arkadaşlarım olmak üzere Kimya Bölümü'ndeki tüm hocalarıma ve çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Emeklerini asla ödeyemeyeceğim canım anneme ve babama çok teşekkür ederim.

Ve bana her konuda destek olan ve sabır gösteren, çalışmamın başından sonuna kadar eleştirileri ve motivasyonu ile yanımda olan, çalışkanlığını ve azmini örnek aldığım eşim Dr. İzzet Yılmaz ÖNEL'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs, 2011

Nurgül AKÇİN ÖNEL

İÇİNDEKİLER

.....	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	ix
KISALTMA LİSTESİ	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xiv
ÖZET.....	xv
ABSTRACT	xvii
BÖLÜM 1.....	1
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı.....	2
1.3 Hipotez	3
BÖLÜM 2.....	4
GENEL BİLGİLER.....	4
2.1 Nanoteknoloji ve Tarihçesi	4
2.2 Türkiyede Nanoteknoloji	7
2.3 Nanoteknolojinin üstünlükleri ve yararları.....	11
2.4 Nanoteknolojide kullanılan analitik teknikler.....	12
2.4.1 Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM).....	12
2.4.2 Geçirimli Elektron Mikroskopi (TEM)	14
2.5 Nanoteknolojinin kullanım alanları.....	15
2.6 Nanokataliz	16
2.6.1 Metal nanoparçacıkların katalizde kullanılması.....	18
2.6.1.1 Homojen katalizde kullanılan koloidal metal nanoparçacık sentez yöntemleri	18
2.6.1.2 Heterojen katalizde kullanılan destekli metal nanopartiküller	20
2.6.1.3 Heterojen katalizör sentez yöntemleri.....	21

2.6.2	Pd ve Au Nanokatalizör.....	21
2.6.2.1	Altının özellikleri.....	21
2.6.2.2	Paladyumun özellikleri.....	22
2.6.2.3	Altın Nanokatalizör Sentez Yöntemleri	23
	İmpregnation (Emdirme) :.....	23
	Birlikte Çöktürme (Coprecipitation):	23
	Tortu Çöktürme (Deposition-Precipitation):.....	23
2.7	THM (Trihalometanlar).....	24
2.7.1	İstanbul için THM değerlendirmesi	25
2.7.2	Kloroformun fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	27
2.7.3	Kloroformun toksikliği	28
2.7.4	Kloroform tayin yöntemleri	30
2.7.5	Kloroformun giderilmesi.....	31
2.8	Daha önce yapılan çalışmalar	32
2.8.1	Altın Nanokatalizör Kullanılarak Yapılan Çalışmalar.....	33
2.8.2	Paladyum Nanokatalizör Kullanılarak Yapılan Çalışmalar	43
2.8.3	Paladyum/Altın Nanokatalizör Kullanılarak Yapılan Çalışmalar.....	48
2.9	Çalışmaların Akım Şemaları	53
2.9.1	Kullanılan Destek Maddeleri	53
2.9.2	Deposition-Precipitation Yöntemi İle Au- D1-6 Hazırlanması.....	54
2.9.3	İmpregnation Yöntemiyle Pd-Au-D1-6 Katalizörlerinin Hazırlanması.....	55
2.9.4	BET Analizleri.....	56
2.9.5	SEM-EDS Analizleri	56
2.9.6	TEM, AAS Analizleri	57
2.9.7	Hazırlanan ve Karakterize Edilen Katalizörlerle Yapılan Analitik Uygulama	57
2.9.8	Deposition-Precipitation Yöntemi.....	58
2.9.9	İmpregnation Tekniğinin Uygulanması.....	59
2.9.10	Örneklerden H ₂ /N ₂ Geçirilme Aşaması	59
BÖLÜM 3.....		60
DENEL BÖLÜM		60
3.1	Çalışmada kullanılan aletler ve malzemeler	60
3.1.1	Terazi	60
3.1.2	Saf su aleti	60
3.1.3	Mikropipet	60
3.1.4	Şırıngalar	60
3.1.5	Etüv.....	60
3.1.6	Isıtıcı manyetik karıştırıcı.....	61
3.1.7	Scanning Elektron Mikroskop (SEM)	61
3.1.8	Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS).....	61
3.1.9	Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi	61
3.1.10	Yüzey analiz cihazı (BET)	61
3.1.11	Nanokatalizör hazırlanmasında kullanılan destek maddeleri.....	62
3.2	Katalizörlerin hazırlanması ve karakterizasyonu (yapısının aydınlatılması).....	63
3.2.1	Deposition-Precipitation Yöntemi.....	63

3.2.2	İmpregnationYöntemi	63
3.2.3	Pd-Au-TiO ₂ (p-25) örneğinin hazırlanması ve karakterizasyonu	65
3.2.4	Pd-Au- ZnO (<100nm) örneğinin hazırlanması ve karakterizasyonu...	70
3.2.5	Pd-Au- ZnO-%6Al ₂ O ₃ örneğinin hazırlanması ve karakterizasyonu	72
3.2.6	Pd-Au-ZnO örneğinin hazırlanması ve karakterizasyonu	74
3.2.7	Pd-Au-ZrO ₂ (< 100 nm) örneğinin hazırlanması ve karakterizasyonu .	76
3.2.8	Pd-Au-ZrO ₂ (< 5 µm) örneğinin hazırlanması ve karakterizasyonu.....	78
3.3	Katalitik Test	80
3.3.1	Katalizörlerin katalitik testte kullanılması	81
3.3.1.1	Johnson Matthey ticari katalizörlerin katalitik testte kullanılması ..	82
	Johnson Matthey ticari katalizörlerin katalitik testte kullanılması ile reaksiyon hız sabitlerinin hesaplanması	84
3.3.1.2	AuTEK ticari katalizörlerin modifiye edilmesi ve katalitik testte kullanılması	86
	Modifiye edilen AuTEK ticari katalizörlerin katalitik testte kullanılması ile reaksiyon hız sabitlerinin hesaplanması.....	88
3.3.1.3	Yeni hazırlanan katalizörlerin katalitik testte kullanılması.....	90
	Yeni hazırlanan katalizörlerin katalitik testte kullanılması ile reaksiyon hız sabitlerinin hesaplanması	92
3.3.2	Gerçek su örnekleri için katalitik test	94
	Gerçek su örneklerine uygulanan katalitik test ile reaksiyon hız sabitlerinin hesaplanması	94
BÖLÜM 4.....		96
SONUÇLAR VE TARTIŞMA		96
4.1	Katalizörlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu-Yapı Aydınlatılması	96
4.1.1	Pd/Au/TiO ₂ (P25)(H ₂ /N ₂) katalizörünün hazırlanması-Karakterizasyonu- Yapı Aydınlatılması	97
4.1.2	Pd/Au/ZnO<100nm(H ₂ /N ₂) katalizörünün hazırlanması-Karakterizasyonu- Yapı Aydınlatılması	99
4.1.3	Pd-Au-ZnO-%6Al ₂ O ₃ (H ₂ /N ₂) katalizörünün hazırlanması-Karakterizasyonu- Yapı Aydınlatılması	99
4.1.4	Pd-Au-ZnO (H ₂ /N ₂) katalizörünün hazırlanması-Karakterizasyonu- Yapı Aydınlatılması.....	100
4.1.5	Pd-Au-ZrO ₂ <100 nm(H ₂ /N ₂) katalizörünün hazırlanması-Karakterizasyonu- Yapı Aydınlatılması	101
4.1.6	Pd-Au-ZrO ₂ <5µm (H ₂ /N ₂) katalizörünün hazırlanması-Karakterizasyonu- Yapı Aydınlatılması	101
4.2	Hazırlanan maddelerin kloroformun deklorinasyon reaksiyonunda katalizör olarak kullanılması.....	102
4.2.1	Jonhson Matthey ticari katalizörlerin kullanımıyla kloroformun deklorinasyonu	102
4.2.2	AuTEK (World Gold Council) ticari katalizörlerin modifiye edilmesi ile elde edilen katalizörlerin kullanımıyla kloroformun deklorinasyonu	103
4.2.3	Hazırlanan katalizörlerin kullanımıyla kloroformun deklorinasyonu	104

4.2.3.1	Pd/Au/TiO ₂ (P25)(H ₂ /N ₂) katalizörünün katalitik testte kullanılması	104
4.2.3.2	Pd/Au/ZnO<100nm(H ₂ /N ₂) katalizörünün katalitik testte kullanılması	105
4.2.3.3	Pd-Au-ZnO-%6Al ₂ O ₃ (H ₂ /N ₂) katalizörünün katalitik testte kullanılması	105
4.2.3.4	Pd-Au-ZnO (H ₂ /N ₂) katalizörünün katalitik testte kullanılması.....	105
4.2.3.5	Pd-Au-ZrO ₂ <100 nm(H ₂ /N ₂) katalizörünün katalitik testte kullanılması	106
4.2.3.6	Pd-Au-ZrO ₂ <5µm (H ₂ /N ₂) katalizörünün katalitik testte kullanılması	106
4.3	%0,1 Pd-%1Au-TiO ₂ katalizörünün gerçek su örneklerinde bulunan kloroformun deklorasyonu için kullanılması.....	106
KAYNAKLAR		110
ÖZGEÇMİŞ		122

SİMGE LİSTESİ

m^2/g	Yüzey alanı
$\text{\AA}$	Angstrom
g/mL	Yoğunluk
μ	Mikron
nm	Nanometre

KISALTMA LİSTESİ

A-AAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
BET	Brunauer, Emmett, Teller Eşitliği
BSE	Geri Yansıyan Elektronlar
CFC12	Diklorodiflorometan
DLS	Dinamik Işık Saçılması
EDS	Enerji Dağılımlı Spektroskopi
FT-IR	Fourier Transformlu Infrared Spektrofotometresi
GC-FID	Gaz Kromatografisi-Alev İyonlaşma Dedektörü
HCFC22	Hidroklorohidrofloro karbon
HR-TEM	Yüksek Çözünürlüklü-Geçirimli Elektron Mikroskobu
PCE	Tetrakloroetilen
SE	İkincil Elektronlar
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
STM	Taramalı Tünellemeli Mikroskopi
TCE	Trikloroetilen
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
THM	Trihalometan
TTHM	Toplam trihalometan
TPR	Sıcaklık ayarlı İndirgeme Tekniği
UNAM	Ulusal Nanoteknoloji Merkezi
USEPA	Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı
UV	Ultraviyole Görünür Bölge
AUTEK	World Gold Council Firması
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
XAS	X Ray Absorpsiyon Spektroskopisi
XRD	X Işınlari Kırınımı
XPS	X Işınlari Fotoelektron Spektrofotometresi

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 Nanometrenin algılanması için şematik kıyaslama	4
Şekil 2.2 Nanoteknolojinin tarihsel seyri	5
Şekil 2.3 Nanoteknoloji ile ilgili alanlarda yapılmış yayın sayılarının dağılımı	7
Şekil 2.4 Nanoteknoloji yatırımlarının yıllara göre durumu	7
Şekil 2.5 Türkiyede 2006 yılına kadar nanoteknoloji ile ilgili yayın sayıları	8
Şekil 2.6 Elektronların yüzey ile etkileşiminden oluşan sinyaller.....	13
Şekil 2.7 Yüksek enerjili elektronların örnek ile etkileşimi	14
Şekil 2.8 Nanoteknolojinin başlıca uygulama alanları	16
Şekil 2.9 Arıtma tesislerinin çıkış sularındaki THM miktarları.....	26
Şekil 2.10 THM Standartları	27
Şekil 2.11 Kloroformun kullanımı	28
Şekil 2.12 Au-TiO ₂ hazırlama yöntemleri	36
Şekil 2.13 Au/Reçine üzerinde stiren karbonat sentez mekanizması	40
Şekil 2.14 Dieldrin, DD ve Lindanın molekül formülleri.....	44
Şekil 2.15 Au'nun Pd ile kaplanması.....	45
Şekil 2.16 Kullanılan Destek Maddeleri	53
Şekil 2.17 Deposition-precipitation yöntemi ile Au- D ₁₋₆ hazırlanması	54
Şekil 2.18 Impregnation Yöntemiyle Pd-Au-D ₁₋₆ Katalizörlerinin Hazırlanması	55
Şekil 2.19 BET Analizlerinin Şematik Gösterimi	56
Şekil 2.20 SEM-EDS Analizlerinin Şematik Gösterimi	56
Şekil 2.21 TEM, AAS Analizlerinin Şematik Gösterimi	57
Şekil 2.22 Yapılan Analitik Uygulamanın Şematik Gösterimi.....	57
Şekil 2.23 Deposition-Precipitation tekniği ile Au-D ₁₋₆ maddelerinin hazırlanması	58
Şekil 2.24 Hazırlanan örneğin çözücüsünün evaporatör ile uzaklaştırılması.....	58
Şekil 2.25 Impregnation tekniğinin uygulanması.....	59
Şekil 2.26 Çalışma Düzenegi(Örneklerden H ₂ /N ₂ geçirilme aşaması)	59
Şekil 3.1 Impregnation Tekniğinin şematik gösterim	64
Şekil 3.2 TiO ₂ destek maddesi ile hazırlanan katalizörün her aşamadaki fotoğrafı.....	66
Şekil 3.3 Pd-Au-TiO ₂ (P-25)örneğine ait SEM fotoğrafı	66
Şekil 3.4 Pd-Au-TiO ₂ (P-25) örneğine ait SEM-EDS analizi	67
Şekil 3.5 Pd Au-TiO ₂ (P-25)örneğine ait TEM fotoğrafı.....	67
Şekil 3.6 Pd Au-TiO ₂ (P-25)örneğine ait TEM fotoğrafları	68
Şekil 3.7 Pd Au-TiO ₂ (P-25)örneğine ait TEM fotoğrafları	68

Şekil 3.8 Pd Au-TiO ₂ (P-25)örneğine ait TEM fotoğrafları	69
Şekil 3.9 Pd Au-TiO ₂ (P-25)örneğine ait TEM –Haritalama	69
Şekil 3.10 ZnO<100nm destek maddesi ile hazırlanan katalizörün fotoğrafı.....	70
Şekil 3.11 Pd/Au/ZnO<100nm (H ₂ /N ₂) örneğine ait SEM fotoğrafı	71
Şekil 3.12 Pd/Au/ZnO<100nm (H ₂ /N ₂) örneğine ait SEM-EDS analizi	71
Şekil 3.13 ZnO-%6 Al ₂ O ₃ destek maddesi ile hazırlanan katalizörün fotoğrafı.....	72
Şekil 3.14 Pd-Au-ZnO-%6Al ₂ O ₃ (H ₂ /N ₂) örneğine ait SEM fotoğrafı.....	73
Şekil 3.15 Pd-Au-ZnO-%6Al ₂ O ₃ (H ₂ /N ₂) örneğine ait SEM-EDS analizi	73
Şekil 3.16 ZnO destek maddesi ile hazırlanan katalizörün her aşamadaki fotoğrafı	74
Şekil 3.17 Pd-Au-ZnO (H ₂ /N ₂) örneğine ait SEM fotoğrafı.....	75
Şekil 3.18 Pd-Au-ZnO (H ₂ /N ₂) örneğine ait SEM-EDS analizi	75
Şekil 3.19 ZrO ₂ <100 nm destek maddesi ile hazırlanan katalizörün fotoğrafı	76
Şekil 3.20 Pd-Au-ZrO ₂ < 100 nm(H ₂ /N ₂) örneğine ait SEM fotoğrafı.....	77
Şekil 3.21 Pd-Au-ZrO ₂ < 100 nm(H ₂ /N ₂) örneğine ait SEM-EDS analizi	77
Şekil 3.22 ZrO ₂ < 5 µm destek maddesi ile hazırlanan katalizörün fotoğrafı	78
Şekil 3.23 Pd-Au-ZrO ₂ < 5µm (H ₂ /N ₂) örneğine ait SEM fotoğrafı	79
Şekil 3.24 Pd-Au-ZrO ₂ < 5µm (H ₂ /N ₂) örneğine ait SEM-EDS analizi	79
Şekil 3.25 Katalitik testte kullanılan düzenek	81
Şekil 3.26 %1 Pd-Au-Al ₂ O ₃ (%0 nem) örneğinin katalizör olarak kullanıldığı kloroform dönüşüm reaksiyonlarına ait grafikler	84
Şekil 3.27 %1 Pd-Au-Al ₂ O ₃ (%0,35 nem) örneğinin katalizör olarak kullanıldığı kloroform dönüşüm reaksiyonlarına ait grafikler	84
Şekil 3.28 %1 Pd-Au-Al ₂ O ₃ (%0,66 nem) örneğinin katalizör olarak kullanıldığı kloroform dönüşüm reaksiyonlarına ait grafikler	84
Şekil 3.29 %0,1 Pd-Au-Al ₂ O ₃ (%0,00 nem) örneğinin katalizör olarak kullanıldığı kloroform dönüşüm reaksiyonlarına ait grafikler	85
Şekil 3.30 %0,1 Pd-Au-Al ₂ O ₃ (%0,38 nem) örneğinin katalizör olarak kullanıldığı kloroform dönüşüm reaksiyonlarına ait grafikler	85
Şekil 3.31 %0,1 Pd-Au-Al ₂ O ₃ (%0,50 nem) örneğinin katalizör olarak kullanıldığı kloroform dönüşüm reaksiyonlarına ait grafikler	85
Şekil 3.32 AuTEK %1 Pd-Au-Al ₂ O ₃ örneğinin katalizör olarak kullanıldığı kloroform dönüşüm reaksiyonlarına ait grafikler	88
Şekil 3.33 AuTEK %0,1 Pd-Au-Al ₂ O ₃ örneğinin katalizör olarak kullanıldığı kloroform dönüşüm reaksiyonlarına ait grafikler	88
Şekil 3.34 AuTEK %1 Pd-Au-ZnO örneğinin katalizör olarak kullanıldığı kloroform dönüşüm reaksiyonlarına ait grafikler	88
Şekil 3.35 AuTEK %0,1 Pd-Au-ZnO örneğinin katalizör olarak kullanıldığı kloroform dönüşüm reaksiyonlarına ait grafikler	89
Şekil 3.36 AuTEK %1 Pd-Au-TiO ₂ örneğinin katalizör olarak kullanıldığı kloroform dönüşüm reaksiyonlarına ait grafikler	89
Şekil 3.37 AuTEK %0,1 Pd-Au-TiO ₂ örneğinin katalizör olarak kullanıldığı kloroform dönüşüm reaksiyonlarına ait grafikler	89
Şekil.3.38 %0,1 Pd-Au-TiO ₂ örneğinin katalizör olarak kullanıldığı kloroform dönüşüm reaksiyonlarına ait grafikler.....	92
Şekil 3.39 %0,1 Pd-Au-ZnO örneğinin katalizör olarak kullanıldığı kloroform dönüşüm reaksiyonlarına ait grafikler.....	92
Şekil 3.40 %0,1 Pd-Au-ZrO ₂ örneğinin katalizör olarak kullanıldığı kloroform dönüşüm	

reaksiyonlarına ait grafikler.....	93
Şekil 3.41 %0,1 Pd-Au-ZrO ₂ <100nm örneğinin katalizör olarak kullanıldığı kloroform dönüşüm reaksiyonlarına ait grafikler	93
Şekil 3.42 %0,1 Pd-Au-ZnO<100nm örneğinin katalizör olarak kullanıldığı kloroform dönüşüm reaksiyonlarına ait grafikler	93
Şekil 3.43 %0,1 Pd-Au-ZnO/%6Al ₂ O ₃ örneğinin katalizör olarak kullanıldığı kloroform dönüşüm reaksiyonlarına ait grafikler	93
Şekil 3.44 %0,1 Pd-Au-TiO ₂ örneğinin katalizör olarak kullanıldığı 8 ppm kloroform içeren su örneğinin katalitik test sonuçları	94
Şekil 3.45 %0,1 Pd-Au-TiO ₂ örneğinin katalizör olarak kullanıldığı 48 ppm kloroform içeren su örneğinin katalitik test sonuçları	95
Şekil 4.1 Şematik olarak Pd yüzdesinin katalizörün etkinliğine etkisinin gösterimi.....	103

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Projelerin AB 6.Çerçeve Programı alanlarına göre dağılımı	9
Çizelge 2.2 Nanopartiküller hakkında bilgi sağlayan Tekniklerin uygulanabilirliği	12
Çizelge 2.3 Nanoteknoloji uygulamaları	16
Çizelge 2.4 Homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırılması.....	17
Çizelge 2.5 Kolloidal metal nanoparçacık hazırlanmasında kullanılan kimyasallar	18
Çizelge 2.6 Heterojen katalizde kullanılan destekler ve kullanıldıkları reaksiyonlar	20
Çizelge 2.7 Dezenfeksiyon işlemi sonrasında oluşan yan ürünler	24
Çizelge 2.8 Klorun avantajları ve dezavantajları	24
Çizelge 2.9 İstanbulda Arıtma tesislerinde kullanılan kimyasallar	25
Çizelge 2.10 THM’lerin toksik etkileri.....	30
Çizelge 2.11 Kloroform Tayin Yöntemleri	30
Çizelge 2.12 Au Nanokatalizör kullanılarak yapılan çalışmalar	41
Çizelge 2.12 Au Nanokatalizör kullanılarak yapılan çalışmalar-devam	42
Çizelge 2.13 Pd Katalizör kullanılarak yapılan çalışmalar	47
Çizelge 2.13 Pd Katalizör kullanılarak yapılan çalışmalar-devam	48
Çizelge 2.14 Pd-Au kullanılarak yapılan çalışmalar	51
Çizelge 3.1 GC’de çalışma koşulları	61
Çizelge 3.2 Katalizör destek maddelerinin izoelektrik noktaları.....	65
Çizelge 3.3 TiO ₂ (P-25) örneğine ait hazırlama aşamalarındaki BET yüzey analizi.....	70
Çizelge 3.4 TiO ₂ (P-25) örneği içindeki Au ve Pd miktarları	70
Çizelge 3.5 Pd-Au- ZnO<100nm örneği içindeki Au ve Pd miktarları	72
Çizelge 3.6 Pd-Au- ZnO-%6 Al ₂ O ₃ örneği içindeki Au ve Pd miktarları	74
Çizelge 3.7 ZnO< 5 µm örneğine ait hazırlama aşamalarındaki BET yüzey analizi	76
Çizelge 3.8 ZnO< 5 µm örneği içindeki Au ve Pd miktarları.....	76
Çizelge 3.9 Pd-Au- ZrO ₂ <100nm örneği içindeki Au ve Pd miktarları.....	78
Çizelge 3.10 ZrO ₂ < 5µm örneğine ait hazırlama aşamalarındaki BET yüzey analizi.....	80
Çizelge 3.11 ZrO ₂ < 5µm örneği içindeki Au ve Pd miktarları	80
Çizelge 3.12 Johnson Matthey katalizörün kloroform deklorinasyonunda kullanılması	83
Çizelge 3.13 AUTEK katalizörlerin kloroform deklorinasyonunda kullanılması.....	87
Çizelge 3.14 Hazırlanan katalizörlerin kloroform deklorinasyonunda kullanılması.....	91
Çizelge 3.15 Gerçek su örneklerinde katalitik test uygulanması	94
Çizelge 4.1 Kullanılan elementlerin ve destek maddelerinin kristal yapıları.....	98

**PALADYUM ESASLI NANOKATALİZÖRLERLE SUDA ÇÖZÜNMÜŞ
KLOROFORMUN UZAKLAŞTIRILMASI**

Nurgül AKÇİN ÖNEL

Kimya Anabilim Dalı
Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Prof.Dr.Göksel AKÇİN

Son yıllarda Nanoteknoloji sağladığı avantajlar nedeniyle birçok alanda kullanılmaktadır.

Bu çalışmada da, nanoteknolojinin avantajlarından yararlanılarak nanokatalizör hazırlanmış ve sulu ortamda bulunan kloformun deklorinasyonu gerçekleştirilmiştir.

Katalizör olarak nano boyutta metaller kullanıldığında daha etkin bir halojen giderme yapılabilmektedir. Bunun nedeni metal nano boyutta olduğu zaman, metal yüzey alanının artmasıdır. Ayrıca nano boyutta bimetalik katalizör kullanıldığında elektronik ve geometrik etkiler nedeniyle daha etkin hidrodahalogenasyon yapılabilmektedir.

Organik bileşiklerden Trikloroetilen(TCE), Tetrakloroetilen(PCE), Karbon tetraklorür, kloroform elektronik endüstrisinde, küçük ölçekli kimyasal üretiminde, tekstil yıkama endüstrisinde kullanılmakta ve yeraltı sularına karışmaktadır. Klorlu bileşikler akciğerlere zarar vermekte, düşüklere ve kansere neden olmaktadır.

Yapılan çalışmada insan sağlığına oldukça zararlı olan kloroformun sulu ortamdan uzaklaştırılması için nano boyutta katalizörler hazırlanmış ve kloroform deklorinasyonunda kullanılmıştır.

Öncelikle uygun katalizör bulmak için ticari katalizörler ile çalışmaya başlanmış Johnson Matthey firmasından temin edilen destek maddesi olarak Al_2O_3 'ün kullanıldığı, %1 Au içeren , %0,1 ve %1 olmak üzere iki farklı oranda Pd içeren katalizörler

kullanılmıştır. Bu çalışmalar neticesinde % 0,1Pd içeren katalizörler ile iyi sonuç alındığı görülmüştür.

Daha sonra AuTEK firmasından temin edilen (%1)Au/Al₂O₃, (%1)Au/ ZnO, (%1)Au/ TiO₂ örnekleri katalizör olarak kullanılmış istenen sonuçlar alınamayınca, modifiye edilerek bunların üzerine %0,1 oranında ve %1 oranında Pd, impregnation(emdirme) tekniğiyle eklenerek kloroform deklorinasyon reaksiyonunda kullanılmıştır. Buradan elde edilen sonuçlar da bir önceki çalışma sonuçlarını desteklemiş ve %0,1 Pd içeren örneklerin katalitik aktivitesinin yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca, farklı destek maddeler kullanıldığında farklı sonuçlar elde edilmiştir.

Ticari ve modifiye edilen katalizörle elde edilen sonuçlara dayanılarak çalışma daha da genişletilerek deposition-precipitation(tortu çöktürme) ve impregnation(emdirme) tekniği kullanılarak Pd/Au/TiO₂ (Degussa P25)(H₂/N₂), Pd/Au/ZnO<100nm(H₂/N₂), Pd/Au/ZnO-%6Al₂O₃ (H₂/N₂), Pd/Au/ZnO < 5 µm(H₂/N₂), Pd/Au/ZrO₂ < 100 nm (H₂/N₂), Pd/Au/ZrO₂ < 5 µm (H₂/N₂), 6 farklı katalizör hazırlanmıştır. Bu katalizörlerin yapısını aydınlatmak için SEM fotoğrafları çekilmiş, SEM-EDS analizleri yapılmış, BET yüzey alanları ölçülmüş, AAS ile içindeki metal miktarları belirlenmiş ve en başarılı katalizör olan Pd/Au/TiO₂ (P25)(H₂/N₂) örneğine ait HR-TEM incelenmesi yapılmıştır. Sonuçlar katalizörlerin nano boyutta başarılı bir şekilde hazırlandığını göstermiştir.

Hazırlanan ve yapısı aydınlatılan katalizörler kloroform deklorinasyon reaksiyonunda katalizör olarak kullanılmışlardır. Pd/Au/TiO₂ (P25)(H₂/N₂)’nin en iyi katalitik aktivite gösteren katalizör olduğu görülmüş reaksiyon hızı 24,43 Lg_{Pd}⁻¹dk⁻¹olarak hesaplanmıştır.

En iyi katalizör olan Pd/Au/TiO₂ (P25)(H₂/N₂) Dupont firmasından temin edilen gerçek su örnekleri içindeki kloroformun deklorinasyonunda kullanılmıştır. Düşük konsantrasyonlarda başarılı olunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Nanoteknoloji, nanokatalizör, kloroform, organik kirlilikler, sulu ortam, metal oksit destek maddeleri, altın, paladyum.

**REMOVAL OF DISSOLVED CHLOROFORM FROM WATER WITH
PALLADIUM NANOCATALYSTS**

Nurgül AKÇİN ÖNEL

Department of Chemistry
PHD. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Göksel AKÇİN

In recent years, nanotechnology has been used in many areas because of the advantages.

In this study the benefits of nanotechnology used, nanocatalysts were synthesized and dechlorination of chloroform in water media was done.

When nano sized metals used as catalyst more efficient dehalogenation is possible. This is because when the metal is nano sized, surface area is increased. Also more efficient dehalogenation can be when nanosized bimetallic catalyst used, due to electronic and geometric effect.

Organic compounds as Trichloroethylene(TCE), tetrachloroethylene(PCE), carbon tetrachloride, chloroform used at electronic industry, small-scale chemical production, textile washing industry and mixed with ground water. Chlorinated compounds damage to the lungs, leads to miscarriages and cancer.

Nano sized catalysts synthesized and used for chloroform dechlorination for removal of chloroform from water media in recent study.

Firstly to find suitable catalyst, started to work with commercial catalysts obtained from Johnson Matthey company that including Al_2O_3 as support, 1% Au, two different amount as 0.1% and 1% Pd. As a result of this study, good consequences obtained with catalysts including 0.1% Pd.

After that (%1)Au/ Al_2O_3 , (%1)Au/ ZnO , (%1)Au/ TiO_2 samples obtained from AuTEK company used as catalyst when desired results could not get, they modified, 0.1% and 1% Pd added on them with impregnation technique and used at chloroform

dechlorination reaction. Results from this experiment supported previous experiment results and samples included 0.1%Pd catalytic activity were found higher. Besides when used different support materials different results were obtained.

Study extended according to commercial and modified catalyst results. 6 different catalyst Pd/Au/TiO₂ (Degussa P25)(H₂/N₂), Pd/Au/ZnO<100nm(H₂/N₂), Pd/Au/ZnO-%6Al₂O₃ (H₂/N₂), Pd/Au/ZnO < 5 µm(H₂/N₂), Pd/Au/ZrO₂ < 100 nm (H₂/N₂), Pd/Au/ZrO₂ < 5 µm (H₂/N₂) were synthesized using with deposition precipitation and impregnation techniques. For characterization SEM photos were taken, SEM-EDS analyses were done , BET surface areas measured, metal amount in the samples were determined with AAS and the best catalyst Pd/Au/TiO₂ (P25)(H₂/N₂) were observed with HR-TEM. Results showed that nano sized catalysts were synthesized successfully.

Synthesized and characterized catalysts used chloroform dechlorination reaction. The results showed us Pd/Au/TiO₂ (P25)(H₂/N₂) is the best catalyst, reaction rate calculated as 24,43 L/g_{Pd}/min.

The best catalyst Pd/Au/TiO₂ (P25)(H₂/N₂) was used for chloroform dechlorination in real water samples provided from the Dupont Company. It was successful for low chloroform concentration.

Keywords: Nanocatalyst, chloroform, organic pollutants, metal oxide support materials, gold, palladium.

1.1 Literatür Özeti

Nanoteknoloji 1-100 nm ölçeğinde parçacık boyutuna sahip malzemelerin kontrollü olarak tasarımı ve sentezini sağlayan yöntemlerdir (Kung [1]). Nanoteknoloji 1959 yılında ünlü bir fizikçi olan Richard Feynman ile başlamıştır. Atom ve moleküller ile nanometre seviyesinde (`nano` metrenin milyarda biri anlamına gelmektedir) çalışarak yeni fiziksel, kimyasal, biyolojik özelliklere sahip yapılar elde edilmesine imkan sağlamasıyla günümüzde oldukça ilgi çeken ve gelişmekte olan bir teknolojidir. Daha sağlam, kaliteli, uzun ömürlü, ucuz, az malzeme kullanımı, az enerji harcanması, birden fazla fonksiyona sahip malzemelerin üretilebilmesi nanoteknolojinin avantajları arasındadır (Miyazaki ve Islam [2]). Nanoteknoloji elektronik, malzeme, enerji, çevre, güvenlik, sağlık gibi alanlarda geniş uygulama alanı bulmaktadır (Shea [3]).

Nanoteknolojinin kullanıldığı en önemli alanlardan biri de katalizdir. Kataliz reaksiyonlarında nano parçacıkların kullanılmasıyla “Nanokataliz” terimi ortaya çıkmıştır. Bir katalizörün performansı parçacık boyutuyla yakından ilişkilidir çünkü parçacık boyutunun değişmesiyle yüzey yapısı ve elektronik özellikleri oldukça değişir (Bell [4]). Parçacık boyutunun küçülmesi yüzey alanının artmasıyla aktivitenin artmasını sağlamakta bu da maliyeti düşürmektedir (Schlögl ve Abd Hamid [5]). Nanoparçacıkların katalizör olarak kullanılmasının en çekici tarafı çok yönlü çalışma sağlamasıdır. Farklı kristal şekle ve parçacık boyutlarına sahip nanoparçacıklar farklı katalitik özellikler gösterirler. Nanokataliz yönteminde dikkat edilmesi gereken nokta

hazırlanan nanoparçacık katalizörün yapısının aydınlatılması ve mekanizmanın belirlenmesidir (Narayanan vd. [6]).

Nanoparçacık katalizörlerin yapısının aydınlatılmasında TEM(Geçirimli elektron mikroskobu), SEM(Taramalı elektron mikroskobu) gibi mikroskopik yöntemler, XRD(X-Ray difraksiyon), XPS(X ışınları fotoelektron spektroskopisi), FTIR(Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi) gibi spektroskopik yöntemler kullanılmaktadır. BET(Brunauer, Emmett, Teller), TPR(Sıcaklık programlı indirgeme) gibi yüzey karakterizasyon teknikleri de kullanılmaktadır.

Nanokataliz yönteminin kullanılmasıyla sulu ortamdan organik kirliliklerin giderilmesi son yıllarda oldukça önem kazanmıştır. Karbon absorpsiyonu, biyoreaktör, adsorpsiyon gibi klasik yöntemler kirliliği bir ortamdan diğerine taşıdığı için, kirliliği tamamen gidermeyip daha zehirli olan bileşiklere dönüştürdüğü için ve uygulama zorluğundan dolayı yetersizdir. Nanokataliz yönteminin kullanımıyla giderilmeye çalışılan önemli gruplardan biri de klorlu hidrokarbonlardır. Klorlu bileşiklerle ve pestisitlerle oluşan su kirliliği oldukça bilinen bir çevresel problemdir. (Lowry ve Reinhard,[7]). Klorlu kirleticilerden biri olan kloroform dünyada pek çok içme suyu arıtma tesisinde dezenfektan olarak kullanılan klorun doğal organik maddeler ile reaksiyona girerek oluşturduğu bir dezenfeksiyon yan ürünüdür (Artuğ [8]). Kloroform Trihalometan(THM) grubunun bir üyesidir. THM'lar içinde en yaygın bulunan klorlu bileşiklerdir. Bunlar kanserojen bileşikler olduğu için insan sağlığını kötü yönde etkilemektedirler (Rizzo vd.[9]).

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmanın amacı Paladyum esaslı nanokatalizörler hazırlanarak yukarıda zararlarına değinilen kloroformun katalitik olarak klorlarının giderilmesi yöntemiyle sulu ortamdan uzaklaştırılmasıdır.

Bu yöntemde kullanılmak üzere Paladyum, Paladyum-Altın, Paladyum-Alüminyum di oksit (Alümina), Paladyum-Altın-Titanyum dioksit, Paladyum-Altın-Zirkonyum dioksit, Paladyum-Altın-Çinko oksit, Paladyum-Altın-Seryum(IV) oksit, Paladyum-Altın-

Alüminyum oksit-Silisyum dioksit nanoboyutta katalizörlerinin hazırlanması ve bu katalizörlerin yapısının aydınlatılması da bu çalışmanın en önemli amaçlarından biridir.

Ayrıca kloroformun klorlarının giderilmesi reaksiyonunda Altın'ın Paladyum'un katalitik aktivitesi üzerine etkisi ve destek maddelerinin etkilerinin incelenmesi de amaçlanmıştır.

Çalışmamızın uygulama kısmında laboratuvar koşullarında hazırlanan kloroform içeren sentetik su örneklerindeki klorun giderilmesi için hazırlanan ve yapısı aydınlatılan nanokatalizörlerin kullanılması ve uygun koşulların belirlenmesi amaçlanmıştır.

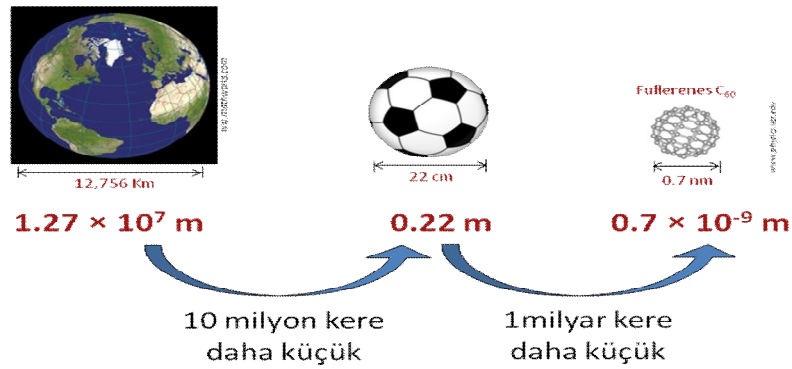
1.3 Hipotez

Bu çalışmada Pd-Au-Destek maddesinden oluşan 6 farklı nano katalizör hazırlanmış, yapısı aydınlatılmış ve kloroform içeren su örneklerinden klorun giderilmesi için kullanılmıştır. Reaksiyon hızları incelenmiştir.

Bu çalışmanın diğer araştırmacılara ışık tutacağı hazırlanan bu katalizör örneklerinin yalnızca kloroformun giderilmesi için değil su içinde bulunan diğer halojen içeren organik kirliliklerin giderilmesinde de başarılı olacağı düşünülmektedir.

2.1 Nanoteknoloji ve Tarihçesi

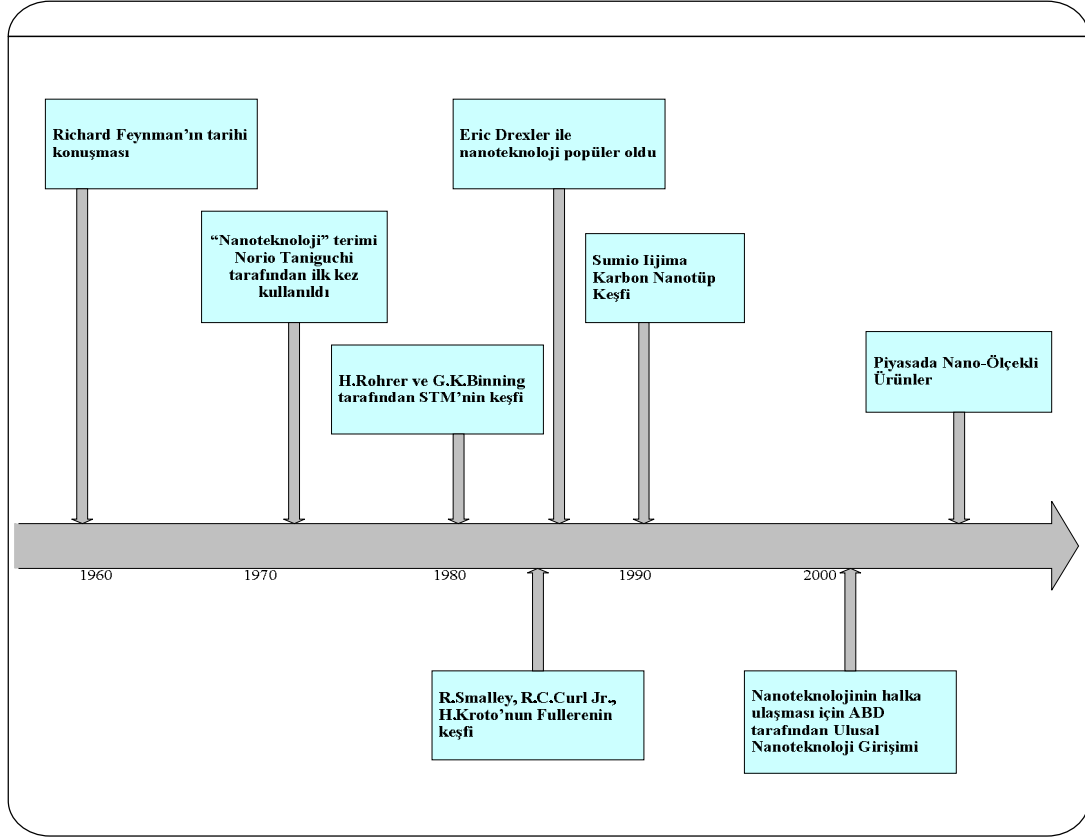
Nanoteknoloji maddelerin atomik seviyede tasarımı ve işlenmesidir (Walsh vd. [10]). Günümüzde nanoteknoloji denildiğinde boyutları birkaç nanometre(nm) ile 100 nm arasında değişen parçacıklar akla gelmektedir. Nanometre metrenin milyarda biridir. Şekil 2.1’de dünya, futbol topu ve fullerenin çapları karşılaştırıldığında nanometrenin bir milyar kere daha küçük olduğu görülmektedir.



Şekil 2.1 Nanometrenin algılanması için şematik kıyaslama

Nanoteknoloji fikri kuramsal anlamda ilk olarak Nobel ödüllü ünlü fizikçi Richard Feynman tarafından ortaya atılmıştır. 1959 yılında Amerikan fizik Topluluğu'nun yıllık toplantısında vermiş olduğu "Aşağıda daha çok yer var" başlıklı konuşmasında ilerleyen yıllarda insan zihninin hayal edemeyeceği kadar ufak büyüklüklerde

mühendislik çalışmaları yapılabileceğinden bahsetmiştir. Bunların mümkün olabilmesi için öncelikli olarak çok daha ileri mikroskopi tekniklerinin geliştirilmesinin önemine de işaret etmiştir. Nanoteknolojinin tarihi gelişimi şekil 2.2’de gösterilmiştir(Miyazaki ve Islam [2]).



Şekil 2.2 Nanoteknolojinin tarihsel seyri

1960 lar-Feynman:

Şekil 2.2’de de görüldüğü gibi Nanoteknoloji 1959 yılında Richard Feynman’ın konuşmasıyla başlamıştır. Feynman moleküler boyutta malzeme ve cihazların üretilebileceği konusunda görüş bildirmiştir. Çok küçültülmüş cihazlar ile nano yapıların ölçülebileceği ve yeni amaçlar doğrultusunda kullanılabileceğini belirtmiştir.

1980 ler-Uygun mikroskopların geliştirilmesi:

Araştırmacıların küçük boyutlarda çalışmasıyla birçok problem ortaya çıkmaya başlamıştır. Boyutlar küçüldükçe yapılan çalışmaları izlemek zorlaşmıştır.1981 yılında IBM tarafından STM (Tarama Tünelleme Mikroskop) geliştirilmiştir. H.Rohrer ve G.K.Binning bu buluşlarıyla 1986 da Nobel Fizik Ödülü almışlardır. Aynı zamanlarda

AFM (Atomik Kuvvet Mikroskobu) geliştirilmiştir. Bu cihazların geliştirilmesiyle 1980 llerde nano boyutta ölçüm mümkün olmuştur.

Rice Üniversitesi Richard Smalley öncülüğündeki araştırmacılar 1985 yılında 60 karbon atomunun simetrik biçimde sıralanmasıyla elde edilen futbol topu şeklindeki “Fullerene” moleküllerini geliştirmeye başlamışlardır. Elde edilen molekül 1 nanometre büyüklüğünde çelikten daha güçlü, plastikten daha hafif, elektrik ve ısı geçirgen bir yapıya sahiptir.

Ayrıca Feynman’ın fikirleri Eric Drexel tarafından yazılan “Engines of Creation” (Anchor Books, 1986) adlı kitapta geliştirilmiştir.

1990 lar Karbon Nanotüpler:

1991 yılında Japon Sumio Iijima fulleren molekülünün esnetilmiş bir şekli olan ve benzer özelliklere sahip, çelikten 100 kat daha güçlü olan ve ağırlığı çeliğin ağırlığının 6’da 1’i olan karbon nanotüpleri geliştirmiştir.

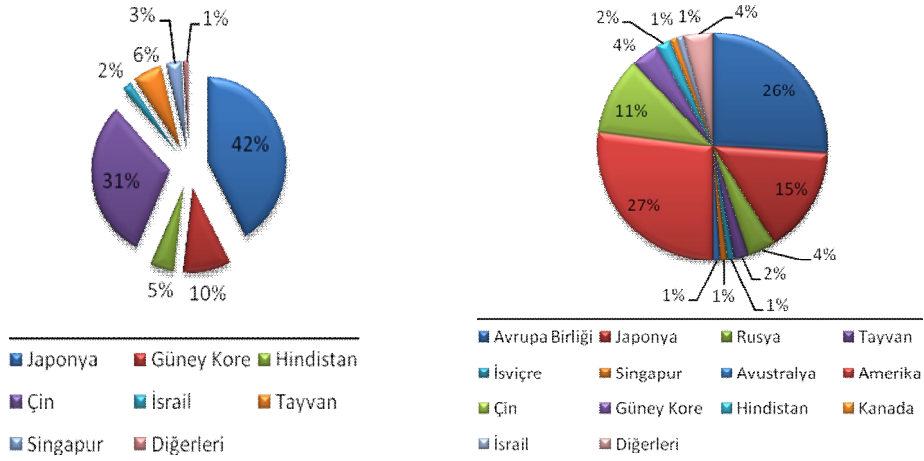
1996 yılında R.Smalley, R.C.Curl Jr. ve H.Kroto Fullerenlerle ilgili yapmış oldukları çalışmalardan ötürü Nobel Kimya Ödülü almışlardır.

2000 ler:

2000 llerde Amerika Birleşik Devletleri (ABD) nanoteknoloji alanında yürütülen araştırma, geliştirme ve ticarileştirme faaliyetlerini hızlandırmak için Ulusal Nanoteknoloji Adımını başlatmıştır. Ayrıca 2001 yılında Avrupa Birliği Çerçeve programına nanoteknoloji çalışmalarını öncelikli olarak dahil etmiştir. Japonya, Tayvan, Çin, İsrail de benzer programlar başlatarak çalışmalarına hız vermiştir.

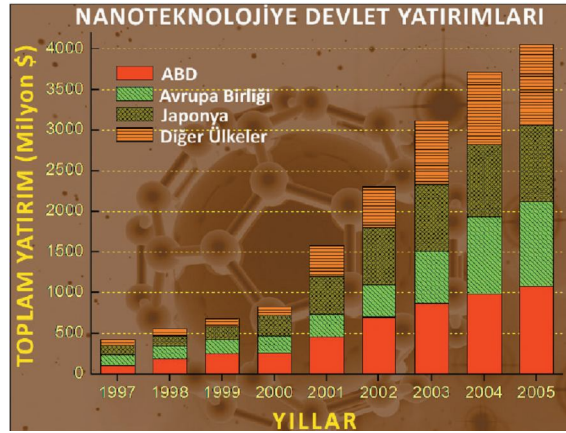
Şekil 2.3’de Nanoteknoloji konulu yayınların global dağılımı görülmektedir. Avrupa Birliği Ülkeleri ve Amerika bu konuda yarışmaktadır. Amerika’nın bu konudaki yayın sayısı dağılımı % 27 iken Avrupa Birliği Ülkeleri’ninki % 26 dır. Bunları %15 oranla Japonya, %11 oranla Çin takip etmektedir.

Asya ülkeleri kendi arasında kıyaslandığında ise Nanoteknoloji konusundaki yayın sayılarında en büyük pay Japonya ve Çin’e aittir. Japonya % 42, Çin ise %31 yayın oranına sahiptir. Buna Güney Kore % 10 oranında katkıda bulunurken Hindistan’ın katkısı ise %5 tir.



Şekil 2.3 Nanoteknoloji ile ilgili alanlarda yapılmış yayın sayılarının dağılımı

Şekil 2.4’de Nanoteknoloji konusundaki devlet yatırımları görülmektedir. Devletlerin nanoteknoloji konusunda yaptıkları yatırımlar yıllar ilerdikçe artmaktadır. Amerika’nın bu konudaki yatırımı 2001 yılında 500 milyon \$ iken 2005 yılında 1000 milyon \$ olduğu görülmektedir.



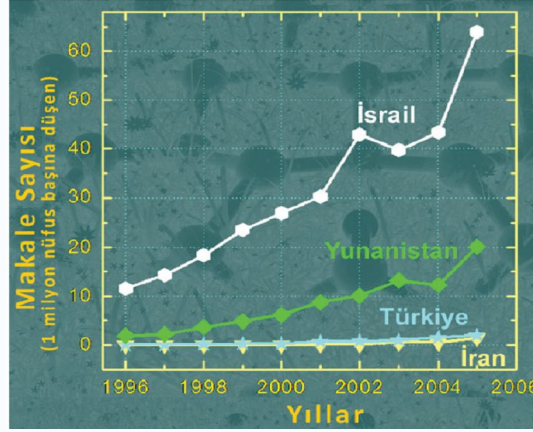
Şekil 2.4 Nanoteknoloji yatırımlarının yıllara göre durumu

Nanoteknoloji 2000 lerden günümüze kadar da hızla gelişmeye devam etmektedir.

2.2 Türkiye’de Nanoteknoloji

Türkiye’de nanoteknolojiye bakıldığında ise; Şekil 2.5’te görüleceği üzere 2006 yılına kadar ülkemizde nanoteknoloji alanında yapılan yayın sayısı oldukça azdır. Ancak ülkemizde Nanoteknoloji hızla gelişmeye devam etmektedir.

Nanoteknolojinin 2025 yılı itibariyle hayatımızı büyük ölçüde etkileyeceği düşünülmektedir. Türkiye de şimdiden nanoteknolojiyi üretir hale gelebilmek için bilimsel çalışmalar hızlandırılmış ve belirli alanlarda uygulamalar görülmeye başlanmıştır.



Şekil 2.5 Türkiyede 2006 yılına kadar nanoteknoloji ile ilgili yayın sayıları

Türkiyede nanoteknoloji ile ilgili yapılan çalışmalar şu başlıklar altında özetlenebilir:

- Avrupa Birliği 6. Çerçeve Programı kapsamında yapılan çalışmalar,
- TÜBİTAK 2023 Vizyon Programı ile yapılacak çalışmaların planlanması,
- Ulusal Nanoteknoloji Merkezi(UNAM'ın) kurulması(2005),
- Nanoteknoloji ile ilgili bilimsel etkinlikler,
- Nanoteknolojinin sanayide kullanılması.

Avrupa Birliği 6. Çerçeve Programı kapsamında yapılan çalışmalar:

Türkiye, nano teknoloji konusunda **Avrupa Birliği 6. Çerçeve Programı** kapsamında çalışmalarına hız kazandırmıştır. Çizelge 2.1' de görüldüğü gibi 6. Çerçeve programı kapsamında;

LIFE- Yaşam Bilimleri, Genom Bilim ve Sağlık için Biyoteknoloji

IST- Bilgi Toplumu Teknolojileri

FOOD- Gıda Kalitesi ve Güvenliği

NMP- Nanoteknoloji ve Nanobilimler, Bilgi Tabanlı Çok Fonksiyonlu Malzemeler

SUSTDEV- Sürdürülebilir Kalkınma, Küresel Değişim ve Ekosistemler

CITIZENS- Bilgi Temelli Toplumda Yurttaşlık ve Yönetişim

INNOV- Araştırma/Yenilik Politikalarının Geliştirilmesi

MOBİLİTY- Marie Curie Eylemleri- İnsan Kaynakları ve Araştırmacıların Dolaşımı

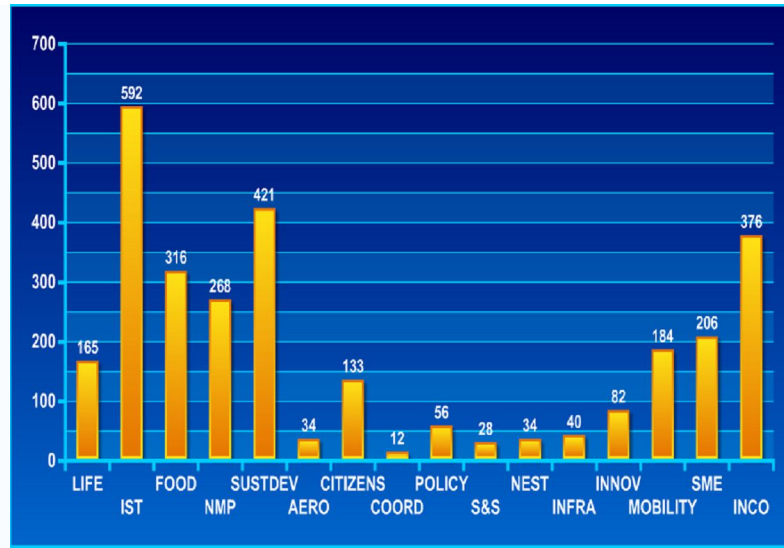
SME- KOBİ Etkinlikleri

INCO- Uluslararası İşbirliği Etkinlikleri

konularında proje çağrıları açılmıştır.

Nanoteknoloji ve Nanobilimler, Bilgi Tabanlı Çok Fonksiyonlu Malzemeler (NMP) başlıklı çağrıyla 268 proje ortaklığı başvurusu yapılmış bunlardan 28 tanesi kabul edilmiştir.

Çizelge 2.1 Projelerin AB 6.Çerçeve Programı alanlarına göre dağılımı



Tübitak'ın 2023 Vizyon Programı'nda nanoteknoloji yer almış ve yol haritası oluşturulmuştur.

Bu vizyon programına göre 2005-2023 yılları arasında ;

- Nanofotonik, Nanoelektronik, Nanomanyetizma alanıyla
- Nanomalzeme
- Nanokarakterizasyon
- Nanofabrikasyon

- Nano ölçekte kuvantum bilgi işleme
- Nanobiyoteknoloji

Konularında temel araştırma, uygulama ve sınai araştırma ve sınai geliştirme kapsamında hedefler belirlenmiştir.

TÜBİTAK'ın 2023 vizyon programı ile hedeflenen nanoteknoloji çalışmalarının Türkiye'de nanoteknolojinin gelişmesi için çok önemlidir.

Nanoteknoloji konusunda şimdiye kadar ülkemiz adına en önemli gelişme 2005 yılında Bilkent Üniversitesi'nde **Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi'nin (UNAM)** kurulmasıdır. Bu merkezin amacı Türkiye'de nanoteknolojinin araştırma merkezi olmaktır. Devlet Planlama Teşkilatı (DPT) tarafından 28 milyon YTL yatırım yapılan merkez son derece modern aletlerle donatılmıştır ve 2007 yılında faaliyete geçmiştir. Türkiye'nin her yerinden araştırmacılar UNAM'ın bu imkanlarından yararlanabilmektedir. UNAM da teorik ve deneysel nanoteknoloji çalışmaları yapılmakta bu konuda eğitime büyük önem verilmektedir.

Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, TÜBİTAK MAM, gibi merkezler de önemli ölçüde nanoteknoloji araştırması yapılan yerlerdendir.

Ayrıca Üniversitelerin çoğunda yoğun şekilde nanoteknoloji çalışmaları devam etmektedir. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde “Karbon Nanotüp Simülasyon laboratuvarı” Prof.Dr.Gülay Dereli tarafından 2003 yılında kurulmuştur. Yüksek lisans ve lisans seviyesinde Türkiyede ilk Nanobilim ve Nanoteknoloji dersi verilmeye başlanmıştır. Bu laboratuvarında yapılan çalışmalardan Dereli ve Süngü'nün 2007 yılında yaptıkları çalışma[11] “American Physical Society” tarafından ayın makalesi olarak seçilmiştir.

Ülkemizde nanoteknoloji ile ilgili etkinlikler de yapılmaktadır. Bunlardan bazıları ,ilki 2005 yılında yapılan NANO TR konferansları ve 22-23 Aralık 2008 tarihleri arasında Sabancı Center'daki "Nanoteknoloji Pazarı"dır.

Şu anda Türkiye'de bazı şirketler nanoteknolojiyi kullanmaktadırlar. Bunlara örnek vermek gerekirse;

Korteks Ar-Ge bütçesinin yüzde 40'ını nanoya ayırmıştır:

Zorlu Tekstil Grubu şirketlerinden Korteks, UNAM'ın araştırma alanından biri olan "nano teknoloji tabanlı tekstiller" konusunda endüstriyel destek sağlamaktadır. Yıllık 203 bin ton üretimle Türkiye'nin polimer üretiminin yüzde 50'sini, polyester iplik üretiminin ise yüzde 55'ini karşılayan firma, Ar-Ge bütçesinin yüzde 40'ını nanoteknolojiye ayırmış durumdadır.

Şirket nano malzeme kullanarak statik elektriklenmeyi önleyebilmektedir. Anti statik polyester iplik bugüne kadar karbon siyah katkıları ile yapılmakta ve üretilen iplikler siyah olduğu için farklı renklere boyanamamaktaydı. Bu ipliğe karbon nano tüpleri kullanarak nihai tekstil kumaşına normal şartlarda istenilen renklere boyanabilme özelliği kazandırmışlardır.

Derimod 690 gramlık ceketle öncü olmuştur:

Derimod nanoleather teknolojisiyle dünyada ilk kez 690 gram ağırlığında deri ceket üreterek sektöründe öncü olmuştur. Nano ceket normal deri ceketlere göre % 50 daha hafiftir. Derimod Nano-Leather teknolojisi ile hafiflettikleri deri ceket ile pazar paylarını % 25 artırmayı hedeflemiştir.

DYO:

Türkiye'yi nanoteknoloji ile tanıştıran DYO, nanoteknoloji ile kendini ışıkla temizleyen, yangını geciktiren ve çizilmeyen boyalardan sonra kaplamalara yönelmiştir. Nano ürünler satışlarının yüzde 10'unu oluşturmaktadır.

2.3 Nanoteknolojinin üstünlükleri ve yararları

Nanoteknolojinin yararları aşağıdaki gibi özetlenebilir.

- Nanoboyuttaki malzemelerin kullanılması pek çok olumlu sonuç sağlamaktadır:
- Yeni özelliklere sahip malzemelerin üretilmesi.
- Çevre problemlerine çözümler üretilmesi.
- Mevcut teknolojilerin iyileştirilmesi ve yeni uygulamaların geliştirilmesi.
- Maddelerin nano boyuta indirgenmesi onların optik, mekanik, elektriksel ve

manyetik özelliklerinde değişime ve gelişime neden olmaktadır. Nanoboyuttaki maddelerin temel özellikleri (Lines, 2008):

- Tanecik boyutu 10^{-9} m(1-100 nm) civarındadır.
- Oldukça geniş yüzey alanına sahiptirler.
- Yararlı özelliklere sahiptirler.
- Güçlü ve biçimlendirilebilir malzemelerdir.
- Kimyasal olarak oldukça aktif maddelerdir.

2.4 Nanoteknolojide kullanılan analitik teknikler

Nanoparçacıklar sentezlendikten sonra yapılarının aydınlatılması için SEM, TEM, AFM, XRD, XAS, DLS, XPS, TPR gibi çeşitli teknikler kullanılmaktadır. Çizelge 2.2’de genel olarak kullanılan analitik tekniklerden ne tür bilgiler edinilebileceği gösterilmiştir.

Çizelge 2.2 Nanopartiküller hakkında bilgi sağlayan Tekniklerin uygulanabilirliği

	XRD	XAS	Mössbauer	DLS	TEM	SEM	AFM	Zeta Potansiyel	XPS
Boyut	☆			😊😊	😊😊	☆	☆		
Şekil	☆			●	😊😊	☆			
Kimyasal Bileşim			☆		☆	☆			
Elementlerin Türlendirilmesi		😊😊	😊😊						
Elementlerin Redoks Halleri		😊😊	😊😊						😊😊
Yüzey Kimyası		☆							😊😊
Çok iyi : 😊😊 İyi: ☆ Orta: ●									

2.4.1 Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM)

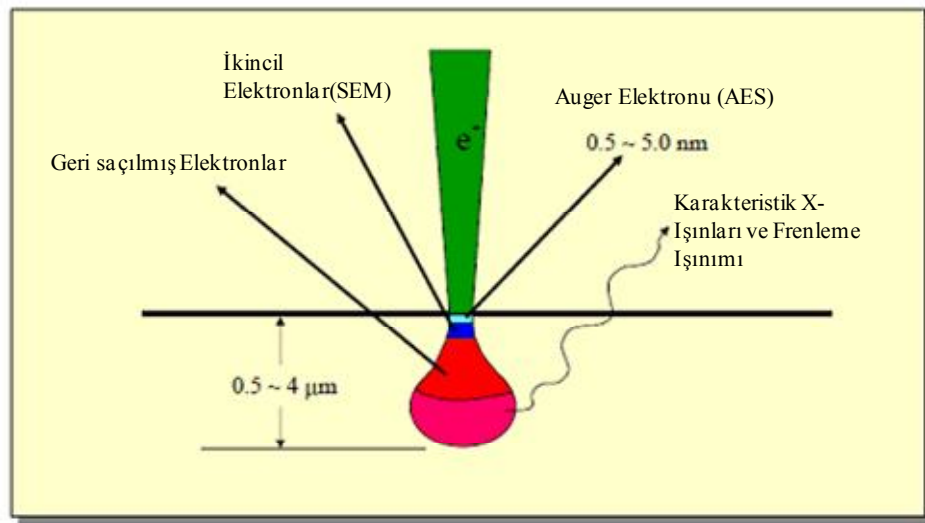
Optik mikroskobun yetersiz kaldığı büyütmelerde doğrudan başvurulacak inceleme yöntemidir. Taramalı elektron mikroskopta, katı numune yüzeyi raster düzeninde yüksek enerjili bir elektron demetiyle taranır. Raster düzeninde taramada bir elektron demetiyle (1) yüzey boyunca düz bir doğru üzerinde (x yönünde) tarama yapılır, (2)

demet başlangıç pozisyonuna döner, (3) aşağı doğru (y yönünde) standart belirlenmiş bir miktar kadar kaydırılır.

Bu teknikte yüzeyden çeşitli tür sinyaller oluşturulur. Bu sinyaller şekil 2.6'da gösterilmiştir. Bunlar geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlar, Auger elektronları, X-ışını floresans fotonları ve değişik enerjili diğer fotonlardır.

Taramalı elektron mikroskopi katı yüzeyler hakkında morfolojik ve topografik bilgi sağlar. Bu genellikle yüzeyin davranışlarının anlaşılması için gereklidir.(Skoog vd. [12])

SEM tekniğinde oluşturulan sinyaller şekil 2.6'da gösterilmiş ve aşağıda açıklanmıştır.



Şekil 2.6 Elektronların yüzey ile etkileşiminden oluşan sinyaller

Auger elektronları:Yüksek enerjili demet elektronları numune atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur.Bu elektronlar numune yüzeyi hakkında bilgi verir.

İkincil elektronlar (SE):Örnekteki bir atomun yüksek enerjili elektron demetini soğurması ve düşük enerjili bir elektron demeti yayması sonucu ortaya çıkarlar. İkincil elektronlar numune yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinlikten geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır.

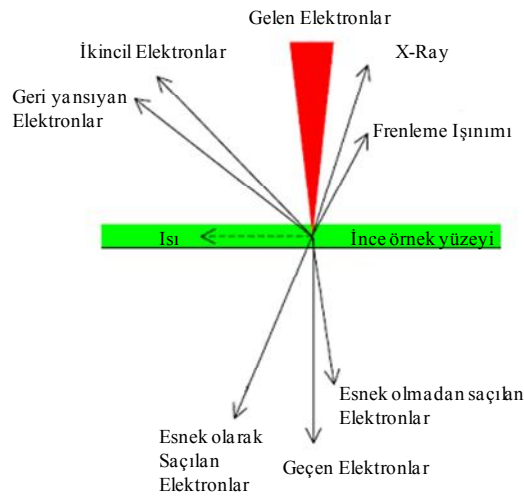
X-Işınları:Elektron demetinin örnekteki bir atomun iç yörüngelerinden bir elektronu koparıp yerine dış yörüngelerden bir başka elektronun geçmesi sonucu yayılan ışını demetidir.

Elementel analizde kullanılmaktadırlar.

Geri yansıyan elektronlar (BSE):Örnekten geri yansıyan elektronlardır. Örneğin kompozisyonu ve topografik görüntüsü hakkında bilgi verirler. Yayılım alanları ikincil elektronlardan (SE'den) daha geniş olduğu için çözünürlük daha azdır. Ancak SE göre oldukça yüksek enerjiye sahip olduklarından yüklenmeye daha dayanıklıdırlar.

2.4.2 Geçirimli Elektron Mikroskopi (TEM)

Geçirimli elektron mikroskobunda, şekil 2.7’de gösterildiği üzere ince bir katı numune (200 nm den küçük) yüksek monoenerjili elektronlarla bombardımana tutulur. Bu elektronların enerji seviyelerine bağlı olarak numuneden geçerler veya kırınımına uğrarlar.



Şekil 2.7 Yüksek enerjili elektronların örnek ile etkileşimi

Kırınımına uğrayan elektronlar difraksiyon paterni oluşturarak malzemenin atomik yapısı hakkında bilgi verirler. Numuneden geçen elektronlar ise malzeme içindeki atomlar ile etkileşime bağlı olarak hem atomik yapı hem de malzeme kusurları hakkında bilgi verirler.

2.5 Nanoteknolojinin kullanım alanları

Nanoteknoloji fizik, kimya, malzeme bilimi, biyoloji, mühendislik gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Nano boyutta olması maddelere makro boyuta göre farklı özellikler kazandırdığından sağlık, enerji, çevre, elektronik, iletişim gibi uygulamalarda nano bilime sıklıkla başvurulmaktadır (Miyazaki ve İslam [2]). Aşağıdaki 2.8 No'lu şekilde nanoteknolojinin genel olarak kullanım alanları 2.3 No'lu çizelgede ise uygulamaları verilmiştir.

Şekil 2.8'den de görüleceği gibi malzeme, sağlık, enerji, robotik, metroloji, güvenlik, elektronik ve çevre alanlarında Nanoteknoloji kullanılmaktadır (Shea[3]).

Bizim çalışmamızda da Nanoteknolojinin uygulama alanlarından biri olan çevre konusunda çalışılmıştır. Su örnekleri içinde bulunan organik kirlilikler hazırlanan ve yapısı aydınlatılan nanokatalizörler ile giderilmiştir.

Aşağıda nanoteknolojinin kullanım alanlarına örnekler verilmiştir (Lines [13]).

Katalizör: Nanoparçacıkların katalizör olarak kullanılmasıyla geniş yüzey alanına sahip oldukça aktif katalizörler elde edilmiştir.

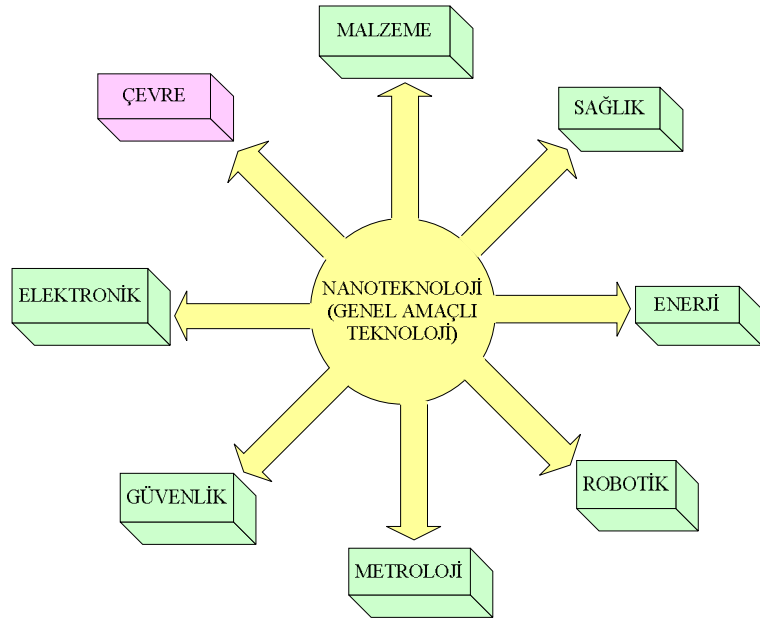
Fonksiyonel polimerler: Medikal teknolojide kullanılan sistemlerin performansını arttırmanın yanı sıra telekomünikasyon ve optoelektronik sistemlerin geliştirilmesi için fonksiyonel polimerler sentezlenmiştir. Polimer malzemeler üretilerek plastik ürünlerin viskoplastik özellikleri geliştirilmiştir.

Nanotüpler: Diğer doğal maddelerle karşılaştırıldığında karbon nanotüpler teorik olarak en yüksek dayanıklılığa sahip malzemelerdir. Elektromanyetik ışımayı absorplama, termal iletkenlik, hidrojen depolama, adsorpsiyon, katalizleme gibi alanlarda avantajlar sağlamaktadırlar.

Tekstil: Naylon, propilen ve diğer polimerler içine nanoparçacıklar eklenerek antimikrobiyal özellik kazanırlar.

Dayanıklı kaplamalar: Nanoparçacıklar kullanılarak dayanıklı, antimikrobiyal kaplamalar elde edilebilir.

Güneş kremleri: Nano maddeler insan cildini güneş ışınlarından koruyarak onun parlak, ipeksi ve düzgün olmasını sağlar. Güneşten gelen zararlı UV ışınları engeller.



Şekil 2.8 Nanoteknolojinin başlıca uygulama alanları

Çizelge 2.3 Nanoteknoloji uygulamaları

Kategori	Malzeme Örnekleri	Uygulama Örnekleri
Üç boyutlu nano malzemeler	Nanopartiküller	Katalizörler, su arıtımı , güneş kremleri, kozmetikler, tekstil ürünleri, kaplama ürünleri....
	Nano kristal malzemeler	Manyetik rezonans görüntüleme, motorlar, mikro sensörler, ortopedik implantlar, yapay kalp valfleri
	Fullerenler	Elektronik kablolar, ilaç salınım araçları
	Dendrimerler (polimerik moleküller)	Kaplamalarda, mürekkeplerde, çevre teknolojilerinde, ilaç salınımında
İki boyutlu nano malzemeler	Karbon Nanotüpler	Sensörler, nano elektronikler
	Anorganik Nanotüpler	Kataliz, fotokataliz, enerji depolama
	Yarı iletken nanoteller	Yüksek yoğunluklu bilgi depolama, elektronik nano aletler, kuantum malzemeler
Tek boyutlu nano malzemeler	İnce film ve tabakalar	Nefes alabilir ve su geçirmez malzemeler, elektronik aletler, araçlar

2.6 Nanokataliz

Katalizörün kimyasal bir tepkimede hiçbir değişime uğramaksızın tepkimenin gerçekleşmesini ve hızının değişmesini sağlayan etkiye kataliz denir. Kataliz olayında kullanılan katalizörler *heterojen katalizör* ve *homojen katalizörler* olarak ikiye ayrılır.

Katalizör ile reaktanlar farklı fazda ise bu heterojen katalizör, aynı fazda ise homojen katalizör olarak adlandırılır.

Heterojen katalizörün çalışma mekanizması incelendiğinde;

İlk aşama reaktanların katalizör yüzeyindeki aktif parçacıklar tarafından adsorplanmasıdır. Katalizör yüzeyi ile reaktan molekülü arasında bir etkileşim olmalıdır. Bu etkileşim reaktan ile yüzey arasında gerçekleşen gerçek bir reaksiyon olabileceği gibi yüzeyin etkisiyle reaktan molekülleri arasındaki bağların zayıflaması şeklinde de olabilir.

İkinci aşamada reaksiyon gerçekleşir. Bu aşamada reaktan moleküllerinden her ikisi de yüzeye tutunabilir veya biri tutunurken diğerlerini iterek etkileyebilir.

Üçüncü aşamada ise desorpsiyon gerçekleşir. Oluşan ürünler katalizör yüzeyinden ayrılır.

Homojen katalizör incelendiğinde ise;

Homojen katalizör reaksiyon ortamında çözünür. Genellikle merkezde bir metal atomu ve etrafındaki ligandlardan oluşur. Ligandlar metal komplekse çözünürlük ve kararlılık kazandırır. Ligandların boyutunun, şeklinin ve elektronik özelliklerinin değişmesiyle farklı katalizörler hazırlanabilir. Çizelge 2.4’de homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırılması yer almaktadır. Çizelge 8’den de görüleceği üzere homojen katalizör daha seçicidir. Ancak homojen katalizörün seçiciliğine karşın endüstriyel işlemlerde genellikle heterojen katalizörler tercih edilmektedir. Bunun ana nedeni heterojen katalizörlerin reaksiyon ürünlerinden rahatlıkla ayrılabilmesidir. Homojen katalizörde katalizör reaksiyon ortamında çözünmüş haldedir ürünlerden ayrılması çok fazla enerji ve zaman gerektirir (Cole-Hamilton ve Tooze [14]).

Bizim çalışmamızda önce homojen bir katalizör ve daha sonra heterojen katalizör hazırlanmış ve kullanılmıştır.

Nanokataliz ise kataliz reaksiyonlarında nanoparçacıkların kullanılmasıyla ortaya çıkmış bir terimdir(Narayanan [15]).

Çizelge 2.4 Homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırılması

	Heterojen Katalizörler	Homojen Katalizörler
--	------------------------	----------------------

Katalizör Şekli	Katı, metal-metal oksit	Metal kompleks
Kullanım Şekli	Bulamaç	Reaksiyonda çözünür
Çözücü	Genellikle gerekmez	Genellikle gereklidir
Seçiciliği	Zayıftır	Ayarlanabilir
Kararlılığı	Yüksek sıcaklığa dayanıklıdır	100 °C' nin altında bozunur
Tekrar kullanılabilirliği	Kolaydır	Oldukça zordur

Heterojen katalizörler farklı boyut ve şekillerde hazırlanabilirler, homojen katalizörler ise çözünmüş halde veya koloidal halde bulunurlar bu da ticari anlamda homojen katalizörün kullanımını zorlaştırmaktadır.

2.6.1 Metal nanoparçacıkların katalizde kullanılması

Homojen katalizde geçiş metal nanoparçacıkları koloidal halde katalizör olarak kullanılmaktadır. Katalizin bu tipinde koloidal metal nanoparçacıklar organik ya da sulu çözeltide veya çözücü karışımında çözünmektedirler. Nanoparçacıkların agregasyonunu(yoğuşmasını) önlemek için ve kararlılığını sağlamak için stabilizör kullanılmaktadır. Nanoparçacıklar geniş yüzey alanına sahiptirler ve bu özellikleri onların katalizör olarak kullanılmasını sağlar. Geçiş metal kolloidlerinin oldukça etkin katalizör olmasının nedeni nanoparçacıkların yüzeyinde çok sayıda atomun bulunmasıdır.

2.6.1.1 Homojen katalizde kullanılan koloidal metal nanoparçacık sentez yöntemleri

Kimyasal indirgeme yöntemi, termal ve fotokimyasal indirgeme yöntemi, ligand yer değiştirme yöntemi, elektrokimyasal indirgeme yöntemi gibi yöntemler kullanılarak koloidal metal nanoparçacıklar sentezlenebilir.

Koloidal metal nanoparçacık sentezinde kullanılan indirgeme ajanları, stabilizatörler ve kullanıldıkları kimyasal reaksiyonlar çizelge 2.5’de verilmiştir.

Çizelge 2.5 Koloidal metal nanoparçacık hazırlanmasında kullanılan kimyasallar(indirgeme ajanları, stabilizatörler ve kullanıldıkları reaksiyonlar)

Önemli parametreler	Örnekler	Kaynaklar
---------------------	----------	-----------

İndirgeme ajanları	Alkoller	Teranishi ve Miyake [16]
	Hidrojen gazı	Yu ve Liu [17]
	Sodyum bor hidrür	Li ve El-Sayed [18]
	Hidrazin	Wu ve Chen [19]
	Sodyum sitrat	Harriman vd.[20]
Stabilizatörler	Polimerler	Narayanan ve El-Sayed [21]
	Blok kopolimerler	Semagina vd.[22]
	Dendrimerler	Li ve El-Sayed [18]
	Yüzey aktif maddeler	Mevellec vd.[23]
	Ligandlar	Schmid vd.[24]
Kullanıldıkları kimyasal reaksiyonlar	Heck reaksiyonları	Moreno-Manas vd.[25]
	Elektron transfer reaksiyonları	Sharma vd.[26]
	Hidrojenasyonlar, Oksidasyonlar	Ohde vd.[27]- Spiro ve De Jesus [28]

Kimyasal indirgeme yöntemi: Kolloidal metal nanokatalizör sentezinden en sık kullanılan ve en basit yöntem geçiş metallerinin kimyasal olarak indirgenmesidir. Çizelge 2.5’de gösterildiği gibi indirgeme ajanı olarak hidrojen gazı, sodyum bor hidrür, hidrazin veya sodyum sitrat kullanılabilir. Hidrojen ile indirgeme yönteminde reaksiyon ortamından hidrojen gazı geçirilerek nanoparçacıklar oluşturulur. Sodyum bor hidrür ile indirgeme yönteminde ise bor hidrürün eklenmesiyle hızlı bir şekilde indirgenme gerçekleşir. Bizim çalışmamızın başlangıç kısmında kimyasal indirgeme yöntemiyle Pd-Au nanopartiküller hazırlanmış ve katalizör olarak kullanılmıştır. İndirgen olarak, Au nanosol hazırlanması sırasında sodyum sitrat kullanılmış daha sonra ise Pd-Au nanopartikül oluşum sırasında hidrojen gazı kullanılmıştır.

Termal ve fotokimyasal indirgeme yöntemleri: Termal indirgeme sıcaklık etkisiyle organometalik başlatıcı tuzun sıfır değerlikli hale geçmesini içeren bir indirgeme yöntemidir.

Fotokimyasal indirgeme yönteminde ise başlangıç tuzu X-Ray, gamma veya UV ışınlarına maruz bırakılır. Bu ışınların etkisiyle metal tuzunun çözeltisi içinde suyun radyolizi(ışın etkisiyle bozunma) ile oluşan elektronlar çözeltinin içindeki moleküllerle reaksiyon vererek yeni radikaller oluşturur ve bu radikaller metali indirger.

Ligand yerdeğiştirme yöntemi: Organometalik bileşiklerin ligandlarının yer değiştirmesiyle nanokatalizörler oluşur.

Elektrokimyasal indirgeme yöntemi: Bu yöntemde metal kaynağı olarak kullanılan bir anot quarterner amonyum tuzu varlığında yükseltgenir ve hem elektrolit olarak hem de stabilizatör olarak kullanılır. Başlatıcı metal iyonları katot olarak indirgenir. Akım yoğunluğunun arttırılması ile parçacık boyutu küçülür.

2.6.1.2 Heterojen katalizde kullanılan destekli metal nanopartiküller

Heterojen katalizde geçiş metallerinin oluşturduğu nanoparçacıklar çeşitli destek maddeleri üzerine oturtularak katalizör olarak kullanılır. Bu katalizörleri hazırlamak için üç temel yöntem vardır.

Nanoparçacıkların destek üzerine adsorpsiyonu

Nanoparçacıkların destek üzerine aşılması (grafting)

Nanoyapıların destek üzerinde litografik(baskı) tekniklerle üretilmesi

Kullanılan destek maddeleri ve kullanıldıkları kimyasal reaksiyonlar çizelge 2.6'da verilmiştir.

Çizelge 2.6 Heterojen katalizde kullanılan destekler ve kullanıldıkları reaksiyonlar

Heterojen katalizde önemli parametreler	Örnekler	Kaynaklar
Destek Maddeleri	Karbon Silika Alümina Titanyum dioksit Polimer destekler	Lopez vd.[29] Boudjahem vd.[30] Balint vd.[31] Konova vd.[32] Greci vd.[33]
Kimyasal Reaksiyonlar	Hidrojenasyonlar İndirgeme reaksiyonları Bozunmalar Fuel Cell Reaksiyonları Dehalojenasyon	Grunes vd.[34] Ishiguro vd.[35] Delpeux vd.[36] Moore vd.[37] Nutt vd.[38]

Bizim çalışmamızda da yukarıdaki çizelgede yer alan titanyum dioksit, silika, alümina gibi destek maddeleri kullanılmış ve bunlar dehalojenasyon reaksiyonunda katalizör olarak kullanılmıştır.

2.6.1.3 Heterojen katalizör sentez yöntemleri

Nanoparçacıkların destek üzerine adsorpsiyonu: Çizelge 2.6'da kullanılan destek maddeleri özetlenmiştir. Heterojen katalizör hazırlamada kullanılan en genel yöntem metal nanoparçacıkların çeşitli destekler üzerine adsorpsiyonudur. Adsorpsiyon prosesi metal nanoparçacığın kolloidini hazırlama ve bu kolloidal nanoparçacıkları destek üzerine emdirme ve yıkama basamaklarından oluşmaktadır. Karbon, silika, Alümina ve titanyum dioksit gibi destek maddeleri kullanılır.

Bizim çalışmamızda da bu yöntem kullanılmış ve Pd-Au nanopartiküller çeşitli destek maddeleri üzerine adsorplanmıştır.

Nanoparçacıkların destek üzerine aşılınması(Grafting): Bu yöntem daha az kullanılan bir yöntemdir. Katı bir destek maddesi üzerine geçiş metallerinden oluşturulmuş nanoparçacıklar aşılır. Burada destek üzerindeki nanoparçacıkları sabitleştirmek için çeşitli kimyasal bağlar oluşturulur. Poliakrilamid jel, polistiren mikrokürecikler gibi destek maddeleri kullanılır.

Nanoyapıların destek üzerinde litografik(baskı) tekniklerle üretilmesi: Silika ve alumina gibi destek maddeleri üzerinde elektron akım litografisi ile geçiş metallerinin nanoparçacıkları oluşturulabilir.

2.6.2 Pd ve Au Nanokatalizör

Bizim çalışmamızda Pd-Au nanokatalizörler hazırlanmış ve kullanılmıştır. Aşağıda Au ve Pd ile ilgili genel bilgiler verilmiştir.

2.6.2.1 Altının özellikleri

Atom numarası:	79
Grup, periyot, blok:	112, 6, d
Atom ağırlığı:	196, 966569(4) g/mol
Elektron dizilimi:	Xe 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹
Enerji seviyesi başına Elektronlar :	2, 8, 18, 18, 32, 1
Kristal yapısı:	Kübik(Hekzaoktahedral)

Altın bileşiklerinde +1 ve +3 değerlikli halde bulunur. Bütün bileşiklerinden kolayca metalik hale indirgenebilir. Altının, AuCl, Au₂S, AuCN gibi +1 değerlikli bileşikleri sulu çözeltilerde kararsız olup, +3 değere yükseltgenir veya metalik hale indirgenir. Bununla beraber sodyum ve potasyum siyanür ile verdiği kompleks tuzlarının sulu çözeltileri hazırlanabilir ve endüstride özellikle kaplamacılıkta kullanılır. Organik tuzları da bilinmekte olup kararsızdırlar. Altının +3 değerlikli bileşikleri genellikle kararlıdır. AuCl₃ su, alkol ve eterde çözünür, fotoğrafçılıkta ve kaplamada kullanılır. AuBr₃ alkol ve eterde çözünür. Bazı kimyasal analizlerde kullanılır. Altın hidroksit, Au(OH)₃, ışığa karşı hassas kahverengi bir tozudur. Suda çözünmez, hidroklorik asit ve diğer asitlerde çözünür. Yıldız yapımı ve kaplamacılıkta kullanılır. Altının organik bileşikleri genellikle dialkil tuzlarıdır. Bu tuzlar R₂AuX şeklindedir. Burada R organik molekül X ise halojen, kükürt, azot veya oksijendir.

2.6.2.2 Paladyumun özellikleri

Atom numarası:	46
Grup, periyot, blok:	10, 5, d
Atom ağırlığı:	106,42 g/mol
Elektron dizilimi:	Kr 4d ¹⁰
Enerji seviyesi başına Elektronlar:	2, 8, 18, 18, 0

Paladyum kıymetli metallerden sayılır. Beyaz altın elde edilmesinde kullanılır. Gümüş gibi parlaktır. Gayet ince dağılmış bir halde iken, periyotlar sisteminde kendisinin üstünde bulunan Nikelden daha fazla Hidrojen gazını çözer. Paladyumda çözünmüş bulunan Hidrojen Nikelde olduğu gibi çok aktif bir haldedir ve doymamış organik bileşikleri hidrojenlendirebilir. Hiçbir gazı geçirmeyen levha halindeki Paladyum, Hidrojen gazını geçirir. Paladyum, tuzlarında ekseriyetle +2 değerliktedir, bunlar kahverengidirler. Kahverengi ve nem kapıcı billurlardan oluşan karbon monoksit tarafından koloidal şekilde bulunan ve siyah renkte olan Paladyum meteline indirgenir.

2.6.2.3 Altın Nanokatalizör Sentez Yöntemleri

İmpregnation (Emdirme) :

Bu yöntem bir destek maddesi üzerine Altın katalizör hazırlamak için kullanılan en basit yöntemdir. Başlatıcı olarak genellikle Aurik Asit (Altın Asidi) (HAuCl_4) veya Altın Klorür (AuCl_3) kullanılır. Çizelgeden de görüleceği gibi yapılan çalışmalarda destek maddesi olarak silika, alumina, titanyum dioksit, demir oksit gibi metal oksit destek maddeleri kullanılmıştır.

Bu yöntemin dezavantajı; Ortamda klorür anyonunun bulunması partikül boyutunun büyümesine yol açmaktadır. Bunun nedeni klorür anyonunun parçacıkların hareketliliğini arttırması ve aglomerasyona neden olmasıdır. Hidrojenle indirgeme yapıldığında klorür anyonu HCl olarak ortamdan uzaklaşmaktadır.

Bizim çalışmamız da hazırlanan Au-Destek maddesi örnekleri üzerine Pd tutturulmasında bu yöntem kullanılmıştır.

Birlikte Çöktürme (Coprecipitation):

NiO , Fe_2O_3 , Co_3O_4 gibi çeşitli oksitler üzerinde desteklenmiş altın nanoparçacıklar birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmıştır. Bu yöntemde HAuCl_4 'ün sulu çözeltisine sodyum karbonat eklenerek destek üzerinde toplanması sağlanmıştır. Oluşan çökelekler yıkanmış, kurutulmuş ve hava ortamında kalsine edilmiştir. Bu yöntemle homojen bir dağılım sağlanmış ve geniş yüzey alanı elde edilmiştir. Tek basamaklı ve uygulaması kolay bir yöntemdir. Ancak bazı altın nanoparçacıklar destek maddesi içine gömülmüştür. Ayrıca tüm altın parçacıklarının çöktürölüp çöktürülemediği ve bu çökeleğin yapısı bilinmemektedir.

Tortu Çöktürme (Deposition-Precipitation):

Bu yöntemde metal hidroksit bir oksit destek üzerinde çöktürölür. Bu yöntem çok kullanılmaktadır. Küçük parçacık boyutlarında altın elde edilebilir. Bu yöntem titanyum dioksit gibi izoelektrik noktaları 5'ten yüksek olan destek maddeleri için başarılıdır. Silika gibi izoelektrik noktaları düşük olan destek maddeleri için ise başarılı değildir. pH izoelektrik noktanın üzerinde olduğunda titanyum ve altın her ikisi de negatif yüklenir.

Bizim çalışmamızda da Au-Destek maddesi hazırlanmasında bu yöntem kullanılmıştır.

2.7 THM (Trihalometanlar)

Suların mikroorganizmalardan temizlenmesi amacıyla dezenfeksiyon işlemi 20.yüzyıldan beri uygulanmaktadır. Mikroorganizmaların giderilmesinin yanı sıra dezenfektanlar yükseltgen olarak kullanılmakta ve su içindeki kokuyu gidermekte, demir ve manganın yükseltgenmesini sağlamakta, filtrasyon etkinliğini arttırmakta, alg oluşumunu engellemektedir.

Farklı dezenfeksiyon prosesleri ve sonuçta oluşan dezenfeksiyon yan ürünleri çizelge 2.7’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.7 Dezenfeksiyon işlemi sonrasında oluşan yan ürünler

Dezenfeksiyon prosesi	Dezenfeksiyon yan ürünü
Klorlama	Trihalometanlar, Haloasetik asit, Haloasetonitril
Kloramin uygulama	Kloral Hidrat
Klor dioksidasyon	Klorat, Klorit, Klorofenoller
Ozonlama	Aldehitler, Karboksilik asitler, Bromatlar, Bromlu bileşikler

Su arıtımında dezenfektan olarak genellikle klor ve bileşikleri kullanılmaktadır. Dezenfeksiyonda klorun kullanımının avantaj ve dezavantajları aşağıdaki çizelge 2.8’de verilmiştir.

Çizelge 2.8 Klorun avantajları ve dezavantajları

Avantajları	Dezavantajları
Kolaylıkla uygulanabilir, kontrol edilebilir ve izlenebilir	Dezenfeksiyon yan ürünleri özellikle THM’lerin oluşumuna neden olur
Düşük konsantrasyonlarda etkilidir	Bazı mikroorganizmalara karşı kontrol sağlayamaz

Uzun yıllar klor en popüler dezenfektan olarak kullanılmıştır. 1974’te içme sularında yapılan klorlamanın, klorun su içinde yer alan organiklerle reaksiyonundan kloroform ve diğer Trihalometanların (THM) oluşumuna yol açtığı görülmüştür. THM’ler düşük mol ağırlıklı halojen içeren hidrokarbonlardır ve halojen atomlarına 3 hidrojen bağlanmıştır. Kloroform (CHCl_3), diklorobromometan (CHCl_2Br), dibromoklorometan (CHCl_2Br) ve bromoformdan (CHBr_3) oluşan 4 bileşiğe toplam trihalometanlar denilir (TTHMs). İçinde asılı partiküllerin yer aldığı sularda klorlama yapıldığında bu maddeler daha fazla oluşmaktadır.

Su içindeki organik maddeler klor ile reaksiyona girer ve THM'leri oluşturur. Bu organik maddeler hümik bileşikler, mikrobiyal artıklar gibi doğal organikler olabileceği gibi pestisit, uçucu organikler gibi sentetik organik bileşikler de olabilir.

THM'ler içinden içme sularında en çok ve en yüksek konsantrasyonda bulunan kloroformdur. Bu nedenle bizim çalışmamızda giderilmek üzere kloroform seçilmiştir.

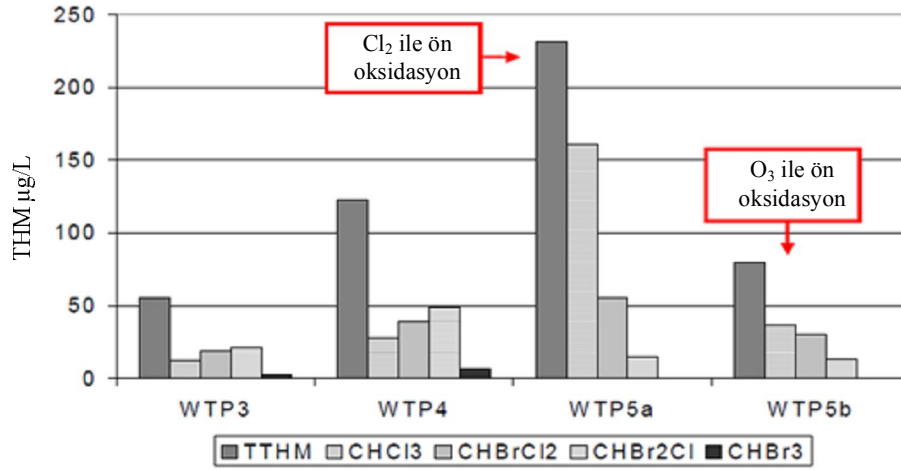
2.7.1 İstanbul için THM değerlendirmesi

İstanbul'daki su ihtiyacı Avrupa yakasında Büyükçekmece, Sazlıdere, Terkos Gölü Asya yakasında ise Ömerli, Darlık ve Elmalı'dan sağlanmaktadır. Su ihtiyacı 1.1×10^9 m³/y dır, 2020 yılında ise bu rakamın 2.195 mil. m³/y olması beklenmektedir (Selcuk vd.[39]). Büyükçekmece arıtma tesisinde klorlama, Elmalı arıtma tesisinde ise ozonlama yapılmaktadır. Arıtma tesislerinde kullanılan kimyasallar çizelge 2.9'da verilmiştir (Rizzo vd.[9]).

Çizelge 2.9 İstanbulda Arıtma tesislerinde kullanılan kimyasallar

Tesis	Alum(Alüminyum)		Klorür(Cl ₂)		O ₃		Hipoklorit
	(kg/y)	(mg/l)	(kg/y)	(mg/l)	(kg/y)	(mg/l)	
Ömerli	9107380	27	2025208	6,7			
Kağıthane	4385114	26	627042	4,0	12374	1.4	1785
İkitelli	2600726	30	212165	2,5	0		
B.Çekmece	1833945	23	343235	5,1			
Elmalı	349750	71	26068	5,5	1996	0.4	

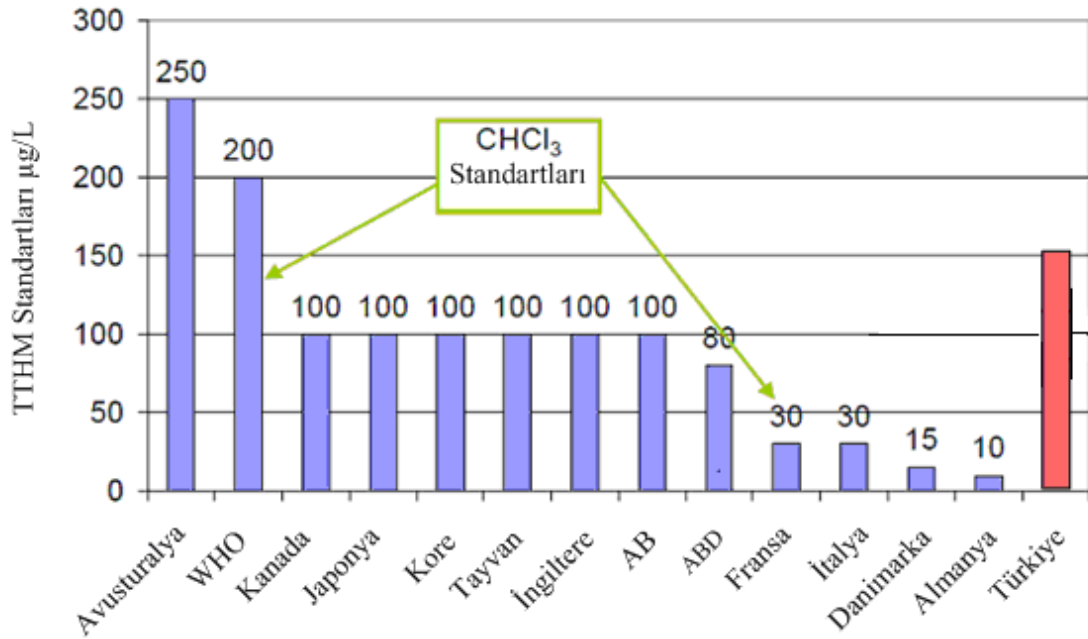
Şekil 2.9'da görüldüğü gibi 1999 yılında İstanbulda bazı arıtma tesislerinin çıkış sularında THM'ler bulunmuştur. Elmalı arıtma tesisinde (WTP5b) ozonlama tekniğinin kullanılmasıyla THM oluşumu %65 azalmıştır. Büyükçekmece arıtma tesisinde (WTP4) ortalama TTHM konsantrasyonu USEPA limitinin üzerindedir (80 µg/l).



Şekil 2.9 Arıtma tesislerinin çıkış sularındaki THM miktarları

THM miktarları çeşitli su otoriteleri tarafından sınırlandırılmıştır. Şekil 2.10'da farklı ülkelerdeki standartlar ve Dünya Sağlık Örgütü'nün belirlediği standart görülmektedir (Rizzo vd.[9]). ABD Çevre Koruma Örgütü (USEPA) Ulusal Birincil İçme Suyu Kirletici Standartları'nda THM'lerin kanserojen oldukları ve karaciğer, böbrek ve sinir sistemi üzerinde olumsuz etkilere sahip oldukları belirtilmektedir. Yapılan bir araştırmanın sonuçlarına göre, klorlanmış su içenlerin mesane kanserine yakalanma riski diğer gruba göre % 9, bağırsak kanserine yakalanma riski ise % 15 daha fazladır.

USEPA'nın 1998 yılında yürürlüğe koyduğu talimatlarda nüfusu 10, 000 ve daha fazla olan yerleşim birimlerine su temin eden içme suyu arıtma tesisi çıkışlarında yıllık ortalama değer olarak bulunmasına izin verilen toplam THM (TTHM) miktar 80 µg/L (EPA 1. Kademe Limit Değeri) olarak belirtilmiştir (Pontius [40]). Söz konusu sınır değeri 2000'li yılların başında 40 µg/L 'ye (EPA 2. Kademe Limit Değeri) indirilmiştir. Avrupa'da ise Avrupa Birliği'nin 1995 yılında öngördüğü yönergeyle, kloroform ve bromodiklorometan limit değerleri sırasıyla 40 ve 15 µg/L olarak belirlenmiştir (Kuivinen ve Johnsson, 1999). Türkiye'de ise 2005 yılında yapılan bir düzenlemeyle içme sularında TTHM miktarı 150 µg/Litre sınırlandırılmıştır (Uyak vd.[41]).



Şekil 2.10 THM Standartları

THM ler şüpheli kanserojendir. THM ler ile temasla, nefes yoluyla ya da sindirimle vücuda girebileceği ve kansere neden olabileceği bildirilmiştir.

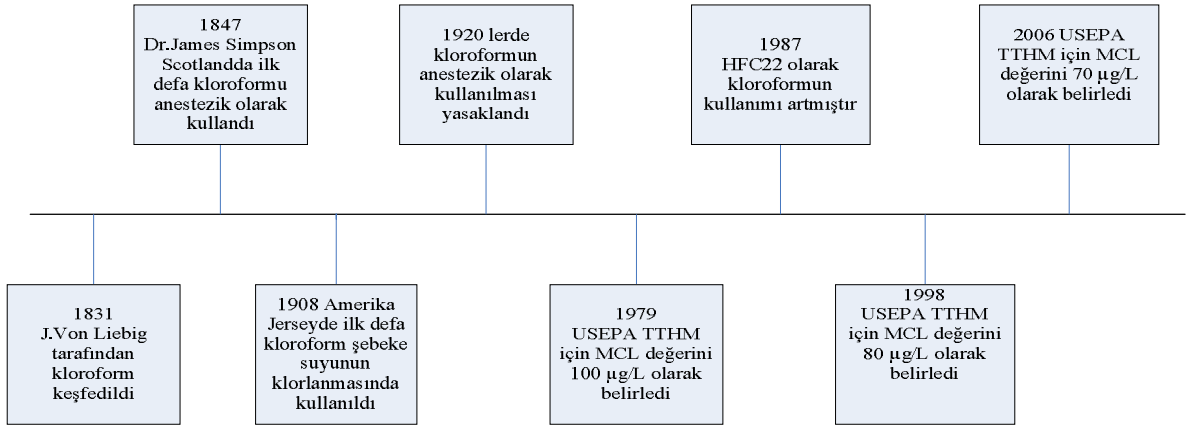
2.7.2 Kloroformun fiziksel ve kimyasal özellikleri

Kimyasal adı	Triklorometan
Diğer adları	Kloroform
Kimyasal formül	CHCl_3
Molekül ağırlığı	119.38 g/mol
Yoğunluk	1.48 g/cm ³ , sıvı
Çözünürlük	0.8 g/100 mL (20 °C)
Ergime noktası	-63.5 °C
Kaynama noktası	61 °C

Kloroform, anestezik (uyuşturucu) etkisi olan bir kimyevi maddedir. Kimyasal formülü CHCl_3 olup, Triklorometan da denir. Ağır, renksiz bir sıvı olup 61 °C'de kaynar. Yoğunluğu 1,48 g/cm³'tür. Kolay buharlaşır. Yağları çözer. Kimyasal işlemlerde çok kullanılır.

Şekil 2.11'de kloroformun tarihçesi yer almaktadır.1831 yılında Justus Liebig tarafından keşfedilmiş ve ilk defa 1848 yılında İngiltere'de James Simpson tarafından anestetik olarak kullanılmıştır.1920 lerde zararları göz önüne alınarak kloroformun anesteziye kullanılması yasaklanmıştır. Kloroform için bulunabileceği maksimum değerler EPA

tarafından sınırlandırılmıştır. Renksiz, tatlı kokulu bir sıvıdır ve yanıcı değildir. Anestetik etkisi dietil eterden 5 defa kuvvetlidir, ancak toksik etkisi de yüksektir. Alev mevcudiyetinde toksik bir gaz olan fosgene dönüşür. Uyuşturucu etkisi yüksek olduğundan düşük konsantrasyonlarda kullanılır.



Şekil 2.11 Kloroformun kullanımı

Kloroform aerosol püskürtücülerde, soğutmada(endüstriyel buzdolaplarında), klimalarda, plastik köpükte kullanılan hidrokloroflorokarbon (HCFC22) yapımında çok kullanılır. Bunun yanı sıra endüstriyel çözücü olarak, ekstraksiyon işlemlerinde, kuru temizlemede, yangın söndürücülerde, dezenfeksiyon işlemlerinde kullanılmaktadır.

Kloroform kullanıldığı endüstrilerin atıklarıyla sulara karışmaktadır. Ayrıca suların dezenfeksiyon amacıyla klorlanması sırasında organik maddelerle klorun reaksiyonu ile de kloroform açığa çıkmaktadır.

2.7.3 Kloroformun toksikliği

Dezenfeksiyon prosesi sırasında oluşan dezenfeksiyon yan ürünlerinden biri olan kloroformun sağlık üzerine olumsuz etkileri vardır. İnsanlar aşağıdaki yollarla kloroforma maruz kalabilirler;

- İçme suyu(ağız yoluyla)
- Duş(ağız, solunum ve deri teması yoluyla)
- Yüzme havuzu kullanımı(ağız, solunum ve deri teması yoluyla)
- Yiyecek ve içecek(ağız yoluyla)

THM lerin toksik etkileri çizelge 2.10'da verilmiş ve aşağıda açıklanmıştır.

Akut Etkisi

Kloroformun solunması ile merkezi sinir sistemi zarar görmektedir.

1,500 ppm'den düşük konsantrasyonlara maruz kalındığında halsizlik ve baş ağrısı, 1,500 ile 30,000 ppm arasında ise bayılmaya neden olmakta, 40,000 ppm gibi yüksek miktarlarda ise ölümle sonuçlanabilmektedir.

Ayrıca nefes yoluyla fazlaca alındığında solunum hızında değişime, kalp atışında farklılığa, mide bulantısı ve kusmaya neden olmakta, karaciğer ve böbreği de etkilemektedir.

Bununla birlikte klorlu sulara maruz kalınması erken doğuma neden olmaktadır.

Kronik Etkisi

Kronik olarak sürekli kloroforma maruz kalındığında karaciğeri etkilemekte hepatit ve sarılık görülmektedir. Ayrıca merkezi sinir sistemini etkileyerek asabiyet ve depresyona neden olmaktadır.

Kanser Riski

Klorlu sular içildiğinde bağırsak ve idrar kesesi kanserine neden olmaktadır. Hayvanlarda yapılan denemelerde buharının solunmasıyla karaciğer ve böbrek kistlerinin arttığı görülmüştür.

Klorlu yüzey suları kullanıldığında mide, kalın bağırsak ve rektum kanser riski de artmaktadır.

Bu çalışmada hazırlanan katalizörler ile insan sağlığına çok zararlı olan THM'lerden kloroformun klorları giderilmiş ancak diğer trihalometanların halojenlerinin giderilmesinde de etkili olacağı düşünülmektedir.

Çizelge 2.10 THM'lerin toksik etkileri

Dezenfeksiyon yan ürünü	Bileşik	Zararlı Etkisi
THM	CHCl ₃	Kansere, karaciğer ve böbrek tümörlerine neden olur
	CHClBr ₂	Sinir sistemine zarar verir, karaciğer ve böbrek tümörlerine neden olur
	CHCl ₂ Br	Kansere, karaciğer ve böbrek tümörlerine neden olur
	CHBr ₃	Kansere, karaciğer ve böbrek tümörlerine neden olur ve sinir sistemine zarar verir

2.7.4 Kloroform tayin yöntemleri

Kloroform tayin yöntemleri çizelge 2.11'de özetlenmiştir[42].

Çizelge 2.11 Kloroform Tayin Yöntemleri

Örnek	Hazırlama Yöntemi	Analitik Yöntem	Tayin sınırı	Geri kazanım yüzdesi
İçme suyu	Doğrudan enjeksiyon	GC/ECD	1 µg/L(1 ppb, w/v)	35-70 µg/L
İçme suyu	Purge-Trap(Tasfiye) zenginleştirilmesi	GC/MS	0,1 µg/L(0,1 ppb, w/v)	-
İçme suyu	Doğrudan enjeksiyon	GC/MS	0,1 µg/L	-
Deniz suyu	Pentan ile ekstraksiyon	GC/ECD	80 ng/L (0,08 ppb, w/v)	-
Su	İnert bir gaz akımı içine silikon polikarbonat membrandan süzme	GC/FID	74 µg/L(74 ppb, w/v)	-
İçme suyu	Asitlendirme ve deklorinasyon, etil ter bütil eter ile ekstraksiyon	GC/ECD GC/MS	0,002 µg/L(0,002 ppm, w/v)	0,005 µg/L
Su	Ekstraksiyon	HRGC/ECD	1 µg/L(ppb, w/v)	50 µg/L
İçme suyu	Purge –Trap zenginleştirilmesi	GC/PID	0,02 µg/L	-
Çıkış suyu/Ham su	Purge –Trap zenginleştirilmesi	GC/Hall	-	0,90 C+3,44
Yeraltı suyu	Headspace gazın doğrudan enjeksiyonu	GC/HSD	0,5 µg/L(ppb, w/v)	0,93C-0,39 C=Gerçek konsantrasyon µg/L

Çizelge 2.11'den de görüldüğü üzere su örnekleri içindeki kloroformu tayin etmek için bir önzenginleştirme yapıldıktan sonra daha sonra Gaz Kromatografisine bağlı özel amaçlı detektörlerle tayin yapılabildiği gibi doğrudan enjeksiyon da yapılabilmektedir.

Bizim çalışmamızda da su örnekleri içindeki kloroformun deklorasyonu gerçekleştirilmiş ve tayin için headspace gazın doğrudan enjeksiyonu ile GC/FID ve GC-MS sistemleri kullanılmıştır. Bizim çalışmamızda da kullanılan doğrudan enjeksiyon yöntemi en basit ve en hızlı yöntemdir. Bu yöntemde doğrudan enjeksiyon yapıldığı için örnek kaybı ya da örnek kirlenmesi gibi problemler giderilmiştir. Ayrıca pahalı ve zehirli çözücülerin bu yöntemde kullanılmaması da yöntemin avantajlarından biridir.

2.7.5 Kloroformun giderilmesi

Kloroformun da üyesi olduğu THM'lerin sulu ortamdan giderilmesi için air stripping, aktif karbon ile adsorpsiyon, filtrasyon, ozonlama, ters osmoz gibi çeşitli teknikler kullanılmaktadır.

Bu yöntemler THM'ların sulu ortamdan havaya karışmasına neden olmaktadır.

Bu bileşiklerin sudan tamamen uzaklaştırılması mümkün olamamaktadır. Ancak uygulanan bazı yöntemler ile suyun içerisinde bulunabilen halometanların miktarı düşürülmektedir.

- Havalandırma yöntemi : Suyun içeriğindeki halometanlar, hava / su oranı 1 / 20 olacak şekilde havalandırılarak % 50 oranına kadar azaltılabilmektedir.

- Aktif karbon ilavesi: Suyun her metreküpüne 100 gram aktif karbon ilave edilerek, sudaki halometan miktarı % 50 ye kadar varabilen bir oranda azaltılabilmektedir.

- Suların normal arıtma proseslerinde koagülasyon, flokulasyon, filtreleme, uygulamalarının iyi bir şekilde gerçekleştirilebilmesi halinde, başlangıçta bakterileri öldürmek ve bazı maddelerin yükseltgenmesi amacıyla suya ilave edilen klor nedeniyle meydana gelmiş halometan bileşikleri % 30 - 60 oranında azaltılabilmektedir.

Yukarıda bahsedilen klasik yöntemlerin kullanılması THM'lerin giderilmesi için yeterince kullanışlı değildir. Bu yöntemler;

- Kirliliği bir ortamdan diğerine transfer ederek yeniden bir arıtma gerektirirler.

- Daha az klorlu bileşiklerin oluşumuna yol açarlar, bu bileşikler daha zehirli olabilir.
- Genellikle etkin bir ayırma sağlamazlar.

Bizim çalışmamızda da kullandığımız yöntem olan katalitik olarak organik kirlilikleri indirgeme yoluyla halojenlerinin uzaklaştırılması yöntemi pek çok avantaja sahiptir.

- Reaksiyon hızları oldukça yüksektir.
- Reaksiyon çok hızlı gerçekleştiği için reaktörün çalışma süresi çok kısadır. Bu da enerji tasarrufu sağlamaktadır.
- Reaksiyonların gerçekleşmesi için genellikle çok yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmaz. Bu da yine bu yöntemin ekonomik olarak kabul edilmesinin nedenlerinden biridir.
- Oluşan son ürün zehirli değildir.
- Bu yöntem kullanılarak pratik bir şekilde çok büyük sistemler kurmaya gerek kalmadan analizler yapılabilmektedir.
- Kullanılan katalizörler reaksiyon ortamından kolaylıkla ayrılabilmekte yeni bir kirlilik oluşturmamaktadır.
- Kullanılan katalizörler rejenere edilerek tekrar kullanılabilmesi de yöntemin ekonomik olmasına katkı sağlamaktadır.

2.8 Daha önce yapılan çalışmalar

Bu çalışmada Au-Pd-metal oksit hazırlanarak su içinde bulunan organik kirliliklerden biri olan kloroformun deklorasyonu çalışılmıştır. Bu konuyla ilgili daha önce yapılan çalışmalar 3 başlık altında toplanmıştır. Bunlar: Altın nanokatalizör kullanılarak yapılan çalışmalar; Paladyum nanokatalizör kullanılarak yapılan çalışmalar; Paladyum-Altın nanokatalizör kullanılarak yapılan çalışmalar. Bu çalışmalar aşağıda açıklanmıştır.

2.8.1 Altın Nanokatalizör Kullanılarak Yapılan Çalışmalar

Nano boyutta Altın sentezlenerek katalizör olarak kullanılan çalışmalar çizelge 2.12’de verilmiştir.

Çizelgeden de görüleceği üzere CO oksidasyonu, Metanol bozunması, klorlu bileşiklerin deklorasyonu reaksiyonlarında sıklıkla Au Nanokatalizör kullanılmıştır. Bu çalışmalarda kullanılan Au Nanokatalizörler bölüm 2.6.2.3 de anlatılan yöntemler kullanılarak hazırlanmıştır.

1987 yılında Haruta ve arkadaşları [43] tarafından birlikte çöktürme yöntemiyle Au/MnO₂, Au/Fe₂O₃, Au/Co₃O₄, Au/NiO ve Au/CuO katalizörleri hazırlanmış ve CO oksidasyonunda kullanmışlardır. Au/Fe₂O₃, Au/NiO ve Au/Co₃O₄ kullanıldığı zaman en yüksek oksidasyon aktivitesi elde edilmiştir.

Cant ve Ossipoff [44] Au/TiO₂ katalizörünü hazırlayarak CO oksidasyonunda kullanmışlardır.

Blick ve arkadaşları [45] Au/MgO katalizör hazırlamış ve bunu metanın CO ve CO₂’e oksidasyonunda kullanmışlardır.

Tsubota ve arkadaşları [46] Au/TiO₂ katalizörünü mekanik karıştırma ve tortu çöktürme yöntemiyle hazırlayarak CO oksidasyonunda kullanmışlardır. Tortu çöktürme yöntemiyle hazırlanan katalizörün oldukça aktif olduğu görülmüştür.

Dekkers ve arkadaşları [47] öncelikle tortu çöktürme yöntemiyle Au/Al₂O₃ ve Au/SiO₂ hazırlamış ve daha sonra bunlar üzerine emdirme yöntemiyle Ce, La ve Co metallerinin oksitlerini eklemişlerdir ve bunları NO indirgenmesinde ve CO yükseltgenmesinde katalizör olarak kullanmışlardır. Silika üzerinde Au sinterleştiği için partikül boyutu arttığı için aktivite düşük olmuştur. Alumina üzerinde başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca ikinci bir metal oksit eklenmesi aktiviteyi arttırmıştır.

Patil ve arkadaşları [48] susuz terbütil hidroksi peroksit kullanarak stiren epoksidasyonu reaksiyonunda katalizör olarak TiO₂, Cr₂O₃, MnO₂, Fe₂O₃, Co₃O₄, NiO, CuO, ZnO, Y₂O₃, ZrO₂, La₂O₃ ve U₃O₈ metal oksit destekli altın nanoparçacıklarını kullanmışlardır. Bu çalışmada Au- MnO₂ ve Au- U₃O₈ dışında kullanılan katalizörler çok

iyi aktivite göstermiştir. Au-TiO₂ ve Au-CuO'in seçimli epoksidasyon için oldukça uygun olduğu görülmüştür.

Milone ve arkadaşları [49] Au/demiroksit katalizör hazırlayarak bunu benzel aseton hidrojenasyonunda kullanmışlardır. Demir oksit destek olarak, [FeO(OH)](Götite), γ Fe₂O₃(Magnetite) ve α Fe₂O₃(Hematite) formlarını seçmişlerdir. Sonuçlardan benzalasetondaki C=O bağının hidrojenasyonunun Au'nun partikül büyüklüğünden değil, destek maddesinden etkilendiği görülmüştür. Destek maddesinin indirgenabilir olmasıyla C=O bağının hidrojenasyonu arasında bir uyum olduğu düşünülmüştür. Bu uyum, indirgenmiş destek maddesinden metale elektron transferi olması ve elektronca zenginleşmiş Au parçacıklarının C=O bağının hidrojenasyonunu arttırması şeklinde açıklanmıştır.

Nanokatalizörlerin kullanıldığı CO oksidasyonu çok çalışılmıştır. Calla ve Davis'in [50] yaptığı çalışmada Au nanoparçacıklar TiO₂ ve Al₂O₃ üzerine tutturulmuş ve CO oksidasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Reaksiyon O₂ varlığında 1,2 atm basınç altında sabit yataklı reaktörde(fixed bed reactor) gerçekleştirilmiştir. CO'deki ¹⁶O'nun ¹⁸O ile yer değiştirdiği görülmüştür. Oksijen değişiminin doğrudan ortamdaki O₂ ve CO₂ arasında olduğuna dair kanıt bulunamamış, metal oksit destek maddesi ile CO₂ arasında meydana geldiği düşünülmüştür.

Chen ve arkadaşları [51] Au/SiO₂ katalizörünü hazırlayarak nitrobenzenin hidrojenasyonunda kullanmışlardır. Ayrıca farklı aromatik nitro bileşikleri içinde hazırladıkları katalizörü kullanmış ve başarılı sonuçlar elde etmişlerdir.

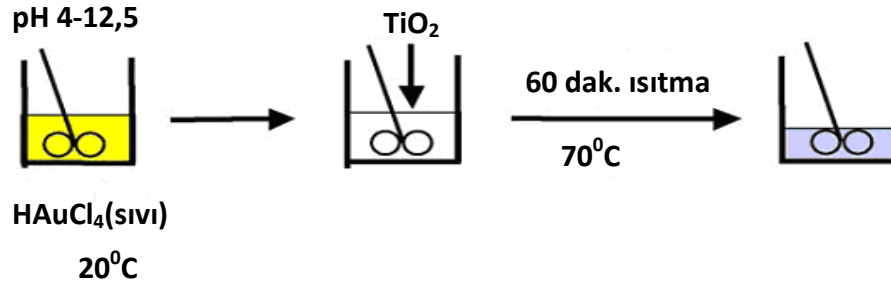
Moreu ve arkadaşları [52],[53] Au-TiO₂(P-25) katalizörünü şekil 2.12'de gösterildiği gibi üç farklı yöntemle hazırlamışlar ve CO oksidasyonunda kullanmışlardır. Parçacık boyutunun en küçük olarak elde edildiği ve aktivitenin en yüksek olduğu hazırlama tekniği olan A yöntemi bizim çalışmamızda Au-destek maddesi hazırlama aşamasında kullanılmıştır. A yönteminde HAuCl₄ çözeltisinin pH'ı NaOH eklenerek 4'den 13'e yükseltilmiştir. Daha sonra oda sıcaklığında karıştırılarak TiO₂ (P-25) eklenmiştir. TiO₂ (P-25) eklendiğinde pH 9'a düşmüştür. Sıcaklık 70 °C'e yükseltilmiş ve 60 dakika bu sıcaklıkta karıştırılmıştır.

B yönteminde HAuCl_4 çözeltisinin pH'ı 9'a ayarlanmış ve TiO_2 (P-25) eklenmiştir. pH düşünce NaOH ile pH yeniden 9'a ayarlanmıştır. Sıcaklık 70°C 'ye yükseltilmiş ve 60 dakika bu sıcaklıkta karıştırılmıştır. Bu süre boyunca pH kontrolü yapılmış pH'da düşme olduğunda NaOH eklenerek pH yeniden 9'a getirilmiştir.

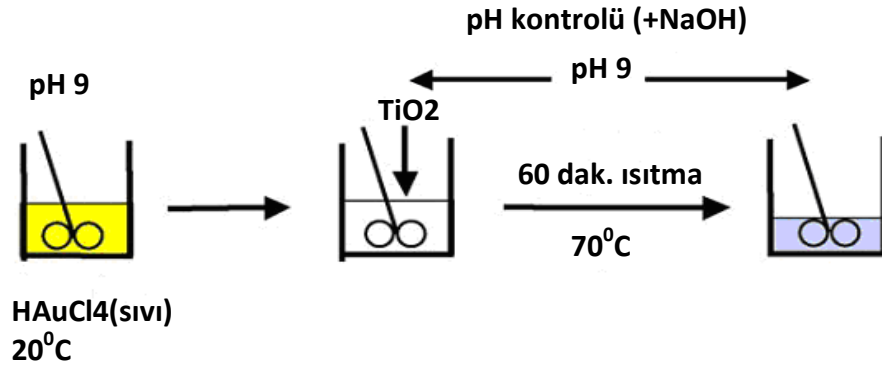
Yöntem C'de ise HAuCl_4 çözeltisinin sıcaklığı başlangıçta 70°C 'ye ayarlanmış pH istenen değere getirilmiş ve reaksiyon boyunca pH NaOH ile sabit tutulmuştur.

Moreu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmadan pH 6 olduğu zaman Au'nun parçacık boyutunun 10 nm civarında olduğu, pH 9'da ise parçacık boyutunun oldukça küçüldüğü ve 2 nm civarında olduğu görülmüştür. Bu nedenle bizim çalışmamızda da A yöntemi tercih edilerek küçük parçacık boyutu elde edilmiş bu da yüksek aktivite sağlamıştır.

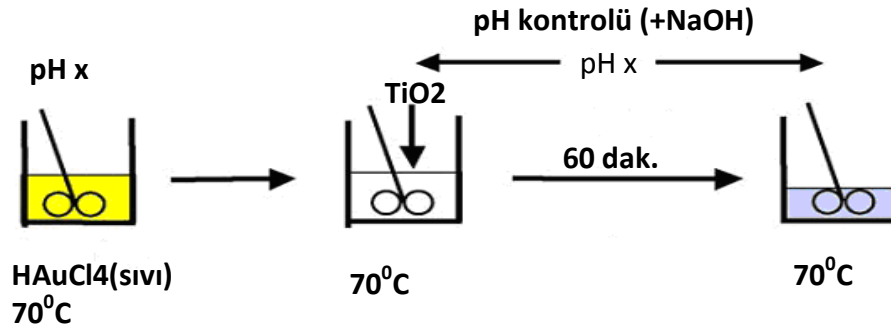
A Yöntemi



B Yöntemi



C Yöntemi



Şekil 2.12 Au-TiO₂ hazırlama yöntemleri

Sun ve Zhong [54] Au/TiO₂ ve Au/TiO₂-SiO₂ kullanarak propilen epoksidasyonunda kullanmışlardır.

Venkov ve arkadaşları [55] tortu çöktürme yöntemini kullanarak Au-Al₂O₃ katalizörünü hazırlamış ve XRD, TEM, FTIR gibi tekniklerle yapı aydınlatması yapmış ve bu katalizörü CO oksidasyonunda kullanmışlardır. Hazırlanan Au- Al₂O₃ örneklerindeki Au'nun Au³⁺ formunda olduğu, 473 K'de Au³⁺'ün Au⁰'ya indirgendiği, 300 °C ya da daha yüksek sıcaklıklarda ise metalik altına indirgendiği görülmüştür.

Wang ve arkadaşlarının [56] 2006 yılında yapmış olduğu çalışmada SnO_2 nanokristalleri sentezlenmiş ve bunun üzerine Au tortu çöktürme yöntemiyle tutturulmuştur ve CO oksidasyonunda kullanılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda katalizörün aktivitesinin Au'nun parçacık büyüklüğüne ve destek maddesinin kristalliğinin derecesine bağlı olduğu görülmüştür.

Demirel ve arkadaşlarının [57] yapmış olduğu çalışmada Au-TiO₂, Au-C, Au-CeO₂ hazırlanarak alkol oksidasyonunda kullanılmıştır. Mono alkol ve polialkol oksidasyonu yapılarak karşılaştırılmıştır. Monoalkol oksidasyonunda Au-CeO₂ katalizörünün oldukça etkili olduğu görülmüştür. Monoalkol oksidasyonunda oluşan asidik ürünün güçlü adsorpsiyonu nedeniyle genellikle Au-C kullanılmamıştır. Gliserol oksidasyonunda ise Au-C katalizörünün seçimli olduğu bulunmuştur. Katalizörleri hazırlama koşullarının aktiviteyi ve seçiciliği etkilediği görüşüne ulaşılmıştır.

Dimitratos ve arkadaşları [58] yapmış oldukları çalışmada Au/TiO₂ ve Au/C katalizörünü hazırlayarak benzil alkol oksidasyonunu gerçekleştirmişlerdir.

Mirescu ve arkadaşları da [59] Au/TiO₂ hazırlayarak glukoz oksidasyonunda kullanmışlardır. pH, konsatrasyon, sıcaklık gibi parametreler değiştirilerek optimize edilmiştir. Oldukça yüksek aktivite ve seçicilik elde edilmiştir.

Rojluechai ve arkadaşlarının [60] yaptığı çalışmada Au-Ag/Al₂O₃, Au/TiO₂, Au/CeO₂ hazırlanarak etilen epoksidasyonunda kullanılmıştır. Au/Al₂O₃ epoksidasyon reaksiyonu için aktif değilken Au-Ag/Al₂O₃ katalizörünün oldukça aktif olduğu, ayrıca Au/TiO₂'nin de etilen epoksidasyonu için iyi bir katalizör olduğu ancak Au/CeO₂'nin uygun bir katalizör olmadığı görülmüştür.

Propen epoksidasyonu için Sacaliuc ve arkadaşları [61] Au/Ti-SBA15 katalizörünü hazırlamış, Wang ve arkadaşları ise [62] Au/Ti-MCM-48 katalizörünü kullanarak başarılı sonuçlar elde etmişlerdir.

Yang ve arkadaşları [63] CuO/ZnO ve Au/CuO/ZnO katalizörünü birlikte çöktürme yöntemini kullanarak hazırlamışlardır. Bu katalizörleri reaksiyon 2.8.1.3'de gösterildiği üzere metanol oksidasyonu yoluyla hidrojen üretiminde kullanmışlardır. Au/CuO/ZnO'nun daha aktif olduğunu bunun nedeninin Au ile CuO arasındaki etkileşimden dolayı olduğu sonucuna varmışlardır.



Zhang ve arkadaşları [64] farklı oranlarda Au içeren Au/ZrO₂ katalizörünü hazırlamış ve CO oksidasyonu ve 1,3 bütadien hidrojenasyonunda kullanmışlardır.

Chang ve arkadaşları [65] 2008 yılında Au/TiO₂ sentezi yaparak CO oksidasyonunda kullanmış, yine 2008 yılında yaptıkları diğer bir çalışmada [66] Au/ZnO/Al₂O₃ hazırlayarak metanol oksidasyonunda kullanmışlardır. Burada ZnO metanol oksidasyonu gerekli oksijeni tutarak daha küçük boyutlu Au parçacıklarının oluşumunu sağlamıştır. Bu nedenle ZnO miktarı arttıkça aktivitede artış görülmüştür.

Liotta ve arkadaşları [67] Au/Co₃O₄-CeO₂ kullanarak CO ve CH₄ oksidasyonunu incelemişlerdir. Burada CeO₂'nin görevinin Au'nun sinterleşmesini önlemek olduğu anlaşılmıştır. Kobalt iyonları ise oksidasyon reaksiyonlarında oksijen için aktif kısımları oluşturmuştur.

Liu ve Yang [68] çeşitli metal oksitler kullanarak bunların üzerine Altın bağlamış ve 2-propanolün oksidasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Destek maddesi olarak CeO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂ kullanmışlardır. 2-propanol'ün CO₂ ye dönüşmesinde Au- CeO₂'un çok etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Aktivitenin Au'nun parçacık büyüklüğü, Au miktarı, ortamdaki nem gibi pek çok etkene bağlı olduğu görülmüştür. Fazla miktarda Au kullanıldığı zaman aktivitenin düşmesi Au'nun agregasyonunun gerçekleşmesiyle açıklanmıştır.

Meilin ve arkadaşları [69] Au/CeO₂ hazırlayarak HCHO oksidasyonunda katalizör olarak kullanmışlardır. Destek katısını hazırlama sırasında dağıtıcı katılması ve mikrodalga fırın kullanılmasının Au ile destek arasındaki etkileşimi arttırdığı ve katalitik aktiviteyi arttırdığı görülmüştür.

Suo ve arkadaşları [70] Au/TiO₂, Au/TiO₂-SiO₂ katalizörlerini propilen epoksidasyonunda kullanmışlardır. Katalizörlerin hazırlandıktan sonra su veya magnezyum sitrat ile yıkanmasının destek üzerinde Au'nun dağılımını arttırarak katalitik aktiviteyi arttırdığı görülmüştür.

Tian ve arkadaşları [71] Au/ TiO₂ hazırlayarak metil oranjin indirgenmesi reaksiyonunda katalizör olarak kullanmışlardır.

Tompos ve arkadaşları [72] Au/MgO katalizörünü sentezleyerek CO oksidasyonunu gerçekleştirmişlerdir.

Campo ve arkadaşları [73] Au/CeO₂ sentezlenerek krotonaldehit hidrojenasyonunda kullanmışlardır. CeO₂ destek maddesinin kullanımının yüzey alanını genişlettiği için Au'nun katalitik etkisini arttırdığı düşünülmüştür.

Cardenas-Lizana ve arkadaşları [74] dinitrobenzenin hidrojenasyonunu gerçekleştirmiş ve bu reaksiyonda Au/TiO₂ katalizörünü kullanmışlardır. Au parçacık boyutu 5 nm'den küçük olduğunda yüksek reaksiyon hızları elde edilmiştir.

Delannoy ve arkadaşlarının [75] 2009 yılında yaptığı çalışmada Au/TiO₂, Au/CeO₂, Au/Al₂O₃ katalizörleri propen oksidasyonunda kullanılmıştır. 200°C'de Au/CeO₂ katalizörünün kullanımıyla propenin tamamen CO₂'ye dönüştüğü görülmüştür.

Denkwitz ve arkadaşları [76] Au/ TiO₂ katalizörünü CO oksidasyonunda kullanmışlardır. Farklı yüzey aktif maddeler kullanılarak TiO₂'nin yüzey alanı değiştirilmiş ve farklı pH'larda çalışılarak kristal fazları ayarlanmıştır. TiO₂'nin gözenekli hali kullanıldığında yüksek hızlar elde edilmiştir.

Girrane ve arkadaşlarının [77] çalışmasında Au/CeO₂ oksim oksidasyonunda kullanılmıştır.

Hannus ve arkadaşları [78] Au/ TiO₂/SBA-15 hazırlamış ve karbontetraklorür deklorinasyonunda kullanmıştır.

Ishida ve arkadaşlarının [79] 2009 yılında yaptığı çalışmada Au nanoparçacıkları hazırlanmış ve anyon değiştirici reçine üzerine adsorplanarak glukoz ve 1-feniletanol oksidasyonunda kullanılmıştır.

Kuroda ve arkadaşları [80] polimetilmetakrilat(PMMA) üzerine Au tutturmuş ve bu katalizörü 4-nitrofenol bileşiğinin 4-aminofenole indirgenmesinde kullanmışlardır.

Li ve arkadaşları [81] Au/FePO₄ katalizörünü hazırlayarak CO oksidasyonunda kullanmışlardır.

Liu ve arkadaşları [82] olefinlerin hidroformillenmesi için Au/Co₃O₄ katalizörünü kullanmışlardır. Burada kullanılan katalizörde yer alan Au nanoparçacıklarının görevinin ortamdaki hidrojeni Co₃O₄'e aktararak Co₃O₄'ün metalik Co'ya dönüştürmek olduğu

Albonetti ve arkadaşları [91] Au/Fe/TiO₂ katalizörünü hazırlamış ve toluen oksidasyonunda kullanmışlardır.

Çizelge 2.12 Au Nanokatalizör kullanılarak yapılan çalışmalar

Katalizör	Reaksiyon	Faz	Referans
Au/NiO,Au/Co ₃ O ₄ , Au/Fe ₂ O ₃	CO oksidasyonu	Gaz Faz	Haruta vd.[43]
Au/TiO ₂	CO oksidasyonu	Gaz Faz	Cant ve Ossipoff [44]
Au/MgO	Metan oksidasyonu	Gaz Faz	Blick, vd.[45]
Au/TiO ₂	CO oksidasyonu	Gaz Faz	Tsubota vd.[46]
Au/MO _x	NO indirgenmesi, CO yükseltgenmesi	Gaz Faz	Dekkers vd.[47]
Au/Metal Oksit	Stiren Epoksidasyonu	Gaz Faz	Patil vd.[48]
Au/Fe ₂ O ₃	Benzalasotenonun indirgenmesi	Sıvı Faz	Milone vd.[49]
Au/TiO ₂ , Au/Al ₂ O ₃	CO oksidasyonu	Gaz Faz	Calla ve Davis [50]
Au/Silika	Aromatik nitro bileşiklerinin hidrojenasyonu	Sıvı Faz	Chen vd.[51]
Au/TiO ₂	CO oksidasyonu	Gaz Faz	Moreau vd.[52]
Au/TiO ₂	CO oksidasyonu	Gaz Faz	Moreau vd.[53]
Au/TiO ₂ -SiO ₂	Propilen epoksidasyonu	Gaz Faz	Sun ve Zhong [54]
Au/Al ₂ O ₃	CO oksidasyonu	Gaz Faz	Venkov vd.[55]
Au/SnO ₂	CO oksidasyonu	Gaz Faz	Wang vd.[56]
Au/TiO ₂ , Au/C, Au/CeO ₂	Alkol (n-Propanol, propilen glikol, gliserol) oksidasyonu	Sıvı Faz	Demirel, vd.[57]
Au/TiO ₂ ve Au/C	Benzil alkol oksidasyonu	Gaz Faz	Dimitratos vd.[58]
Au/TiO ₂	Glukoz oksidasyonu	Gaz Faz	Mirescu vd.[59]
Au/Ag	Etilen oksidasyonu	Gaz Faz	Rojluechai vd.[60]
Au/Ti-SBA-15	Propen epoksidasyonu	Gaz Faz	Sacaliuc vd.[61]
Au/Ti-MCM-48	Propilen epoksidasyonu	Gaz Faz	Wang vd.[62]

Çizelge 2.12 Au Nanokatalizör kullanılarak yapılan çalışmalar-devam

Katalizör	Reaksiyon	Faz	Referans
Au/CuO-ZnO	Metanol oksidasyonu	Gaz Faz	Yang vd.[63]
Au/ZrO ₂	1,3-Bütadien hidrojenasyonu CO oksidasyonu	Gaz Faz	Zhang vd.[64]
Au/ TiO ₂	CO oksidasyonu	Gaz Faz	Chang, vd.[65]
Au/Al ₂ O ₃ ve Au/ZnO- Al ₂ O ₃	Metanol oksidasyonu	Gaz Faz	Chang, vd.[66]
Au/Co ₃ O ₄ -CeO ₂	CO ve CH ₄ oksidasyonu	Gaz Faz	Liotta vd.[67]
Au/CeO ₂ , Au/Fe ₂ O ₃ , Au/TiO ₂ ve Au/Al ₂ O ₃	2-Propanol'ün oksidasyonu	Gaz Faz	Liu ve Yang [68]
Au/CeO ₂	HCHO oksidasyonu	Gaz Faz	Meilin vd. [69]
Au/TiO ₂ , Au/TiO ₂ -SiO ₂	Propilenin epoksidasyonu	Gaz Faz	Suo vd. [70]
Au/ TiO ₂	Metil Oranjın indirgenmesi		Tian vd.[71]
Au/MgO	CO oksidasyonu	Gaz Faz	Tompos vd.[72]
Au/CeO ₂	Krotonaldehitin hidrojenasyonu	Sıvı Faz	Campo vd.[73]
Au/TiO ₂	m-Dinitrobenzen hidrojenasyonu	Gaz Faz	Cardenas-Lizana vd.[74]
Au/TiO ₂ , Au-CeO ₂ , Au/Al ₂ O ₃	Propen oksidasyonu	Gaz Faz	Delannoy vd.[75]
Au/ TiO ₂	CO oksidasyonu	Gaz Faz	Denkwitz vd.[76]
Au/CeO ₂	Oksim oksidasyonu	Sıvı Faz	Grirrane vd.[77]
Au/ TiO ₂ /SBA-15	Karbontetraklorür deklorasyonu	Sıvı Faz	Hannus vd.[78]
Au/İyon değıştirici reçine	Glukoz ve 1-fenil etanol oksidasyonu	Sıvı Faz	Ishida vd.[79]
Au/PMMA	4-Nitrofenol indirgenmesi	Sıvı Faz	Kuroda vd.[80]
Au/FePO ₄	CO oksidasyonu	Gaz Faz	Li vd.[81]
Au/Co ₃ O ₄	Olefinlerin hidroformillenmesi	Gaz Faz	Liu vd.[82]
Au/ Al ₂ O ₃	CO oksidasyonu	Gaz Faz	Moroz vd.[83]
Au/ZnO, Au/ZnO- Fe ₂ O ₃	CO oksidasyonu	Gaz Faz	Naknam vd.[84]
Au/CeO ₂ -SiO ₂	CO oksidasyonu	Gaz Faz	Quian vd.[85]
Au/SnO ₂	CO oksidasyonu		Wang vd.[86]
Au/ZnO	Metanol Sentezi	Gaz Faz	Strunk vd.[87]
Au/SiO ₂	Sikloheksan oksidasyonu	Gaz Faz	Xie vd.[88]
Au/IRA-400 Reçine	Stiren karbonat sentezi		Xiang vd.[89]
Au/ZrO ₂	Formaldehit oksidasyonu	Gaz Faz	Zhang vd.[90]
Au/Fe/TiO ₂	Toluen oksidasyonu	Gaz Faz	Albonetti vd.[91]

2.8.2 Paladyum Nanokatalizör Kullanılarak Yapılan Çalışmalar

Paladyum katalizör kullanılarak yapılan çalışmalar çizelge 2.13’de özetlenmiştir.

Schreier ve Reinhard’ın [92] 1995 yılında yaptığı çalışmada ticari Pd-Al₂O₃ ve Pd-C katalizör kullanılmış ve sıvı fazda bulunan Tetrakloroetilen (PCE), Trikloroetilen (TCE) ve vinil klorür deklorinasyonu yapılmıştır. Bu çalışmadan Pd ve H₂ varlığında su kirleticisi olan klorlu hidrokarbonların giderilebileceği kanısına varılmıştır. Oksijen, nitrit, nitrat, sülfat varlığında katalizörün etkilenmediği ancak reaksiyon hızının biraz düştüğü ancak bisülfitin katalizörü zehirlediği görülmüştür. Pd-C katalizörünün, Pd-Al₂O₃ dan daha aktif olması giderilmek istenen organik bileşiğin karbon yüzeyine Al₂O₃’e göre daha iyi adsorplanması sonucuna bağlanmıştır.

Schüth ve arkadaşları [93] Pd-Zeolit hazırlayıp bunu 1,2 diklorobenzenin deklorinasyonunda kullanmışlardır. Si/Al oranı farklı olan 0,74 nm gözenek çapına sahip zeolit Y ve 2,6 nm gözenek çaplı MCM-41 üzerine Pd emdirilmiştir. Zeolit destekli katalizörlerin zehirlenmeye karşı daha dayanıklı olduğu görülmüştür.

Yakovlev’in çalışmasında [94] klorobenzenin deklorinasyonu için Ni-C, Pd-C and Ni₉₈ Pd₂ -C katalizörleri kullanılmıştır. Klorobenzenin deklorinasyon mekanizması aydınlatılmaya çalışılmıştır.

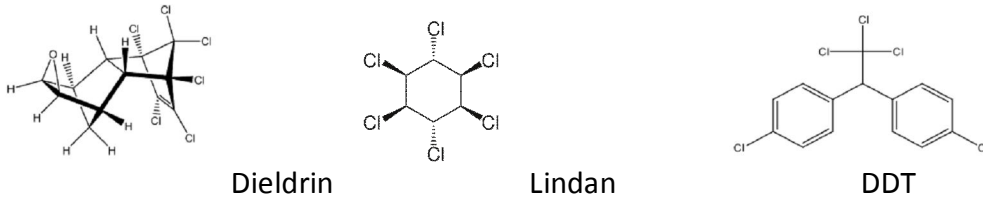
Liu ve arkadaşları [95] Pd/Fe katalizör kullanarak klorofenol deklorinasyonu yapmışlardır.

Pd’un katalitik özelliğinden yararlanılarak yapılan diğer bir çalışma da Gomez-Sainero ve arkadaşlarının [96] yapmış olduğu sıvı fazdaki karbon tetraklorürün deklorinasyonudur. Pd-C katalizör emdirme yöntemiyle hazırlanmış ve 250⁰C’de indirgenmiştir. 80, 100, 120 ve 140⁰C sıcaklıklarda çalışılarak deklorinasyon üzerine sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Düşük sıcaklıklarda reaksiyonun daha hızlı olduğu görülmüştür. Deklorinasyon sonucu oluşan ana ürün kloroformdur. Sonuçlar kloroformun reaktivitesinin karbon tetraklorüre göre çok daha düşük olduğunu göstermiştir. 1 saat sonunda karbontetraklorürün deklorinasyon reaksiyonunun hızı %26,6 iken kloroform deklorinasyonu ancak %0.5 olduğu görülmüştür.

Legawiec ve arkadaşları [97] Pd-Pt/ Al_2O_3 Dikloroflorometan(CFC12) deklorinasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Bimetalik sistemde katalitik aktivitenin oldukça yüksek olduğunu bulmuşlardır. Az miktarda Pt'nin Pd'a eklenmesi katalizör yüzeyinin karbon ile kaplanarak bloke olmasını engellemiştir. Bu da katalizörün daha aktif olmasını sağlamıştır.

Shekhar ve arkadaşları da [98] CFC deklorinasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Bunun için Pd/ Al_2O_3 , Pd /C katalizörlerini kullanmışlardır.

Zinovyev ve arkadaşları [99] 2004 yılında Hegzaklorohegzan (Lindan) deklorinasyonu için Lindanı 50°C 'de ve basınç altında 1,2,4-triklorobenzene dönüştürmüş ve Pd-C, Pt-C ve Raney-Ni katalizörlerini ve hidrojeni kullanarak benzene dönüştürmüşlerdir. 2005 yılında ise [100] şekil 2.14'de gösterilen DDT ve Dieldrin (1,2,3,4,10,10-hegzakloro-6,7-epoksi-1,4,4a,5,6,7,8,8aoktahidro-1,4-endo,egzo-5,8 dimethanonaftelen ve 1,1'-bis(4-klorofenil)-2,2,2-trikloreten) deklorinasyonu yapılmıştır.

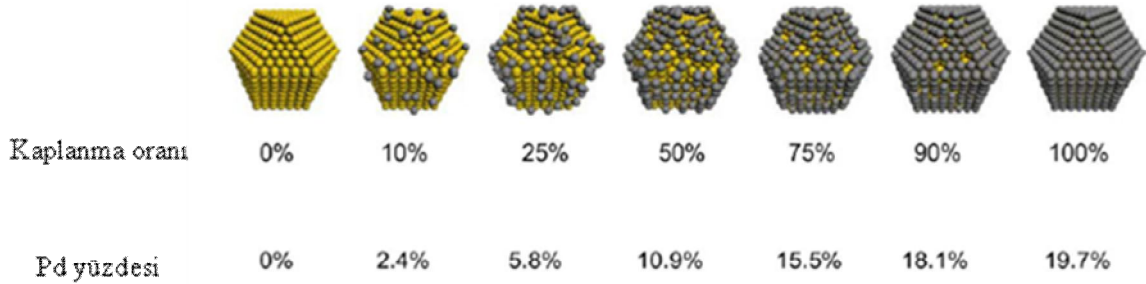


Şekil 2.14 Dieldrin, DD ve Lindanın molekül formülleri

Pd-C ve Rayney Ni katalizörleri ile deklorinasyon reaksiyonun başarılı olduğu, Pt-C kullanıldığında ise reaksiyonun oldukça yavaş olduğu görülmüştür.

Michael S.Wong grubundan Nutt ve arkadaşları 2005 [101] ve 2006 [38] yıllarında Pd-Au bimetalik nanokatalizör sentezlemiş, Trikloroetilenin deklorinasyonu için reaksiyon hızlarını incelemişlerdir. 4nm boyutunda Au sol hazırlanmış ve kontrollü olarak Pd ile kaplanarak TCE deklorinasyonu için reaksiyon hızları hesaplanmıştır. Şekil 2.15'de kaplanma oranları gösterilmektedir. Au üzerinde tek tabaka Pd kaplama olduğunda maksimum aktivite görülmüştür. Buradan Pd'un elektronik ve geometrik etkileşim

nedeniyle Au'nun katalitik aktivitesini arttırdığı ve birden fazla tabaka oluştuğunda Au ile Pd arasındaki etkileşim azaldığı için aktivitenin düştüğü sonucuna varılmıştır.



Şekil 2.15 Au'nun Pd ile kaplanması

Jujuri ve arkadaşları [102] klorobenzen, 1,2-diklorobenzen ve 1,3-diklorobenzen deklorinasyonunu Pd/SiO₂ ve Pd-Yb/SiO₂ katalizörlerini kullanarak gerçekleştirmişlerdir.

Kawabata ve arkadaşları [103] Pd/Al-MCM-41 katalizörünü hazırlayarak bunu aril klorür deklorinasyonunda kullanmışlardır. Yüzeydeki PdO parçacıklarının deklorinasyon reaksiyonunda aktif olan Pd parçacıklarına dönüştüğü düşünülmüştür. İyi dağılmış ve nano boyuttaki Pd parçacıklarının deklorinasyon reaksiyonunda oldukça aktif olduğu bulunmuştur.

Mackenzi ve arkadaşlarının [104] 2006 yılında yapmış olduğu çalışmada Pd / γ -Al₂O₃ kullanılarak halojenli hidrokarbonların deklorinasyonu yapılmıştır. Reaksiyon hızının kloroalkanlarda C-Cl bağ kuvvetine bağlı olduğu görülmüştür. Doymamış bileşiklerde ise C-X bağ kuvvetinin çok önemli olmadığı görülmüştür. Halojenli bileşiğin Pd yüzeyine adsorpsiyonunun da oldukça önemli olduğu anlaşılmıştır.

Zhu ve arkadaşları [105] 2006 yılında Pd-Fe/Kitosan sentezi yapmış ve 1,2,4-triklorobenzen deklorinasyonunda kullanmışlardır. Pd miktarının artmasıyla reaksiyon hızının da arttığı görülmüştür.

Choi ve arkadaşları [106] 2,4,6-triklorofenol deklorinasyonu için Pd/Fe katalizörünü kullanmışlardır.

Patel ve arkadaşları [107] Pd-Mg bimetalik sistem kullanarak Pentaklorofenol deklorinasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Katalizörün oldukça aktif olduğu görülmüştür.

Srebowata ve arkadaşları [108] 1,2-dikloroetanin deklorasyonu için Pd-Ni/Aktif Karbon katalizörünü hazırlamışlardır.

Cobo ve arkadaşları [109] Pd / γ -Al₂O₃ ile dioksin deklorasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyon sonunda Pd'un parçacık boyutunun kümelenme sonucu büyüdüğü görülmüştür.

Ding ve arkadaşları [110] klorobenzen deklorasyonu için Pd-Sr/Silika, Pd-Ba/Silika katalizörlerini hazırlamış ve kullanmışlardır.

Calvo ve arkadaşları [111] Pd/Aktif Karbon kullanarak 4 klorofenol deklorasyonunu gerçekleştirmişlerdir. 50°C de çalışılmış ve %99 dönüşüm sağlanmıştır.

He ve arkadaşları [112] Klorlu bifenillerin deklorasyonu için Pd/Fe katalizörünü kullanmışlardır.

Lin ve arkadaşları [113] Pd-Sn/Reçine katalizörünü hazırlayarak Trikloroetilenin deklorasyonunu gerçekleştirmişlerdir.

Lv ve arkadaşları [114] Polivinil klorür deklorasyonu için Pd/AC katalizörünü kullanmışlardır. Deklorasyon hızı %90'nın üzerinde bulunmuştur.

Meshesha ve arkadaşlarının [115] 2009 yılında yapmış olduğu çalışmada Pd/Mg(Al)O katalizörü kullanılarak 1,2,4-Triklorobenzen deklorasyonu yapılmıştır. Deklorasyon reaksiyonunda katalizörün aktivitesinin ve seçiciliğinin destek maddesindeki Mg/Al molar oranına bağlı olduğu görülmüştür.

Neri ve arkadaşları [116] Kamholenik aldehit hidrojenasyonu için Pd/MeO_x katalizörlerini hazırlayıp kullanmışlardır. Destek maddesi olarak SiO₂, TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, NiO, Co₃O₄ metal oksitlerini kullanmışlardır. SiO₂, TiO₂ kullanıldığında seçici katalizörler elde edilememiş ancak ZnO, Fe₂O₃, NiO, Co₃O₄ gibi indirgenabilir metal oksitler kullanıldığında seçicilik sağlanmıştır. Pd katalizörün katalitik davranışındaki değişiklik, yüzeydeki Pd atomlarının adsorplanan reaktanlarla etkileşimi sonucu elektronik yapısında bir değişim meydana gelmesiyle açıklanmıştır. Bu durumun destek maddesi ile Pd arasında yeni ara yüzeyler oluştuğunda ortaya çıktığı görülmüştür. Ayrıca geometrik etkinin de katalitik aktiviteyi etkilediği düşünülmüştür.

Rovik ve arkadaşları [117] Pd/MgAl₂O₄(Spinel) katalizörünü hazırlayarak etan dehidrojenasyonunu gerçekleştirmişlerdir.

Çizelge 2.13 Pd Katalizör kullanılarak yapılan çalışmalar

Katalizör	Reaksiyon	Faz	Referans
Pd /Al ₂ O ₃ Pd/Granüler Karbon	Tetrakloroetilenin(PCE), Trikloroetilen(TCE) ve Vinil klorür deklorasyonu	Sıvı Faz	Schreier ve Reinhard [92]
Pd-Zeolit	1,2- Diklorobenzen deklorasyonu	Sıvı Faz	Schüth vd. [93]
Pd/C ve Ni/ Pd /C	Klorobenzen deklorasyonu	Gaz Faz	Yakovlev vd. [94]
Pd/Fe	Klorofenol deklorasyonu		Liu vd.[95]
Pd-Karbon	Karbon tetraklorür indirgenmesi	Sıvı Faz	Gómez-Sainero vd.[96]
Pd-Pt/ Al ₂ O ₃	Dikloroflorometan(CFC12) deklorasyonu	Sıvı Faz	Legawiec vd.[97]
Pd/Al ₂ O ₃ , Pd /C	Diklorodiflorometan deklorasyonu	Sıvı Faz	Shekhar vd. [98]
Pd/C, Pt/C	Lindan deklorasyonu	Sıvı Faz	Zinovyev vd.[99]
Pd/C, Nikel	Dieldrin ve DDT deklorasyonu	Sıvı Faz	Zinovyev vd.[100]
Pd/Au, Pd/Al ₂ O ₃	TCE deklorasyonu	Sıvı Faz	Nutt vd.[101]
Pd-Yb/SiO ₂	Klorobenzen ve diklorobenzenin deklorasyonu	Gaz Faz	Jujuri vd.[102]
Pd/Al-MCM-41	Aril klorür deklorasyonu	Sıvı Faz	Kawabata vd.[103]
Pd /γ-Al ₂ O ₃	Halojen giderilmesi	Sıvı Faz	Mackenzie vd.[104]
Pd-Fe/Kitosan	1,2,4-Triklorobenzen deklorasyonu	Sıvı Faz	Zhu vd.[105]
Pd-Fe	2,4,6-Triklorofenol deklorasyonu	Sıvı Faz	Choi vd.[106]
Pd-Mg	Pentaklorofenol deklorasyonu	Sıvı Faz	Patel vd.[107]
Pd-Ni/ Aktif Karbon	1,2-dikloroetanin deklorasyonu	Gaz Faz	Srebowata vd.[108]
Pd /γ-Al ₂ O ₃	Dioksin deklorasyonu	Sıvı Faz	Cobo, vd.[109]
Pd-Sr/Silika, Pd- Ba/Silika	Klorobenzen deklorasyonu	Gaz Faz	Ding vd.[110]
Pd/Aktif Karbon	4 klorofenol deklorasyonu	Sıvı Faz	Calvo vd.[111]
Pd/Fe	Klorlu bifenillerin deklorasyonu		He vd.[112]

Çizelge 2.13 Pd Katalizör kullanılarak yapılan çalışmalar-devam

Katalizör	Reaksiyon	Faz	Referans
Pd-Sn/Reçine	Trikloroetilen deklorasyonu	Sıvı Faz	Lin vd.[113]
Pd/AC	Polivinil klorür deklorasyonu	Sıvı Faz	Lv, vd.[114]
Pd/Mg(Al)O	1,2,4-Triklorobenzen deklorasyonu	Gaz Faz	Meshesha vd.[115]
Pd/MeO _x	Kamholenik aldehit hidrojenasyonu	Gaz Faz	Neri vd.[116]
Pd/MgAl ₂ O ₄ (Spinel)	Etan dehidrojenasyonu	Gaz Faz	Rovik vd.[117]

2.8.3 Paladyum/Altın Nanokatalizör Kullanılarak Yapılan Çalışmalar

Paladyum/Altın nanokatalizör kullanılarak yapılan çalışmalar çizelge 2.14'de özetlenmiştir.

Perera ve Angelici [118] Pd-Au/SiO₂ katalizörünü sentezleyerek aren (toluen, benzen, anisol, etil benzen) hidrojenasyonunda kullanmışlardır. Pd-Au/SiO₂ katalizörüne ayrıca Rodyum kompleksleri bağlamışlardır. Bu katalizörün Toluen hidrojenasyonu için oldukça başarılı olduğu görülmüştür. Paladyum tarafından hidrojen adsorplanmakta ve SiO₂ üzerine geçmektedir ve buna bağlı olan Rh kompleksinin bu hidrojeni hidrojenasyon reaksiyonunda kullandığı anlaşılmıştır.

Bonarowska ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada [119] Pd-Au, Karbon üzerine desteklenmiştir ve diklorodiflorometan(CFC-12) deklorasyonu gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilmiş ve ürün olarak metan, diflorometan ve çok az miktarda klorodiflorometan elde edilmiştir. Bimetalik katalizör kullanıldığında verim %72'den %86'ya yükselmiştir. Yine aynı grup yaptığı diğer çalışmada [120] Pd-Au'yu silika üzerine kaplamış ve CFC-12 deklorasyonunda kullanmışlardır. Monometalik katalizör kullanıldığında reaksiyon hızı %40 larda iken, bimetalik katalizör kullanıldığında %95'e yükseldiği görülmüştür. 2002 de yaptıkları çalışmada [121] ise Pd-Au/Sibunit karbon katalizörü hazırlanmış ve CFC-12'nin deklorasyonunda kullanılmıştır.

Sarkany ve arkadaşları [122] 2002 yılında asetilen hidrojenasyonu için Pd-Au/SiO₂ kullanmışlardır. Pd ile Au'nun alaşım oluşturduğu görülmüştür. Alaşımda Au'nun süblimleşme ısısının düşük olması nedeniyle ve çok iyi dağılmış olduğu için kenarlara ve köşelere yerleştiği düşünülmüştür. Bu köşelerin Au tarafından kaplanması nedeniyle

koordinasyon kısımları maskelenmiş olacağı için Hidrojen disosiasyonunun hızlı bir şekilde gerçekleştiği bulunmuştur. 2008 yılında [123] ise Pd-Au/SiO₂ sentezi yaparak asetilen hidrojenasyonunda kullanmışlardır. Farklı miktarlarda Pd kullanarak incelemeler yapmış ve Pd'un tabaka kalınlığı arttıkça aktivitenin düştüğü görülmüştür.

Guczi ve arkadaşları [124] 4-7 nm boyutunda bimetalik AuPd parçacıklarını hazırlayıp TiO₂ üzerine adsorplamışlardır ve TEM, XRD, XAS yöntemlerini kullanarak katalizörlerin yapısını aydınlatmışlardır. XRD çalışmalarından bimetalik fazların olduğu ve XAS çalışmalarından Au ve Pd'un alaşım oluşturduğu bilgisine ulaşılmıştır. CO oksidasyonunda bimetalik katalizörlerin aktivitesinin monometalik katalizör aktivitesinin neredeyse iki katı olduğu görülmüştür.

Venezia ve arkadaşları [125] 2003 yılında Pd-Au/SiO₂ katalizörünü hazırlayarak tiyofen desülfürizasyonu için kullanmışlardır. 2004 yılında [126] ise Au-Pd/SiO₂- Al₂O₃ katalizörü ile aromatiklerin hidrojenasyonunu gerçekleştirmişlerdir.

Kapoor ve arkadaşları [127] Pd-Au bimetalik katalizörü CeO₂ destek maddesi üzerine tutturmuşlar ve 180 °C'de metanolün karbonmonoksit ve hidrojene ayrışması reaksiyonunda kullanmışlardır. Au üzerine Pd eklenmesiyle elektronik yapıda bir değişim olmamış bu durumda katalitik aktivitenin artması yüzey alanının artması ve yeni aktif kısımların oluşmasıyla açıklanmıştır.

Pawelec ve arkadaşları [128] 2004 yılında aromatiklerin hidrojenasyonu için Pd-Au/Al₂O₃ katalizörünü kullanmışlardır. Naftalen ve Toluenin eş zamanlı hidrojenasyonu gerçekleştirilmiştir. Pd –Au'nun birlikte olduğunda sülfür zehirlenmesine karşı dirençli olduğu görülmüştür. 2005 yılında [129] ise yine Pd-Au/Al₂O₃ katalizörü ile yaptıkları çalışmada geometrik etkiler nedeniyle bimetalik katalizörlerin daha aktif olduğunu açıklamışlardır.

Dimitratos ve arkadaşlarının [130] 2005 yılında gerçekleştirmiş olduğu çalışmada Au-Pd/Grafit katalizörü hazırlanarak gliserol oksidasyonunda kullanılmıştır. Bimetalik katalizörlerin monometalik katalizörlere göre daha aktif olduğu görülmüştür. Bu durum sinerjik etkileşim ile açıklanmıştır.

Edwards ve arkadaşları [131] Hidrojen peroksit sentezinde Pd-Au/TiO₂ katalizörünü kullanmışlardır. Pd/ TiO₂ , Au/ TiO₂ ve Pd-Au/TiO₂ katalizörleri kullanılmış, bimetalik katalizörün daha etkin olduğu sonucuna varılmıştır.

Han ve arkadaşları [132] Vinil asetat sentezi için Pd/SiO₂ ve Pd-Au/SiO₂ katalizörünü hazırlamışlardır. Burada Pd-Au'nun alaşım oluşturduğu ve yüzeyde Au'nun fazlaca miktarda bulunduğu saptanmıştır. Pd'un, Au ile alaşım oluşturduğunda aralarındaki etkileşimin yüzeyde, daha aktif olan PdAu₆, PdAu₅ türlerini oluşturduğu düşünülmüştür. Aktif Pd türlerinin de reaksiyon hızını arttırdığı sonucuna varılmıştır.

Ragan ve Banerjee [133] Pd-Au/Germanyum nanoküre hazırlayarak p-nitroanilin indirgenmesini gerçekleştirmişlerdir. Gözenekli Germanyum nanoküreler hazırlayarak bunun üzerine Pd-Au nanoparçacıklarını tutturmuşlardır. Germanyumun geniş yüzey alanı ve hacmi destek maddesi olarak seçilmesine neden olmuştur. Gözenekli yapıyla boyutu kontrol edilebilir nanoparçacıklar hazırlanmıştır. P-nitroanilin indirgenmesi reaksiyonunda hazırlanan katalizör kullanılmış ve oldukça yüksek aktivite elde edilmiştir.

Enache ve arkadaşlarının [134] 2007 yılında yaptığı çalışmada ise Pd ve Au emdirme yöntemiyle TiO₂ üzerine tutturulmuş ve ortamda oksijen varlığında benzil alkol oksidasyonunda kullanılmıştır. 160 °C'de çalışılmış ve % 2,5 Au-%2,5 Pd/TiO₂ oranları kullanıldığında yüksek aktivite görülmüştür.

Li ve arkadaşları [135] Au-Pd/Zeolit katalizörünü hazırlayarak hidrojen peroksit sentezinde kullanmışlardır. Bu katalizörde Au'nun parçacık boyutunun 5 nm civarında olduğu görülmüştür. Zeolit destekli katalizörde Au'nun zeolitin yüzeyini yeniden düzenlediği düşünülmüştür.

Conte ve arkadaşları [136] Asetilen deklorasyonu için Au-Pd/C katalizörünü kullanmışlardır. Aktivite ile standart elektrot potansiyelleri arasında doğru orantı olduğu görülmüştür. Asetilen deklorasyonu için Au'nun Au³⁺ formunda olması aktiviteyi arttırmıştır.

Menegazzo ve arkadaşları [137] 2008 yılında yaptıkları çalışmada Au-Pd/C katalizörünü hazırlayıp Benzaldehit hidrojenasyonunu gerçekleştirmiş, 2009 yılında [138] ise Hidrojen peroksit sentezi için Pd-Au/ZrO₂ katalizörünü kullanmışlardır.

Cardenas-Lizana ve arkadaşlarının [139] yapmış olduğu çalışmada Pd-Au/Al₂O₃ ve Au/Al₂O₃ katalizörü kullanılarak p-kloronitrobenzen hidrojenasyonu gerçekleştirilmiştir. Au'nun parçacık boyutunun küçülmesi ve ortamdaki klorür iyonlarının uzaklaştırılmasıyla reaksiyon hızının arttığı görülmüştür.

Park ve arkadaşları [140] Pd-Au/C katalizörünü hazırlayarak borhidritlerin oksidasyonunu gerçekleştirmişlerdir.

Villa ve arkadaşları [141] Alkol oksidasyonu için Pd-Au/AC katalizörünü kullanmışlardır.

Çizelge 2.14 Pd-Au kullanılarak yapılan çalışmalar

Katalizör	Reaksiyon	Faz	Referans
Pd-Au/SiO ₂	Aren hidrojenasyonu	Gaz Faz	Perera ve Angelici [118]
Pd-Au/C	CCl ₂ F ₂ (CFC-12)'nin deklorasyonu	Gaz Faz	Bonarowska vd.[119]
Pd-Au/SiO ₂	CCl ₂ F ₂ (CFC-12)'nin deklorasyonu	Gaz Faz	Bonarowska vd.[120]
Pd-Au/Sibunit karbon	CFC-12'nin deklorasyonu	Gaz Faz	Bonarowska vd.[121]
Pd-Au/SiO ₂	Asetilen hidrojenasyonu	Gaz Faz	Sarkany vd.[122]
Pd-Au/SiO ₂	Asetilen hidrojenasyonu	Gaz Faz	Sarkany vd.[123]
Pd-Au/TiO ₂	Karbonmonoksit yükseltgenmesi	Gaz Faz	Guczi vd.[124]
Pd-Au/SiO ₂	Tiyofen desülfürasyonu	Gaz Faz	Venezia vd.[125]
Pd-Au/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	Aromatik hidrojenasyonu	Gaz Faz	Venezia vd.[126]
Pd-Au/CeO ₂	Metanolün Ayrışması	Gaz Faz	Kapoor vd.[127]
Pd-Au/Al ₂ O ₃	Aromatiklerin hidrojenasyonu	Gaz Faz	Pawelec vd.[128]
Pd-Au/Al ₂ O ₃	Aromatiklerin hidrojenasyonu	Sıvı Faz	Pawelec vd.[129]
Au-Pd/Grafit	Gliserol oksidasyonu	Gaz Faz	Dimitratos vd.[130]
Pd-Au/TiO ₂	Hidrojen peroksit sentezi		Edwards vd.[131]
Pd-Au/SiO ₂	Vinil asetat sentezi		Han vd.[132]
Pd-Au/Germanyum nanoküre	p-nitroanilin indirgenmesi	Sıvı Faz	Regan ve Banerjee [133]

Çizelge 2.14 Pd-Au kullanılarak yapılan çalışmalar-devam

Katalizör	Reaksiyon	Faz	Referans
Pd-Au/TiO ₂	Benzil Alkol oksidasyonu	Gaz Faz	Enache vd.[134]
Au-Pd/Zeolit	Hidrojen peroksit sentezi		Li vd.[135]
Au-Pd/C	Asetilen deklorinasyon	Gaz Faz	Conte vd.[136]
Au-Pd/C	Benzaldehit hidrojenasyonu	Sıvı Faz	Menegazzo vd.[137]
Pd-Au/ZrO ₂	Hidrojen peroksit sentezi	Gaz Faz	Menegazzo, vd.[138]
Pd-Au/Al ₂ O ₃ -Au/Al ₂ O ₃	p-kloronitrobenzen hidrojenasyonu	Gaz Faz	Cardenas-Lizana vd.[139]
Pd-Au/C	Borhidritlerin oksidasyonu		Park vd.[140]
Pd-Au/AC	Alkol oksidasyonu	Gaz Faz	Villa vd.[141]

Lowry ve Reinhard [7] 1999 yılında sıvı fazda bulunan kloroformun deklorinasyonu için ticari olarak bulunan Pd/Al₂O₃ (Aldrich) katalizörünü kullanmışlardır. Bu reaksiyona ait reaksiyon hızını 0.014 L/g.dak olarak bulmuşlardır. Bu çalışmadan yola çıkılarak yapılan çalışmalar incelenmiş ve kloroform deklorinasyonunun pek çalışılmadığı çünkü reaktivitesinin kötü olduğu, deklorinasyon reaksiyonunun hızlarının çok düşük olduğu görülmüş ve kloroform deklorinasyonunu daha hızlı gerçekleştirebilecek bir katalizöre ihtiyaç duyulduğu görülmüştür. Bizim çalışmamızda bu reaksiyonun hızını arttırmak amacıyla çalışmalara başlanmıştır. Kloroformun deklorinasyon hızını arttırmak için Lowry ve Reinhard'ın çalışmasına paralel olarak ilk önce ticari katalizörler kullanılmıştır. %0.1Pd-Au-Al₂O₃ ve %1 Pd-Au-Al₂O₃ ticari katalizörleri kullanılarak kloroform deklorinasyonu yapılmış ve sonuçlardan uygun metal miktarı bulunmuştur. Pd'un %0.1 oranında bulunduğu katalizörle daha yüksek reaksiyon hızları elde edilmiştir. Bu durum Pd miktarı arttıkça Pd tabakalarının oluşumu ve Au ile etkileşiminin azalması nedeniyle aktivitesinin düşmesi şeklinde açıklanmıştır. İlk çalışmalarla metal miktarı belirlendikten sonra ticari Au-Al₂O₃, Au-ZnO ve Au-TiO₂ temin edilmiş ve bunlara emdirme yöntemiyle %0.1 Pd eklenmiş ve farklı destek maddelerinin reaksiyon hızına etkisi incelenmiştir. 3.aşamada ise ticari katalizörler çalışmalar yapılarak belirlenen metal miktarı ve uygun destek maddesi kullanılarak en iyi sonuçların alındığı Pd-Au-TiO₂ katalizörü laboratuvar koşullarında tortu çöktürme ve emdirme yöntemleri

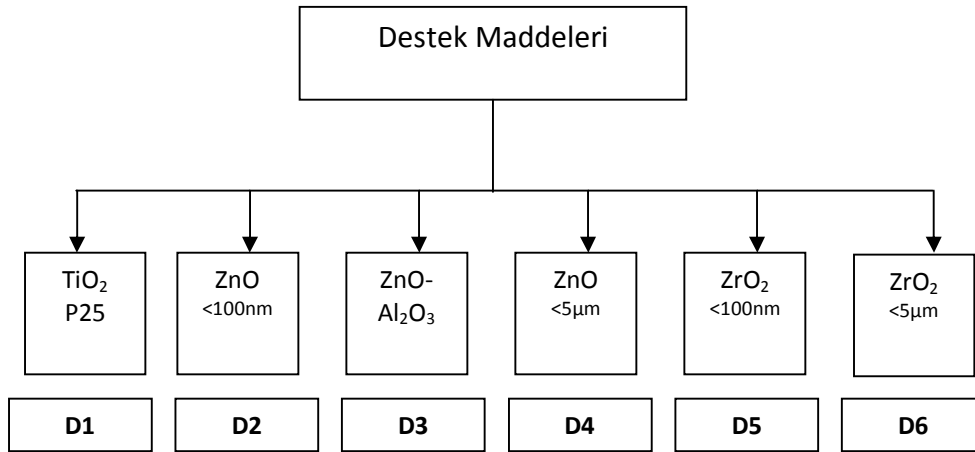
kullanılarak hazırlanmış ve kloroform deklorasyonu gerçekleştirilmiştir. Literatürde 0,014 L/g.dak olan kloroform deklorasyon reaksiyonunun hız sabiti bizim çalışmamızda 24,43 L/g.dak olarak hesaplanmıştır.

2.9 Çalışmaların Akım Şemaları

Bu tezde yapılan çalışmalar akım şemaları ile gösterilmiştir.

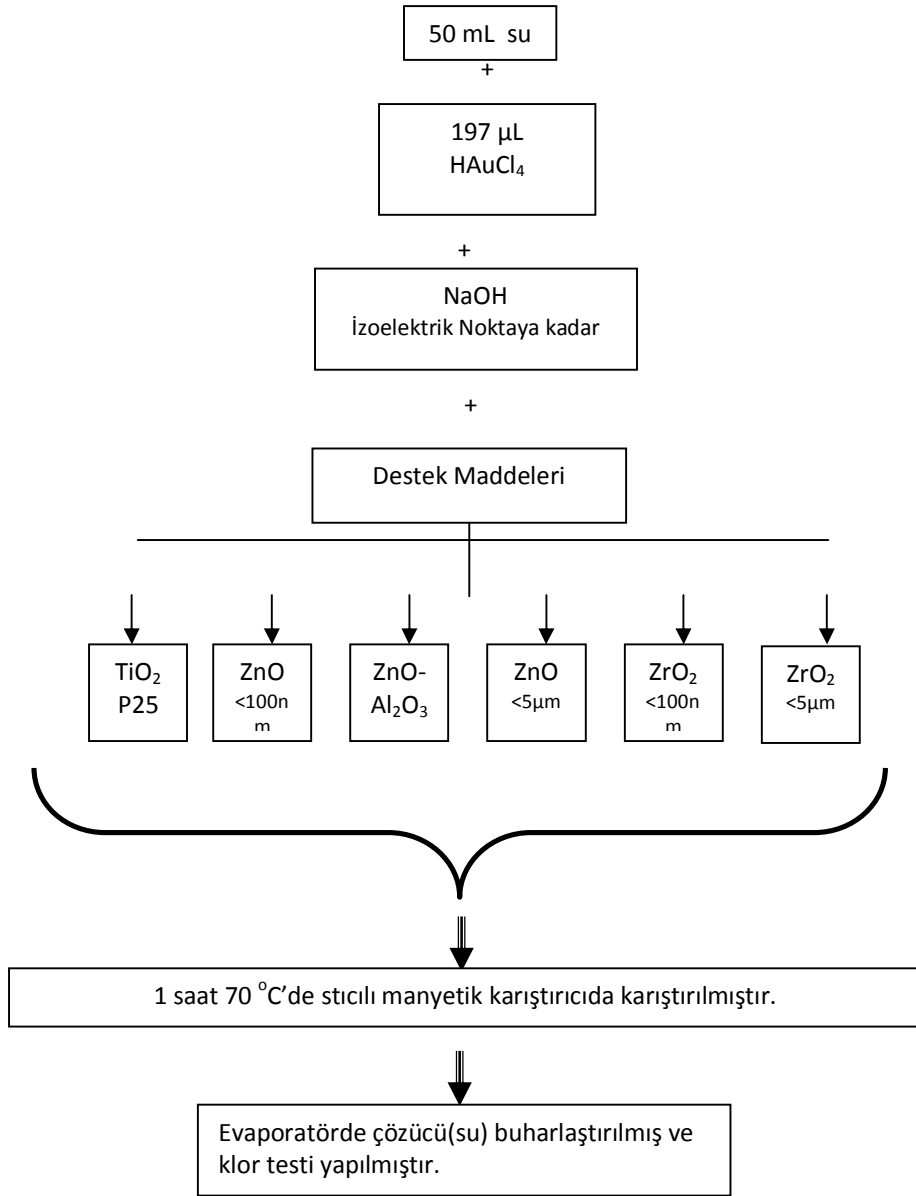
2.9.1 Kullanılan Destek Maddeleri

Katalizör desteği olarak kullanılan maddeler şekil 2.16’da gösterilmiştir. 5µm’den küçük ve 100 nm’den küçük olmak üzere 6 farklı destek maddesi kullanılmıştır. Bunlar D1’den başlayıp D6’ya kadar numaralandırılmıştır.



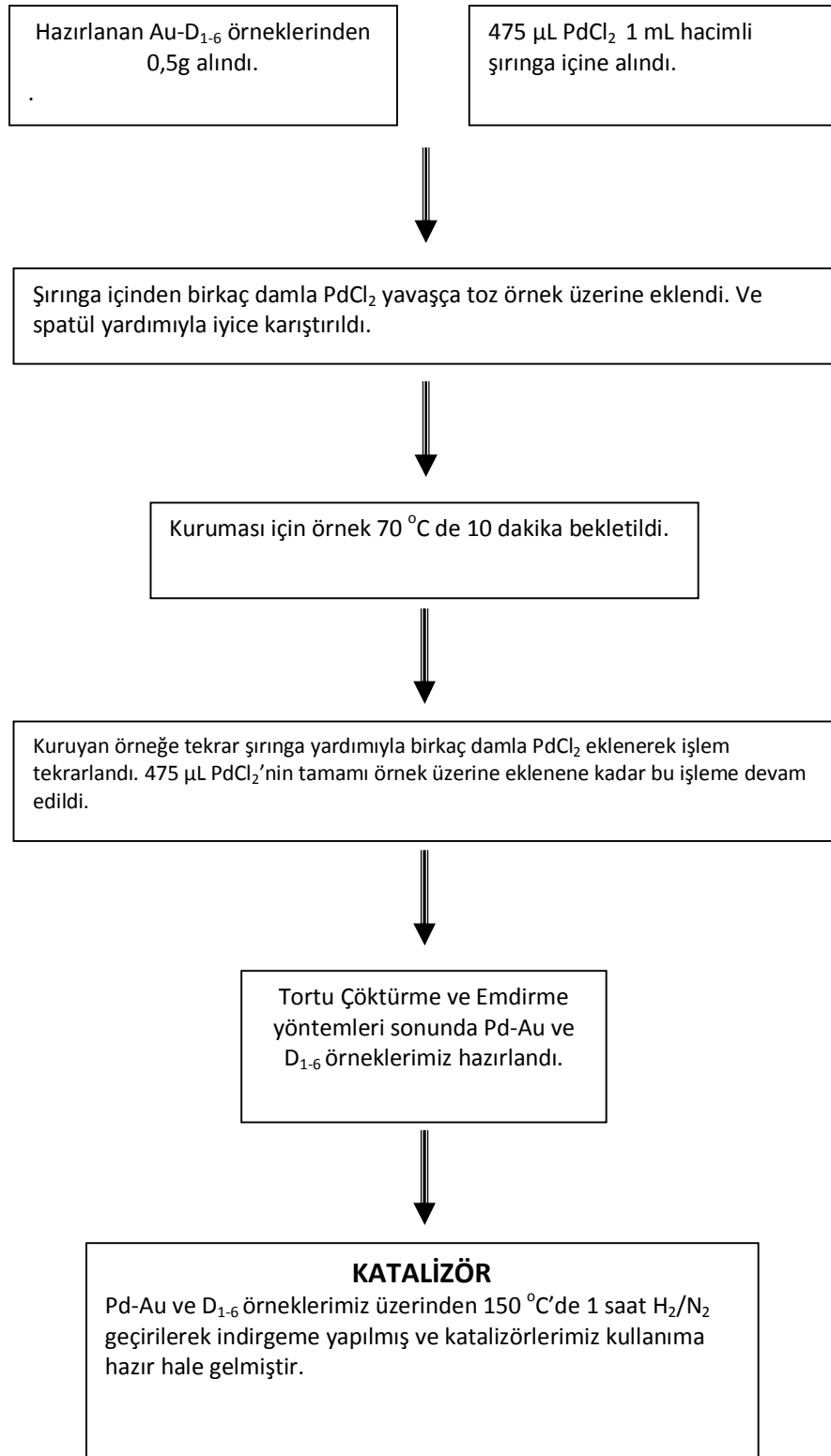
Şekil 2.16 Kullanılan Destek Maddeleri

2.9.2 Deposition-Precipitation Yöntemi İle Au- D1-6 Hazırlanması



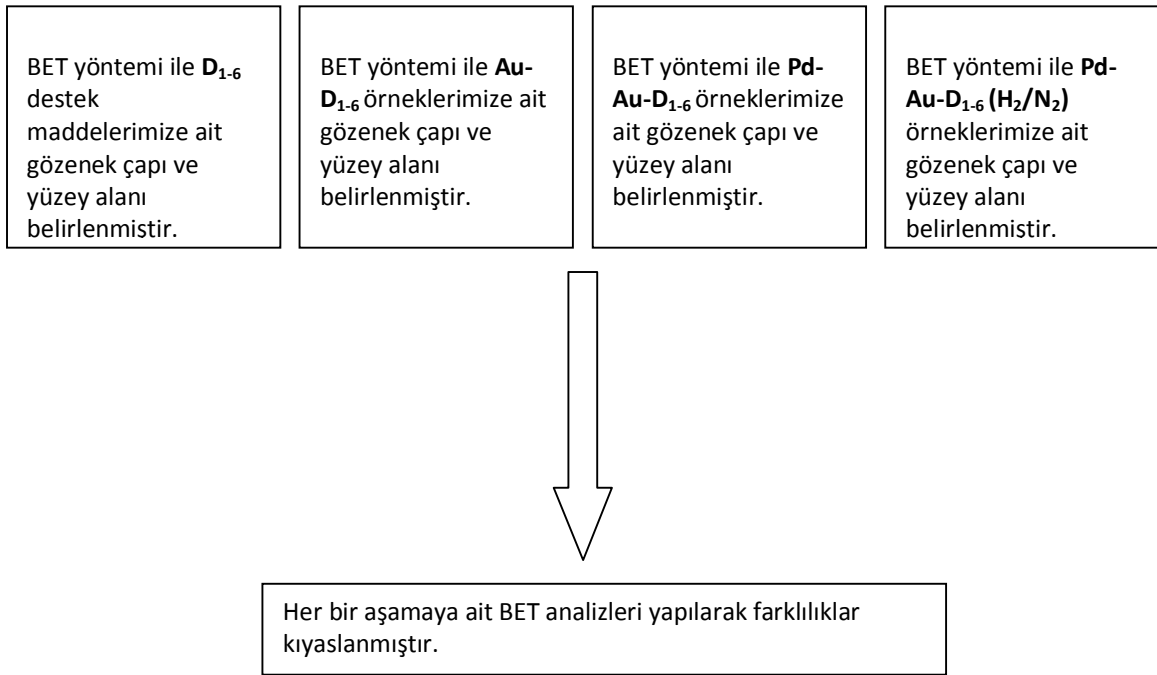
Şekil 2.17 Deposition-precipitation yöntemi ile Au- D₁₋₆ hazırlanması

2.9.3 Impregnation Yöntemiyle Pd-Au-D₁₋₆ Katalizörlerinin Hazırlanması



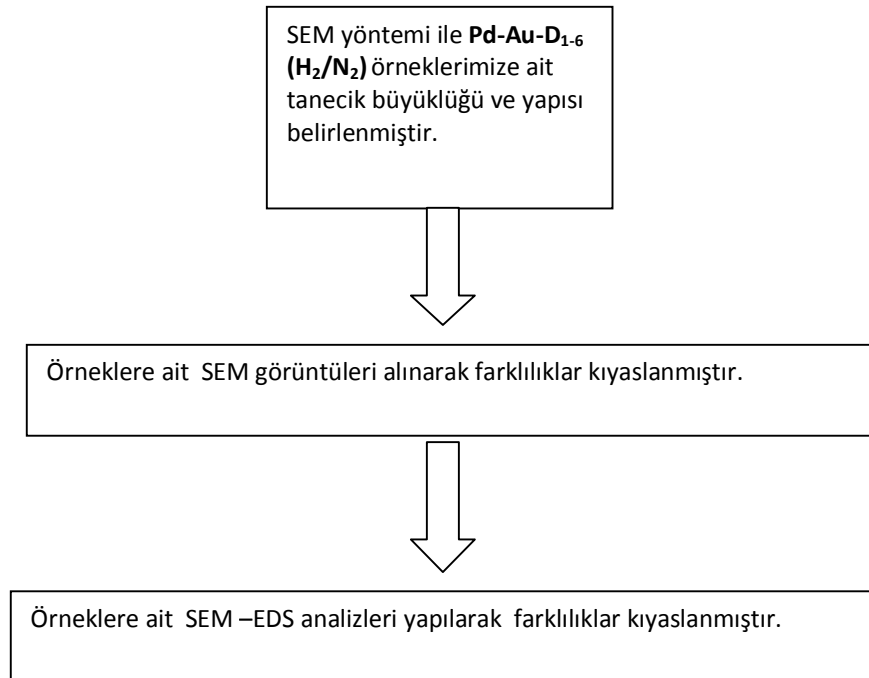
Şekil 2.18 Impregnation Yöntemiyle Pd-Au-D₁₋₆ Katalizörlerinin Hazırlanması

2.9.4 BET Analizleri



Şekil 2.19 BET Analizlerinin Şematik Gösterimi

2.9.5 SEM-EDS Analizleri



Şekil 2.20 SEM-EDS Analizlerinin Şematik Gösterimi

2.9.6 TEM, AAS Analizleri

TEM Analizleri

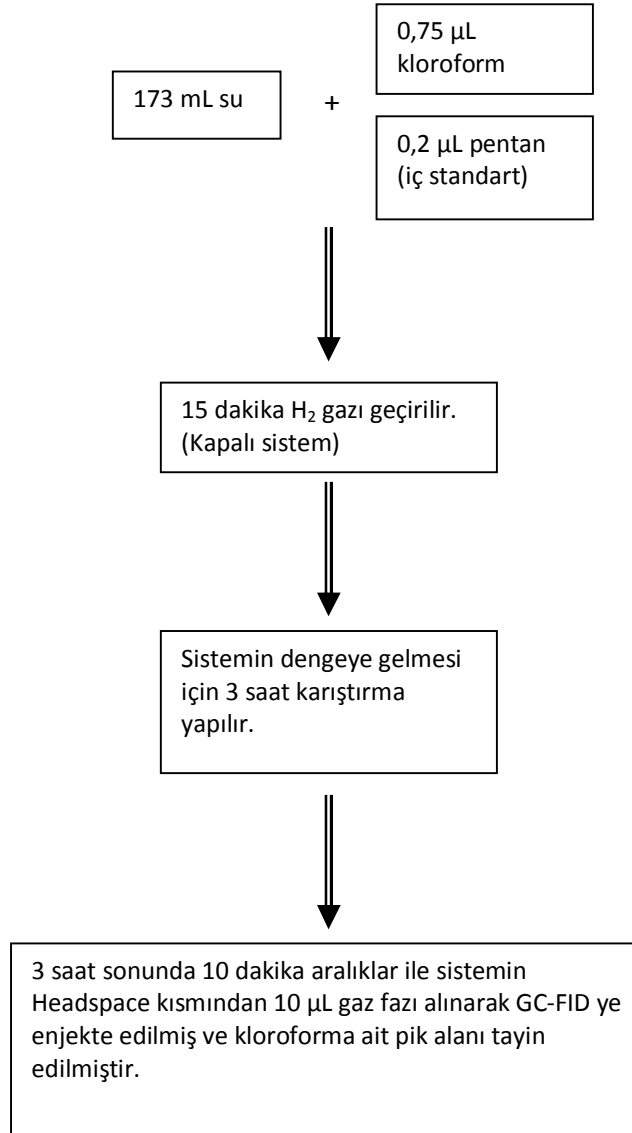
Pd-Au-TiO₂ (H₂/N₂) örneğimize ait TEM fotoğrafları çekilmiş ve tanecik büyüklükleri incelenmiştir.

AAS Analizleri

AAS tekniği ile **Pd-Au-D₁₋₆ (H₂/N₂)** örneklerimizin içindeki Au ve Pd miktarları belirlenmiştir.

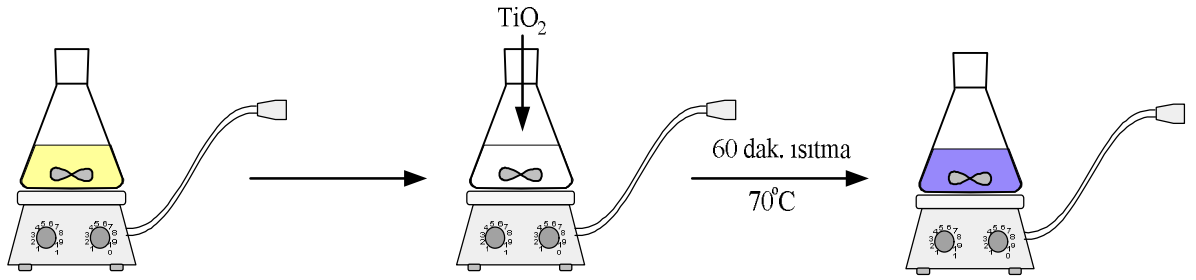
Şekil 2.21 TEM, AAS Analizlerinin Şematik Gösterimi

2.9.7 Hazırlanan ve Karakterize Edilen Katalizörlerle Yapılan Analitik Uygulama

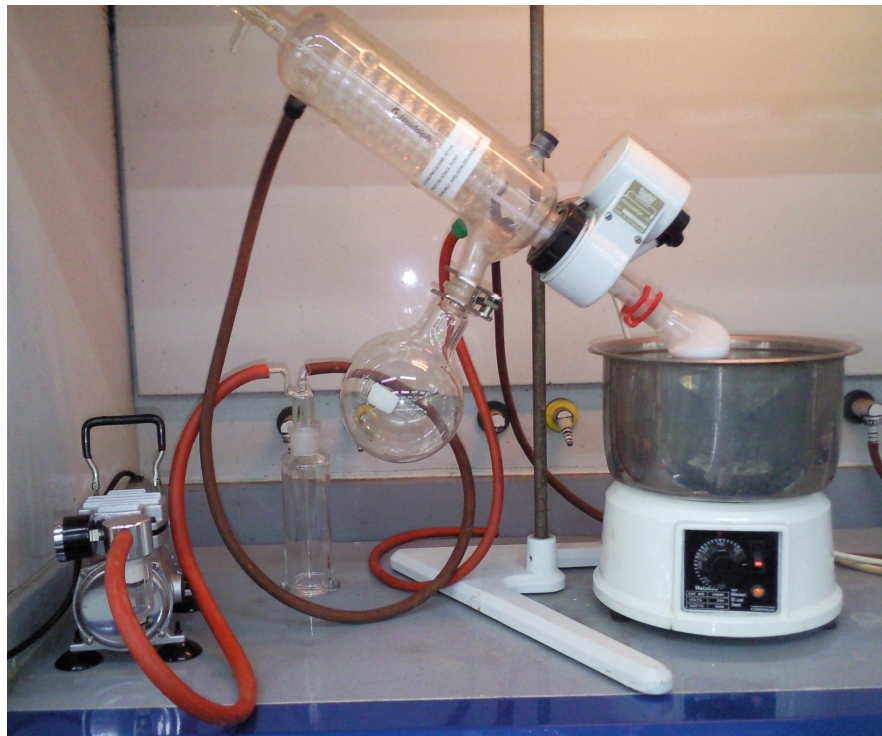


Şekil 2.22 Yapılan Analitik Uygulamanın Şematik Gösterimi

2.9.8 Deposition-Precipitation Yöntemi



Şekil 2.23 Deposition-Precipitation tekniği ile Au-D₁₋₆ maddelerinin hazırlanması



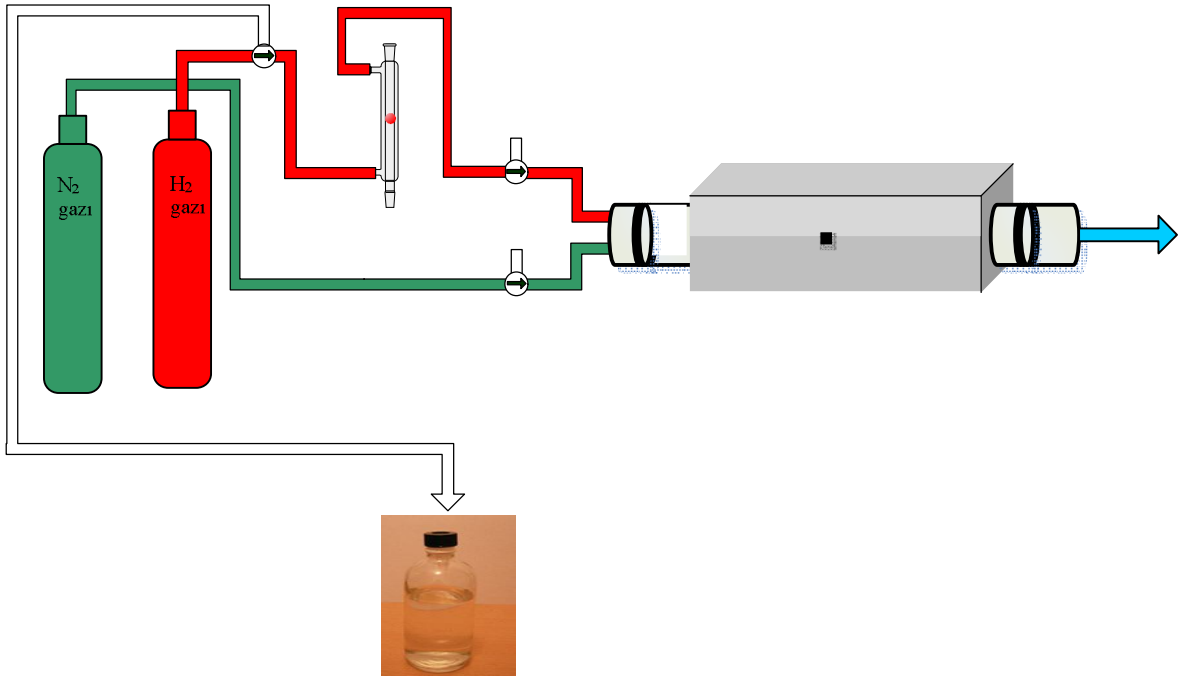
Şekil 2.24 Hazırlanan örneğin çözücüsünün evaporatör ile uzaklaştırılması

2.9.9 Impregnation Tekniğinin Uygulanması



Şekil 2.25 Impregnation tekniğinin uygulanması

2.9.10 Örneklerden H₂/N₂ Geçirilme Aşaması



Şekil 2.26 Çalışma Düzeneği(Örneklerden H₂/N₂ geçirilme aşaması)

BÖLÜM 3

DENEL BÖLÜM

3.1 Çalışmada kullanılan aletler ve malzemeler

3.1.1 Terazı

Ölçümler sırasında çözelti hazırlama işlemleri için Mettler AE200 marka analitik terazi kullanılmıştır. Ölçümler $0,0000g \pm 0,0001$ hassasiyetinde gerçekleştirilmiştir.

3.1.2 Saf su aleti

Analizlerde kullanılan destile su Elix marka bidistile su cihazı ile elde edilmiştir

3.1.3 Mikropipet

Çalışmada Isotherm marka 1-10 µL, 10-100 µL ve 100-1000 µL aralığındaki otomatik pipetler kullanılmıştır.

3.1.4 Şırıngalar

Örnek almak için Hamilton 1-10 µL hacimli analitik şırınga, GC-MS'e enjeksiyon için Hamilton 250 µL basınç kontrollü, kilitli analitik şırınga kullanılmıştır.

3.1.5 Etüv

Örnek hazırlandıktan sonra ve impregnation ile Pd eklendikten sonra her aşamada nemi uzaklaştırmak için Heraeus marka etüv kullanılmıştır.

3.1.6 Isıtıcılı manyetik karıştırıcı

Hazırlama aşamasında Biosan marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

3.1.7 Scanning Elektron Mikroskop (SEM)

SEM ölçümleri TÜBİTAK MAM laboratuvarlarında yaptırılmıştır.

3.1.8 Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS)

Agilent Technologies, 6890 Network GC-sistem ile bağlantılı, FID detektör ile çalışan GC kullanılmıştır. Deneysel ve aletsel koşullar çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 GC’de çalışma koşulları

Cihaz

Kromatografik sistem : Agilent 6890 GC

Onlet : Split/splitless

Detektör : FID

Kolon : 60/80 Carbopack B/1% SP-1000 (Supelco)

Kullanılan Program

Enjeksiyon miktarı : 10µL

Enjeksiyon modu : Splitless, purge zamanı: 1 dakika, purge akış: 50 ml/dakika

Taşıyıcı Gaz : Helyum

Fırın Sıcaklığı : 50 °C,1 dakika, 10 °C/dakika-250 °C/ 4 dakika

3.1.9 Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi

Analitik absorpsiyon spektrofotometri ölçümleri Analytic Jena-Nova 300 model alevli atomik absorpsiyon (hava-asetilen) cihazı kullanılarak yapılmıştır. AAS ile örneklerdeki Pd ve Au miktarları belirlenmiştir.

3.1.10 Yüzey analiz cihazı (BET)

Örneklerin çok noktalı yüzey analizleri Rice Üniversitesi Laboratuvarında yaptırılmıştır. Kullanılan cihaz Quantachrome Corporation, Autosorb-1-C/MS markadır. Outgaz sıcaklığı 140 °C, outgaz zamanı 1,5 saat, bath sıcaklığı 77,35 °C olarak verilmiştir. Azotun molekül ağırlığı 28,0134 g/mol olarak alınmıştır.

3.1.11 Nanokatalizör hazırlanmasında kullanılan destek maddeleri

- Altın(III) klorür, Sigma Aldrich($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, MA: 393,83)
- Paladyum (II) klorür ,Sigma Aldrich(PdCl_2 , MA:177,33)
- Sodyum hidroksit, Merck (NaOH , MA: 40)
- HCl, Merck(HCl , MA:37,5)
- Gümüş klorür, Merck(AgCl , MA: 143,137)
- Kloroform, Riedel de Haen (CHCl_3 , %99-%99,4 MA: 119,38)
- Pentan, Merck (C_5H_{12} , MA: 72,15)
- Titanyum dioksit (Degussa P25) (Ortalama partikül boyutu: 21 nm) (Yüzey alanı: $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$), Degussa (TiO_2 , MA:79,867)
- Çinko oksit<100nm (Ortalama partikül boyutu <100 nm) (Yüzey alanı: $15\text{-}25 \text{ m}^2/\text{g}$) ,Sigma Aldrich (ZnO , MA: 81,39)
- Çinko oksit -alüminyum oksit (Ortalama partikül boyutu <50 nm) (Yüzey alanı: $10.8 \text{ m}^2/\text{g}$) , Sigma Aldrich ($\text{ZnO-}\%6\text{Al}_2\text{O}_3$)
- Çinko oksit (Ortalama partikül boyutu <5 μm), Sigma Aldrich (ZnO , MA:81,39)
- Zirkonyum oksit < 100 nm (Ortalama partikül boyutu <100 nm) (Yüzey alanı: $\geq 25 \text{ m}^2/\text{g}$),Sigma Aldrich (ZrO_2 , MA:123,22)
- Zirkonyum oksit < 5 μm (Ortalama partikül boyutu <5 μm), Sigma Aldrich (ZrO_2 , MA:123,22)
- Paladyum –alumina, Sigma Aldrich($\text{Pd-Al}_2\text{O}_3$)

Deneylerde kullanılan cam malzemeler saf su ile temizlenip aseton ile çalkalanarak kurutulduktan sonra kullanılmıştır.

Bütün çalışmalarda bidistile su kullanılmıştır.

3.2 Katalizörlerin hazırlanması ve karakterizasyonu (yapısının aydınlatılması)

Yapılan çalışmada kullanılan hazırlama yöntemi Şekil 2.17 ve 2.18’de çizilen akım şemalarında gösterilmiştir.

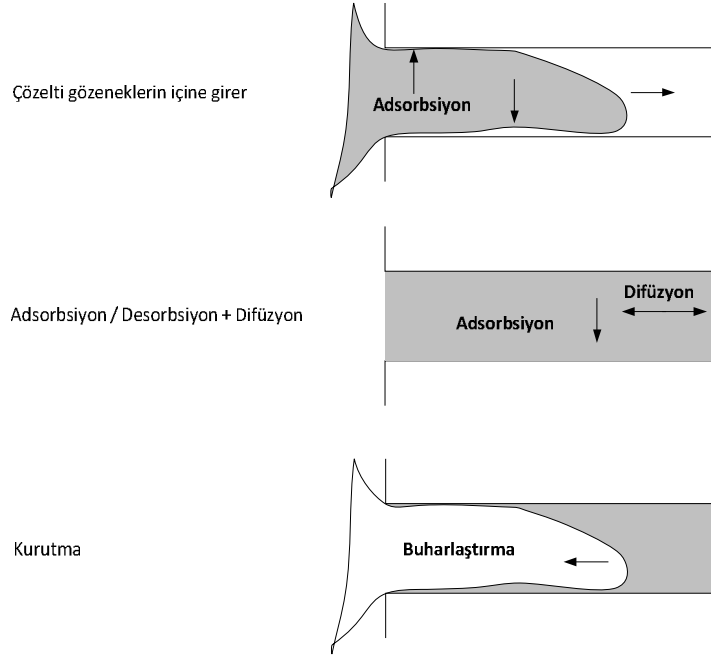
Katalizör hazırlanması Deposition-precipitation ve impregnation teknikleri olmak üzere iki aşamadan oluşmaktadır. Bu yöntemler aşağıda açıklanmıştır.

3.2.1 Deposition-Precipitation Yöntemi

Birinci aşamada şekil 2.17’de gösterildiği gibi Tortu Çöktürme Yöntemi kullanılarak destek maddeleri üzerine Au bağlanmıştır. Bunun için 50 ml saf su üzerine 197 µl $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ eklenmiştir. 0,1 N NaOH ile çözeltinin pH’ı kullanılan destek maddesinin izoelektrik noktasının üzerinde olacak şekilde ayarlanmıştır. Bu karışımın üzerine 1g destek maddesi eklenerek 1 saat 70°C ’de karıştırılmıştır. Sürenin sonunda hazırlanan maddenin çözücüsü evaporatörde buharlaştırılmıştır. Örnek içindeki klor aglomerasyona (yığılma) neden olmakta ve tanecik boyutunu arttırmaktadır. Bu nedenle örnek içindeki kloru uzaklaştırmak için madde saf su ile yıkanmıştır. Klor tespiti için yıkama sonrasında buharlaştırılan çözelti içine AgNO_3 damlatılarak klor testi yapılmış ve eğer örnekte klor kaldıysa AgCl çözeltide bulanıklık oluşturmuştur. Bu durumda yıkama işlemine devam edilmiştir. Klordan arındırılmış madde etüvde 70°C de 12 saat kurutulmuştur. Kullanılan deney düzenekleri şekil 2.23 ve 2.24’de ve 2.25’de gösterilmiştir.

3.2.2 İmpregnationYöntemi

Impregnation yöntemi şematik olarak şekil 3.1’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1 Impregnation Tekniğinin şematik gösterim

İkinci aşamada Emdirme Yöntemi kullanılarak birinci aşamada elde edilen Au-Destek maddesi üzerine Pd eklenmiştir. Bunun için 0,5 g örnek üzerine, 475 µl PdCl₂ 1 ml'lik şırınga yardımıyla damla damla eklenmiştir. Bir miktar PdCl₂ eklendikten sonra spatül ile iyice karıştırılmış ve 70 °C'lik etüv içine konularak çözücüsünün buharlaşması için 10 dak. beklenmiştir. Daha sonra şırınga içindeki gerekli miktarın tamamı eklenene kadar bu işlem tekrarlanmıştır. Deney düzeneği şekil 2.25'de gösterilmiştir.

Bu çalışmada şekil 2.16'da gösterilen TiO₂ (Degussa P25), ZnO<100nm, ZnO-%6Al₂O₃, ZnO < 5 µm, ZrO₂ < 100 nm, ZrO₂ < 5 µm, Pd-Al₂O₃ destek maddeleri kullanılarak yukarıda açıklanan tortu çöktürme yöntemi ile Au ve emdirme yöntemiyle de Pd eklenerek 6 farklı katalizör hazırlanmıştır. Katalizörlerin hazırlanmasında aynı yöntem kullanılmıştır. Ancak destek maddelerinin izoelektrik noktaları çizelge 3.2'de gösterildiği gibi birbirinden farklıdır (Garcia,T., vd.[142]). Bu nedenle farklı pH değerlerinde çalışılmıştır. Her bir katalizörün hazırlanışı ayrıntılı olarak aşağıda açıklanmıştır.

Deposition-Precipitation tekniği ile destek maddeleri üzerine Au bağlandıktan sonra impregnation yöntemiyle Pd bağlanmış ve en son aşamada tüp fırın içinde 150°C'de

örnekler üzerinden H_2/N_2 geçirilmiştir. Kullanılan deney düzeneği şekil 2.26'da gösterilmiştir.

Ayrıca $SiO_2-Al_2O_3$ ve CeO_2 destek maddeleri kullanılarak Pd-Au- $SiO_2-Al_2O_3$ ve Pd-Au- CeO_2 katalizörlerinin hazırlanması ve katalitik testte kullanılması konusunda ön çalışmalar da yapılmıştır.

Çizelge 3.2 Katalizör destek maddelerinin izoelektrik noktaları

Katalizör desteği	İzoelektrik Nokta pH'ı
TiO_2	6,0-6,4
Al_2O_3	7,0-9,0
CeO_2	6,5-7,0
ZnO	8,7-9,7
ZrO_2	4,0-8,0

3.2.3 Pd-Au- TiO_2 (p-25) örneğinin hazırlanması ve karakterizasyonu

Ortalama partikül boyutu 21 nm ve yüzey alanı 50 ± 15 m²/g olan Degussa P-25 TiO_2 destek maddesi üzerine yukarıda açıklandığı gibi deposition precipitation yöntemi ile Au tutturulmuştur. Bunun için 50 ml saf su üzerine 197 µl $HAuCl_4.3H_2O$ eklenmiştir. 0,1 N NaOH ile çözeltinin pH'ı TiO_2 'nin izoelektrik noktası olan pH 7'nin üzerinde olacak şekilde pH=9'a ayarlanmıştır. Bundan sonraki katalizör örneklerinin hazırlanmasında da aşağıdaki işlemler aynen tekrarlanmıştır.

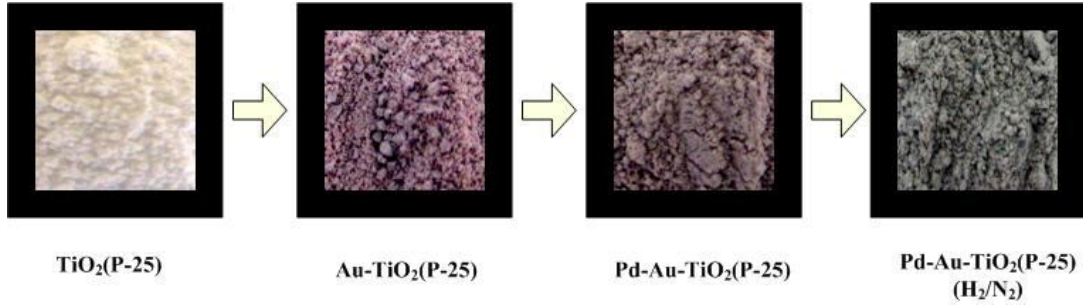
Bu karışımın üzerine 1g destek maddesi eklenerek 1 saat 70 °C'de karıştırılmış ve sürenin sonunda hazırlanan maddenin çözücüsü evaporatörde buharlaştırılmıştır. Madde saf su ile yıkanarak klordan arındırıldıktan sonra etüvde 70 °C de 12 saat kurutulmuştur.

Daha sonra bunun üzerine impregnation yöntemi ile Pd tutturulmuştur. Bunun için 0,5 g örnek üzerine, 475 µl $PdCl_2$ 1 ml'lik şırınga yardımıyla damla damla eklenmiştir. Bir miktar $PdCl_2$ eklendikten sonra spatül ile iyice karıştırılmış ve 70 °C'lik etüv içine konularak çözücüsünün buharlaşması için 10 dak. beklenmiştir. Daha sonra şırınga içindeki gerekli miktarın tamamı eklenene kadar bu işlem tekrarlanmıştır.

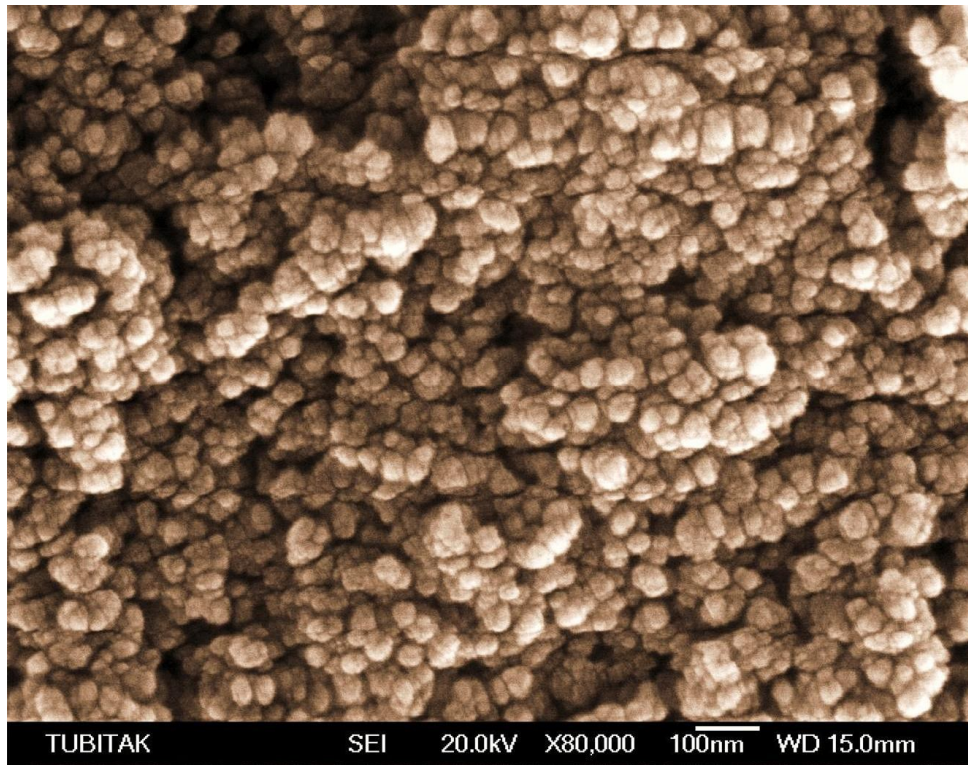
Hazırlanan örnek üzerinden 150 °C'de tüp fırın içinde 1 saat H_2/N_2 geçirilmiştir.

Reaksiyonlar 3 kez tekrarlanmış ve örnekler birleştirilmiştir.

Bütün aşamalarda örnek fotoğrafları şekil 3.2’de görüldüğü gibidir.

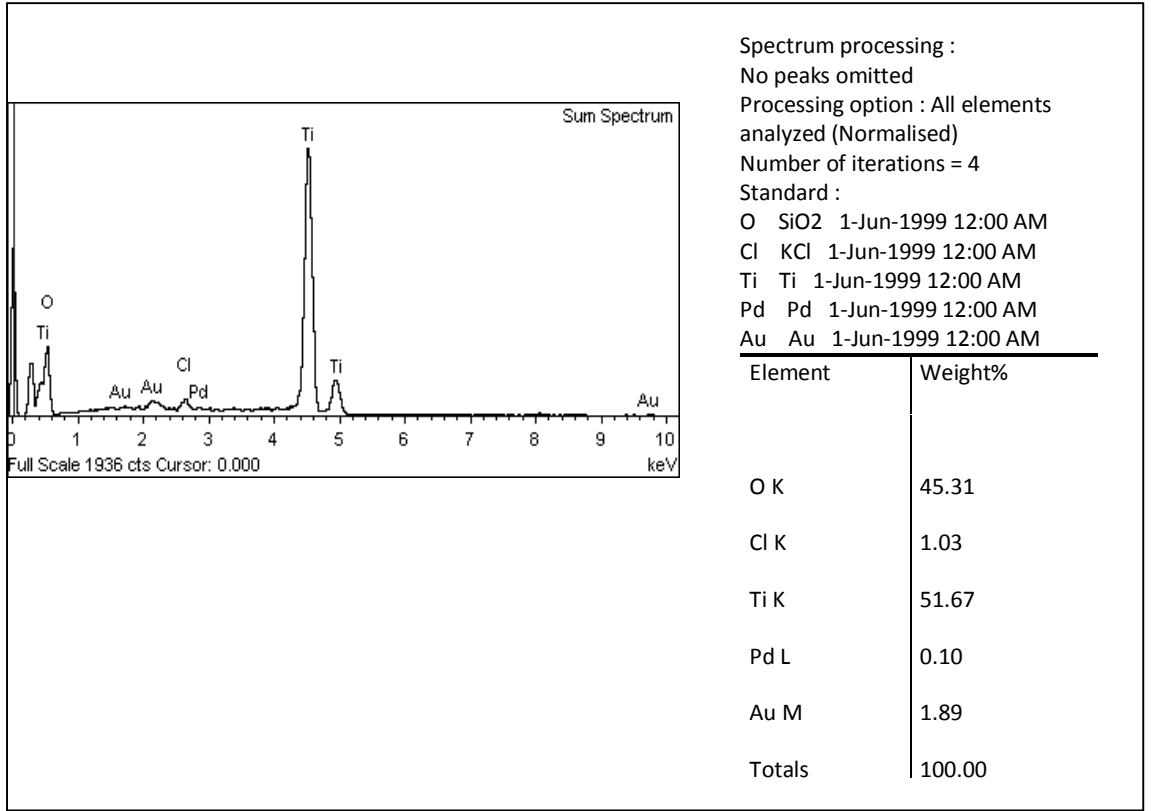


Şekil 3.2 $\text{TiO}_2(\text{P-25})$ destek maddesi ile hazırlanan katalizörün her aşamadaki fotoğrafı
Hazırlanan ürünün karakterizasyonu için $\text{Pd-Au-TiO}_2 (\text{P-25}) (\text{H}_2/\text{N}_2)$ örneğine ait çekilen SEM fotoğrafları şekil 3.3’ de gösterilmiştir..



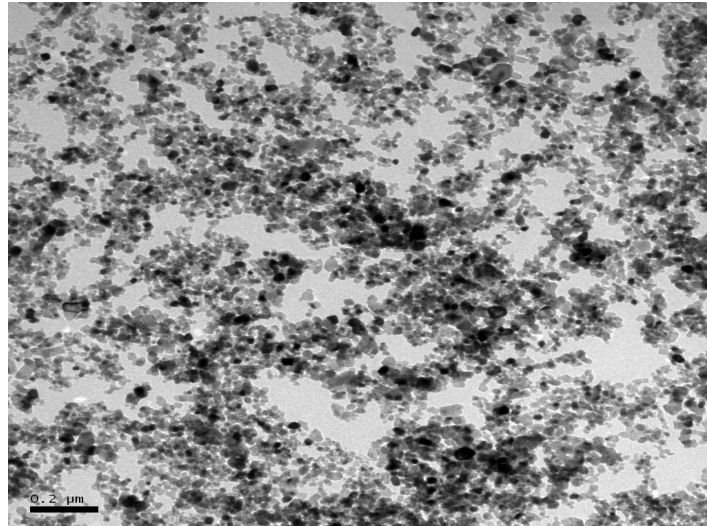
Şekil 3.3 $\text{Pd-Au-TiO}_2 (\text{P-25})$ örneğine ait SEM fotoğrafı

Şekil 3.4’de ise yapılan SEM-EDS analizlerinin sonuçları görülmektedir.

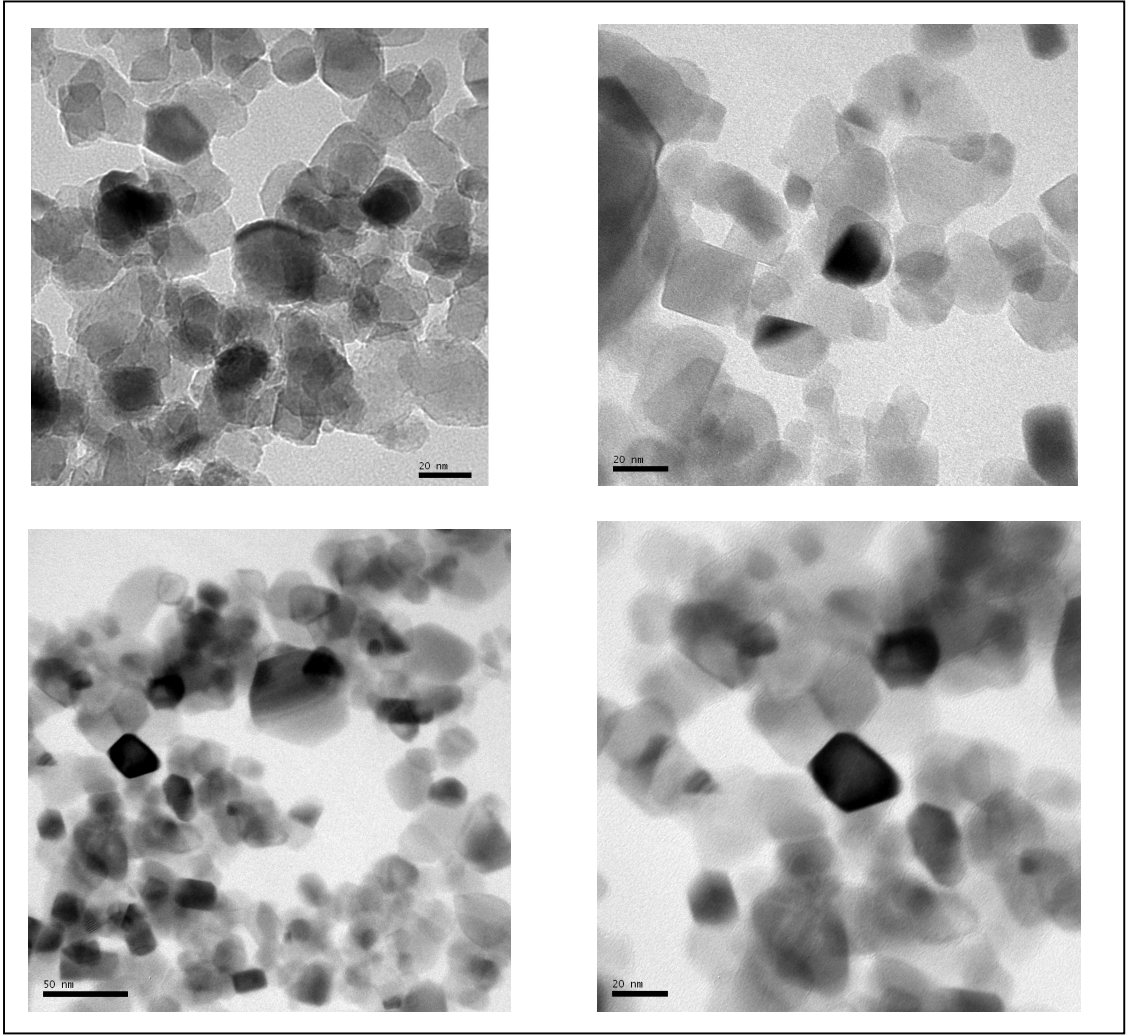


Şekil 3.4 Pd-Au-TiO₂ (P-25) örneğine ait SEM-EDS analizi

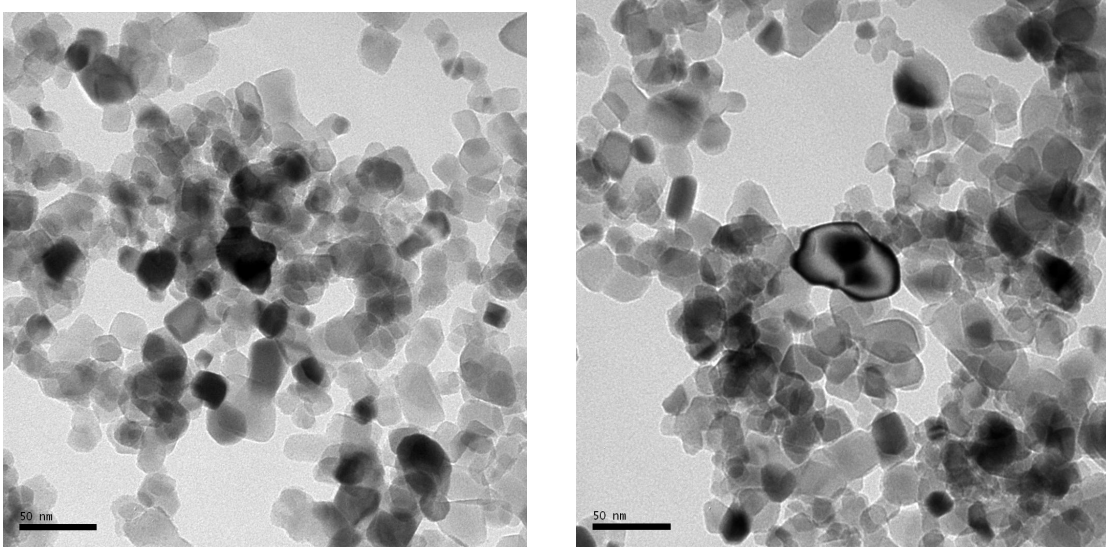
Ayrıca örneğe ait alınan TEM görüntüleri şekil 3.5, 3.6, 3.7, 3.8 ve 3.9’da gösterilmiştir.



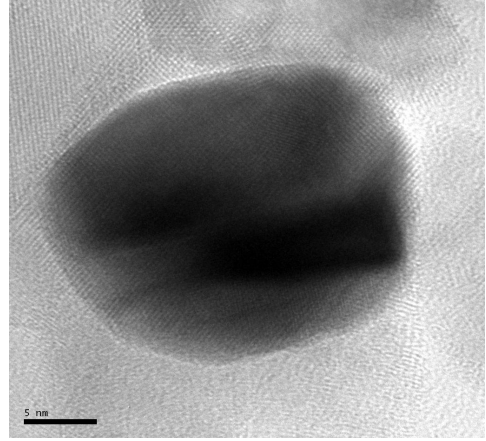
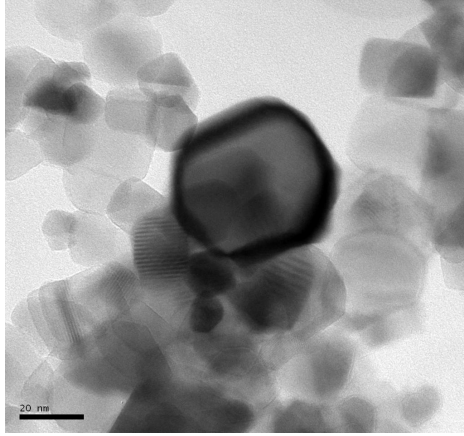
Şekil 3.5 Pd Au-TiO₂ (P-25)örneğine ait TEM fotoğrafı



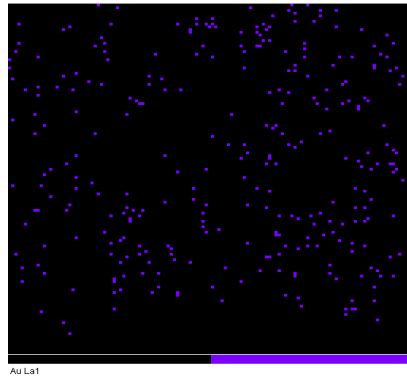
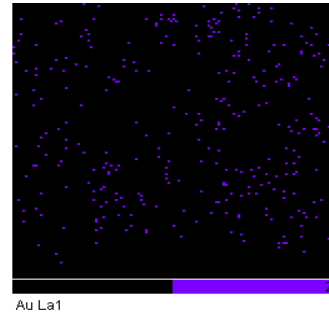
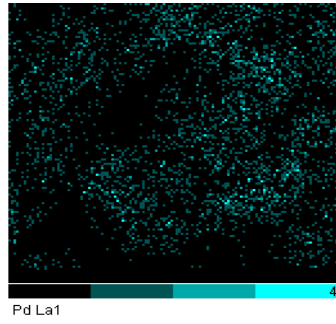
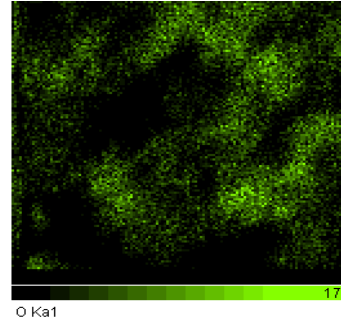
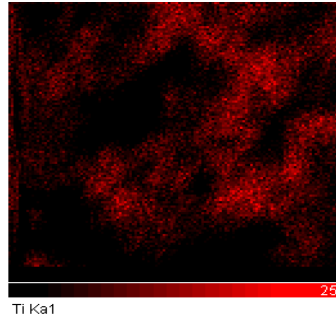
Şekil 3.6 Pd Au-TiO₂ (P-25)örneğine ait TEM fotoğrafları



Şekil 3.7 Pd Au-TiO₂ (P-25)örneğine ait TEM fotoğrafları



Şekil 3.8 Pd Au-TiO₂ (P-25)örneğine ait TEM fotoğrafları



Şekil 3.9 Pd Au-TiO₂ (P-25)örneğine ait TEM –Haritalama

Her aşamada $\text{TiO}_2(\text{P-25})$, $\text{Au-TiO}_2(\text{P-25})$ ve $\text{Pd-Au-TiO}_2(\text{P-25})$ (H_2/N_2) örneklerinin BET ile ölçüm alınarak yüzey alanları ve gözenek hacimleri belirlenerek sonuçlar çizelge 3.3’ de verilmiştir. AAS ile Pd-Au-TiO_2 (P-25) örneği içindeki Pd ve Au miktarları belirlenmiştir. Bunun için örnek HF içinde ısıtılarak çözüldükten sonra AAS’de ölçüm alınmıştır. Sonuçlar çizelge 3.4’de verilmiştir.

Çizelge 3.3 $\text{TiO}_2(\text{P-25})$ örneğine ait hazırlama aşamalarındaki BET yüzey analizi

Örnek	BET Yüzey alanı(m^2/g)	Gözenek Hacmi(cm^3/g)
TiO_2	60	0,28
Au/TiO_2	54	0,32
Pd - Au/TiO_2	52	0,31

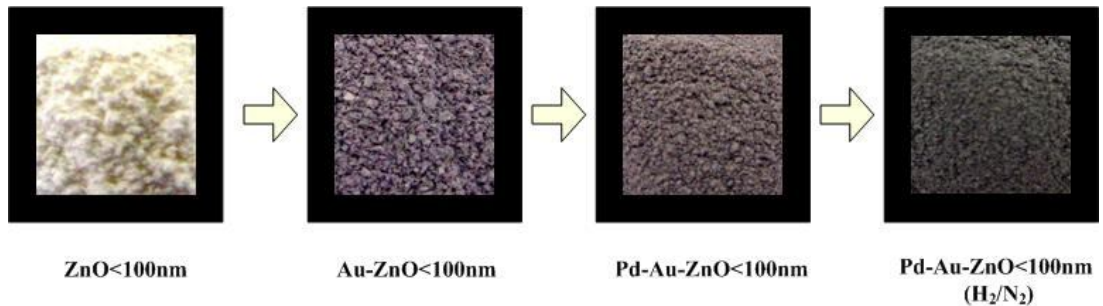
Çizelge 3.4 $\text{TiO}_2(\text{P-25})$ örneği içindeki Au ve Pd miktarları

	%Au	%Pd
Teorik	1	0,1
Deneysel	1,250	0,098

3.2.4 Pd-Au- ZnO (<100nm) örneğinin hazırlanması ve karakterizasyonu

Partikül boyutu 100 nm’nin altında olan ve $15\text{-}25 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına sahip olan Sigma Aldrich $\text{ZnO}<100\text{nm}$ destek maddesi üzerine yukarıda açıklandığı gibi deposition precipitation yöntemi ile Au ve impregnation yöntemiyle de Pd tutturulmuştur. Au tutturulması aşamasında çözeltinin pH’ı ZnO ’nun izoelektrik noktası olan pH 9.5’in üzerinde olacak şekilde ayarlanarak çalışılmıştır.

Her aşamada örnek fotoğrafları şekil 3.10’da görüldüğü gibidir.



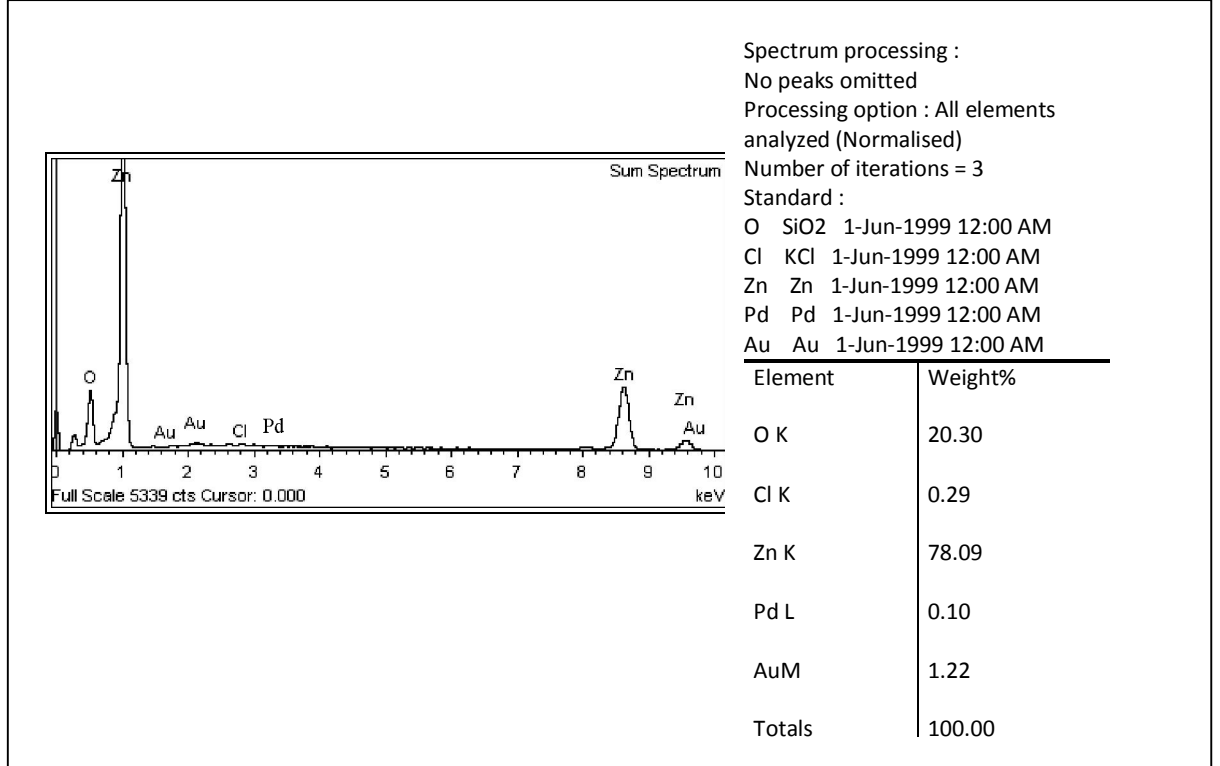
Şekil 3.10 $\text{ZnO}<100\text{nm}$ destek maddesi ile hazırlanan katalizörün her aşamadaki fotoğrafı

Hazırlanan ürünün karakterizasyonu için Pd-Au-ZnO<100nm (H₂/N₂) örneğine ait çekilen SEM fotoğraflar şekil 3.11’de gösterilmiştir.



Şekil 3.11 Pd/Au/ZnO<100nm (H₂/N₂) örneğine ait SEM fotoğrafı

Şekil 3.12’de ise yapılan SEM-EDS analizlerinin sonuçları görülmektedir.



Şekil 3.12 Pd/Au/ZnO<100nm (H₂/N₂) örneğine ait SEM-EDS analizi

AAS ile Pd-Au- ZnO<100nm örneği içindeki Pd ve Au miktarları belirlenmiştir. Bunun için örnek HF içinde ısıtılarak çözüldükten sonra AAS’de ölçüm alınmıştır. Sonuçlar çizelge 3.5’de verilmiştir.

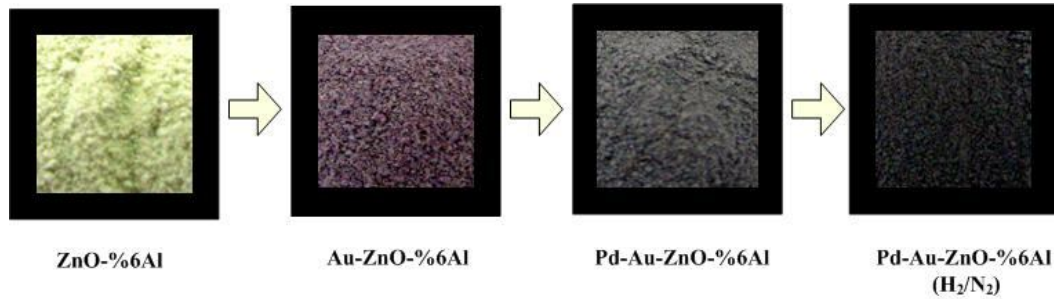
Çizelge 3.5 Pd-Au- ZnO<100nm örneği içindeki Au ve Pd miktarları

	%Au	%Pd
Teorik	1	0,1
DeneySEL	1,133	0,072

3.2.5 Pd-Au- ZnO-%6Al₂O₃ örneğinin hazırlanması ve karakterizasyonu

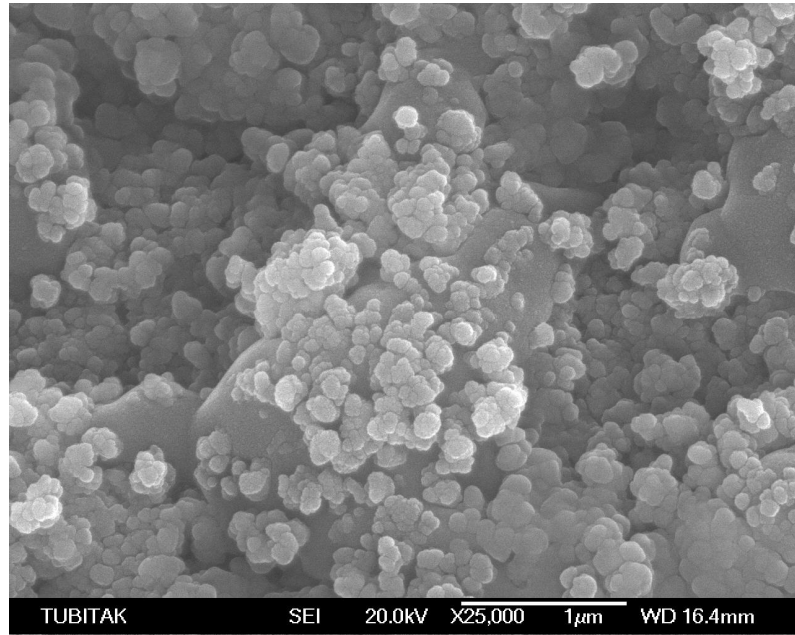
Ortalama partikül boyutu 50 nm’den küçük olan ve 10,8 m²/g yüzey alanına sahip Sigma Aldrich’ten temin edilen ZnO-%6 Al₂O₃ destek maddesi üzerine yukarıda açıklandığı gibi deposition precipitation yöntemi ile Au ve impregnation yöntemiyle de Pd tutturulmuştur. Au tutturulması aşamasında çözeltinin pH’ı ZnO’nun izoelektrik noktası olan pH 9,5’in üzerinde olacak şekilde ayarlanarak çalışılmıştır.

Her aşamada örnek fotoğrafları şekil 3.13’de görüldüğü gibidir.



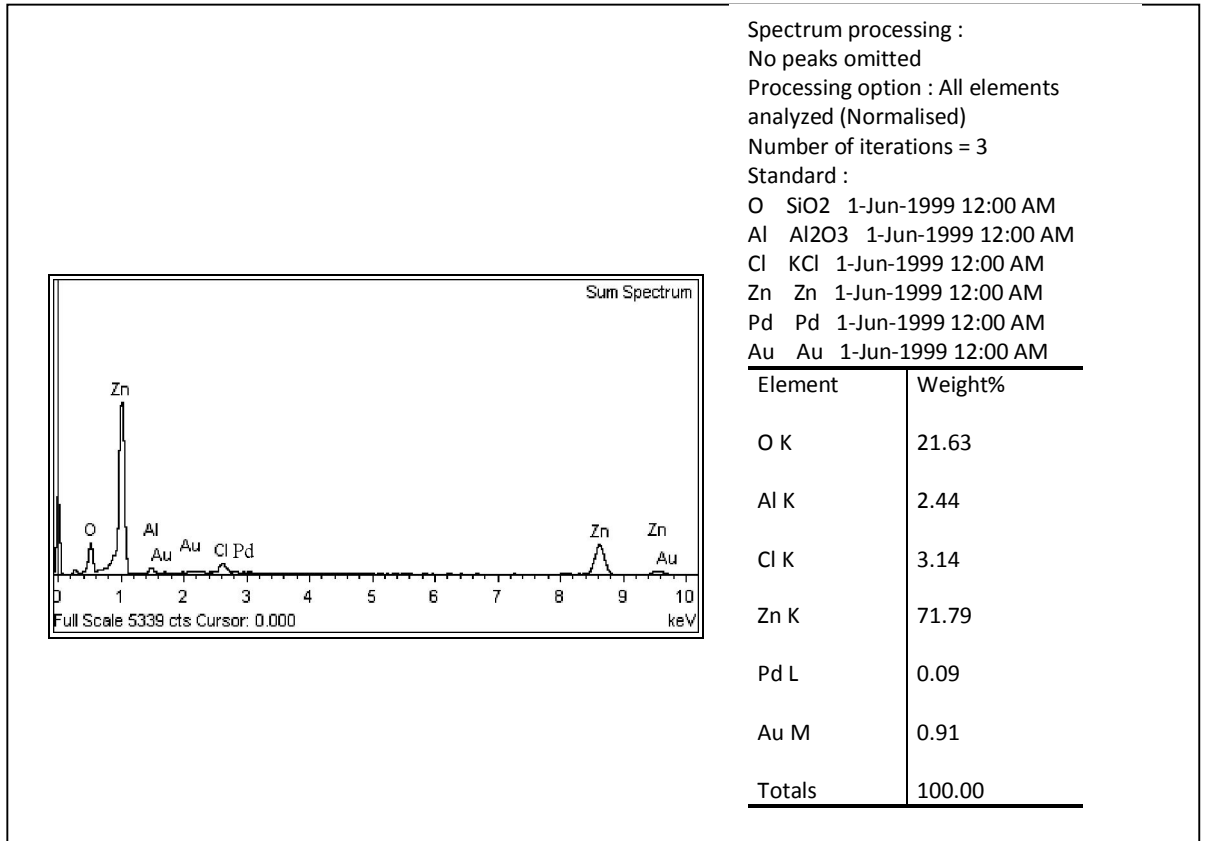
Şekil 3.13 ZnO-%6 Al₂O₃ destek maddesi ile hazırlanan katalizörün her aşamadaki fotoğrafı

Hazırlanan ürünün karakterizasyonu için Pd-Au-ZnO-%6 Al₂O₃ (H₂/N₂) örneğine ait çekilen SEM fotoğrafları şekil 3.14’de gösterilmiştir.



Şekil 3.14 Pd-Au-ZnO-%6Al₂O₃(H₂/N₂) örneğine ait SEM fotoğrafı

Şekil 3.15’de ise yapılan SEM-EDS analizlerinin sonuçları görülmektedir.



Şekil 3.15 Pd-Au-ZnO-%6Al₂O₃(H₂/N₂) örneğine ait SEM-EDS analizi

AAS ile Pd-Au- ZnO-%6 Al₂O₃ örneği içindeki Pd ve Au miktarları belirlenmiştir. Bunun için örnek HF içinde ısıtılarak çözüldükten sonra AAS’de ölçüm alınmıştır. Sonuçlar çizelge 3.6’da verilmiştir.

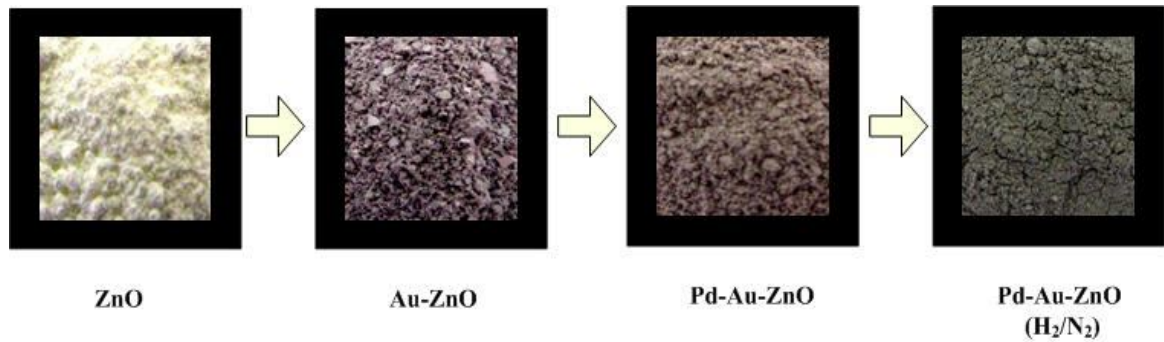
Çizelge 3.6 Pd-Au- ZnO-%6 Al₂O₃ örneği içindeki Au ve Pd miktarları

	%Au	%Pd
Teorik	1	0,1
Deneysel	0,741	0,081

3.2.6 Pd-Au-ZnO örneğinin hazırlanması ve karakterizasyonu

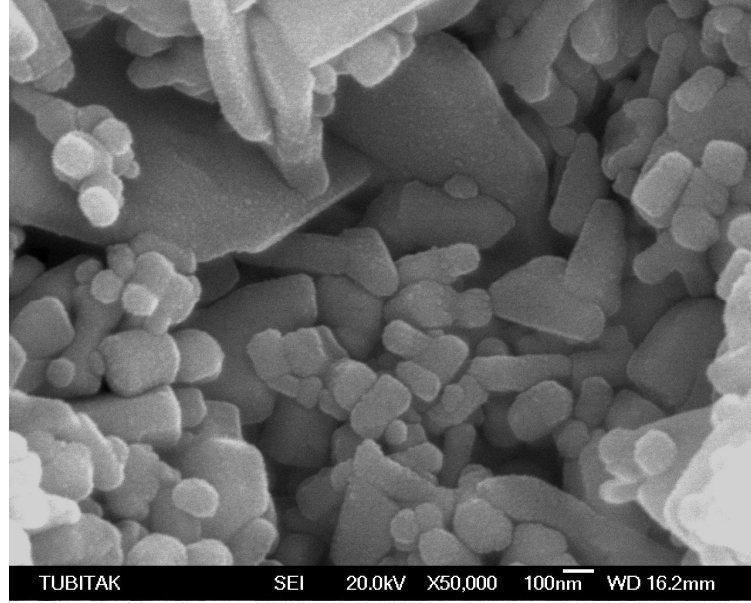
Ortalama partikül boyutu 5 µm’nin altında olan Sigma Aldrich ZnO destek maddesi üzerine yukarıda açıklandığı gibi deposition precipitation yöntemi ile Au ve impregnation yöntemiyle de Pd tutturulmuştur. Au tutturulması aşamasında çözeltinin pH’ı ZnO’nun izoelektrik noktası olan pH 9.5’in üzerinde olacak şekilde ayarlanarak çalışılmıştır.

Tüm aşamalarda örnek fotoğrafları şekil 3.16’da görüldüğü gibidir.



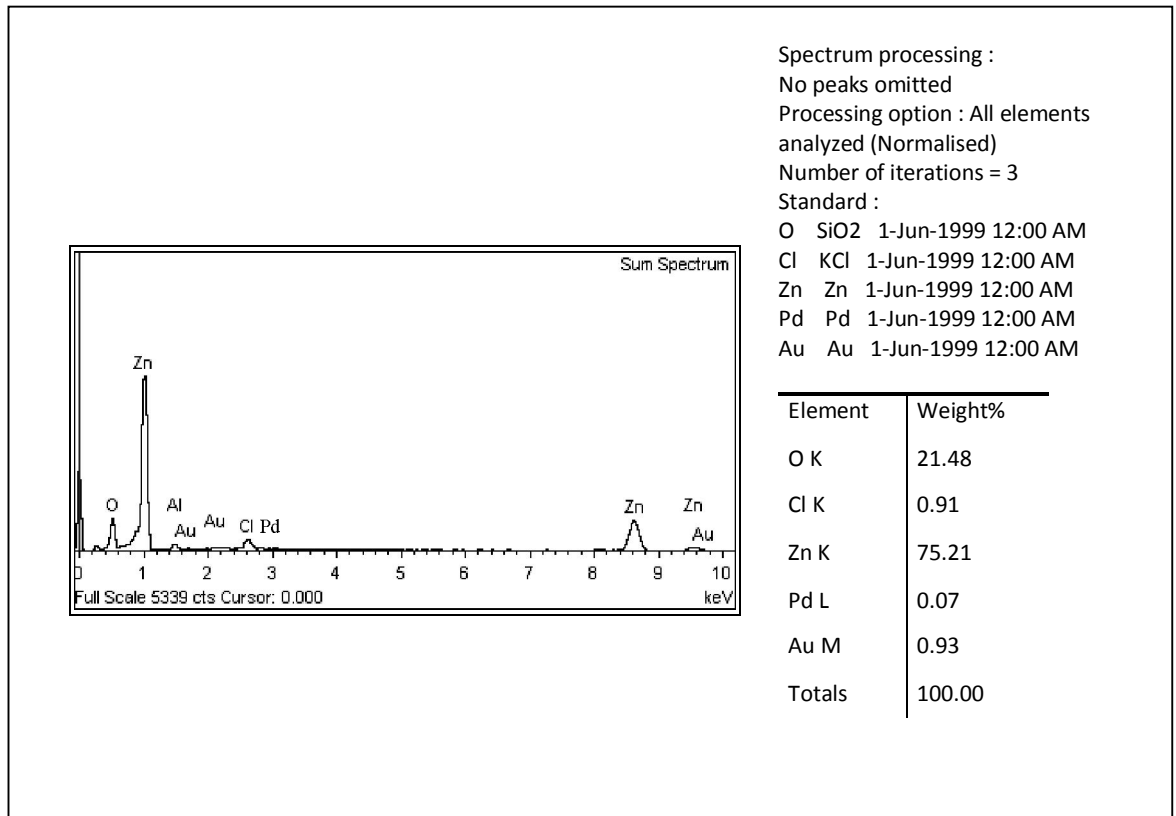
Şekil 3.16 ZnO destek maddesi ile hazırlanan katalizörün her aşamadaki fotoğrafı

Hazırlanan ürünün karakterizasyonu için Pd-Au-ZnO (H₂/N₂) örneğine ait çekilen SEM fotoğrafları şekil 3.17’de gösterilmiştir.



Şekil 3.17 Pd-Au-ZnO (H_2/N_2) örneğine ait SEM fotoğrafı

Şekil 3.18’de ise yapılan SEM-EDS analizlerinin sonuçları görülmektedir.



Şekil 3.18 Pd-Au-ZnO (H_2/N_2) örneğine ait SEM-EDS analizi

Bütün aşamalarda ZnO, Au- ZnO, Pd-Au- ZnO ve Pd-Au- ZnO (H_2/N_2) örneklerinin BET ile ölçüm alınarak yüzey alanları ve gözenek hacimleri belirlenerek sonuçlar çizelge 3.7’de verilmiştir.

AAS ile Pd-Au- ZnO örneği içindeki Pd ve Au miktarları belirlenmiştir. Bunun için örnek HF içinde ısıtılarak çözüldükten sonra AAS’de ölçüm alınmıştır. Sonuçlar çizelge 3.8’de verilmiştir.

Çizelge 3.7 ZnO< 5 μm örneğine ait hazırlama aşamalarındaki BET yüzey analizi

Örnek	BET Yüzey alanı(m^2/g)	Gözenek Hacmi(cm^3/g)
ZnO	45	0,18
Au/ ZnO	38	0,19
Pd – Au/ ZnO	39	0,20

Çizelge 3.8 ZnO< 5 μm örneği içindeki Au ve Pd miktarları

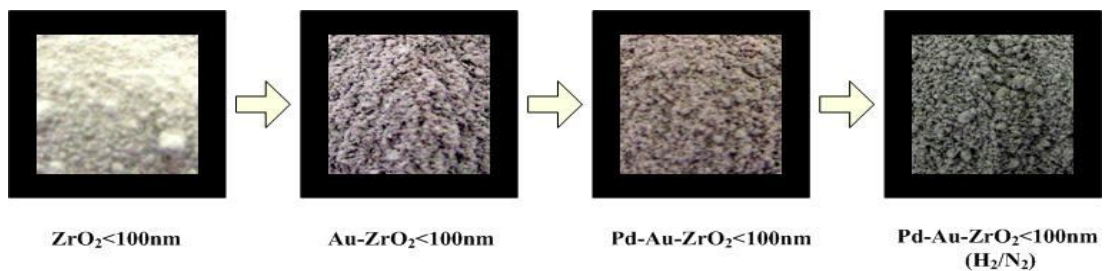
	%Au	%Pd
Teorik	1	0,1
Deneysel	1,342	0,091

3.2.7 Pd-Au-ZrO₂ (< 100 nm) örneğinin hazırlanması ve karakterizasyonu

Partikül boyutu 100 nm’nin altında olan ve 25 m^2/g ’dan daha büyük yüzey alanına sahip olan Sigma Aldrich ZrO₂<100nm destek maddesi üzerine yukarıda açıklandığı gibi Au ve Pd tutturulmuştur.

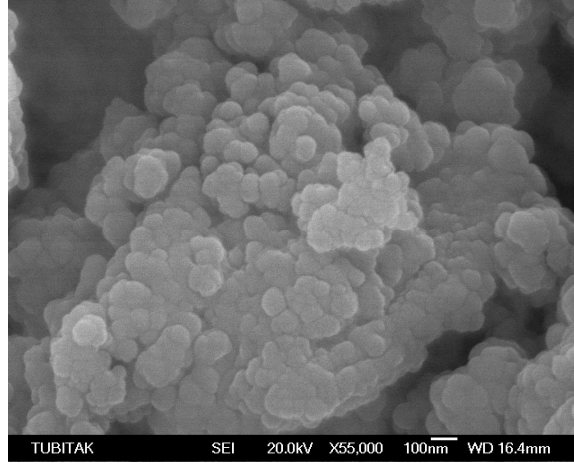
ZrO₂’nin izoelektrik noktası değişken olup pH 4-8 arası değişmektedir. Bu nedenle 0,1 N NaOH ile çözeltinin pH’ı 9’un üzerinde olacak şekilde ayarlanarak çalışılmıştır.

Bütün aşamalarda örnek fotoğrafları şekil 3.19’da görüldüğü gibidir.



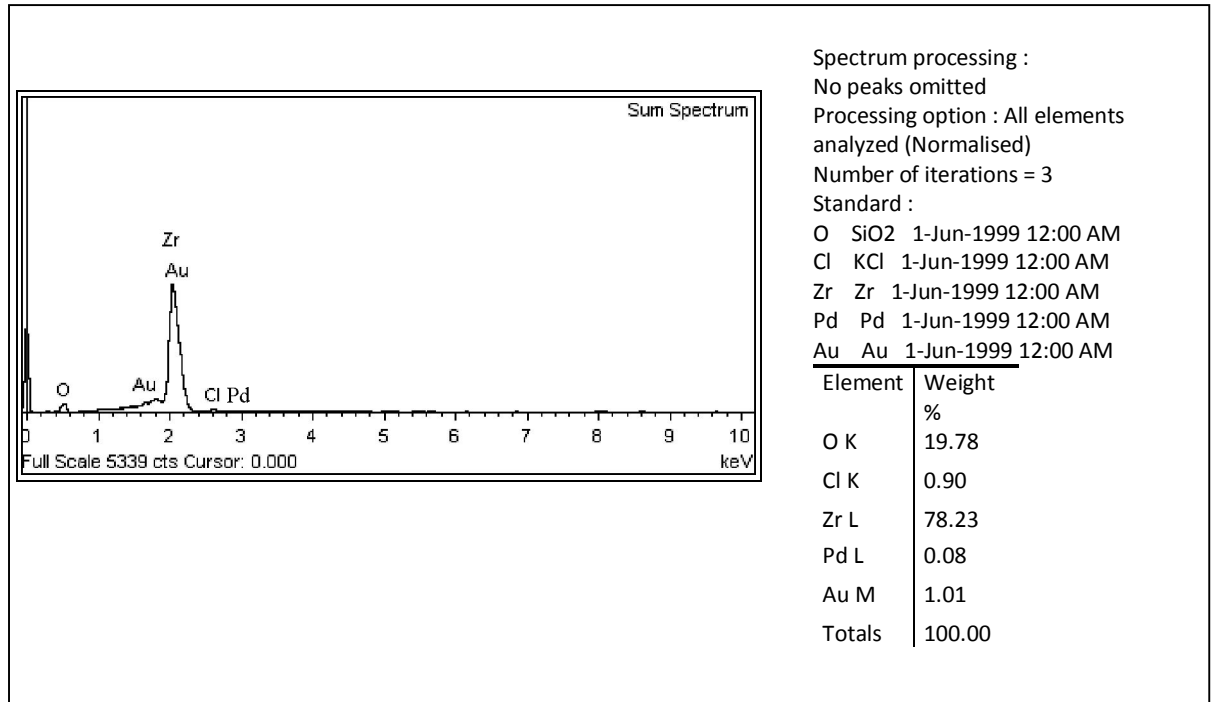
Şekil 3.19 ZrO₂<100 nm destek maddesi ile hazırlanan katalizörün her aşamadaki fotoğrafı

Hazırlanan ürünün karakterizasyonu için Pd-Au- $\text{ZrO}_2 < 100\text{nm}$ (H_2/N_2) örneğine ait çekilen SEM fotoğrafları şekil 3.20’de gösterilmiştir.



Şekil 3.20 Pd-Au- $\text{ZrO}_2 < 100\text{ nm}(\text{H}_2/\text{N}_2)$ örneğine ait SEM fotoğrafı

Şekil 3.21’de ise yapılan SEM-EDS analizlerinin sonuçları görülmektedir.



Şekil 3.21 Pd-Au- $\text{ZrO}_2 < 100\text{ nm}(\text{H}_2/\text{N}_2)$ örneğine ait SEM-EDS analizi

AAS ile Pd-Au- $\text{ZrO}_2 < 100\text{nm}$ örneği içindeki Pd ve Au miktarları belirlenmiştir. Bunun için örnek HF içinde ısıtılarak çözüldükten sonra AAS’de ölçüm alınmıştır. Sonuçlar çizelge 3.9’da verilmiştir.

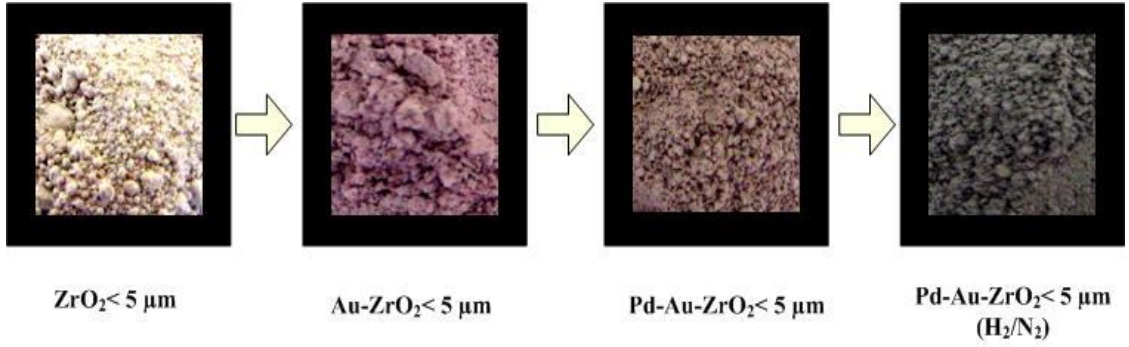
Çizelge 3.9 Pd-Au- ZrO₂<100nm örneği içindeki Au ve Pd miktarları

	%Au	%Pd
Teorik	1	0,1
Deneyisel	0,920	0,093

3.2.8 Pd-Au-ZrO₂ (< 5 µm) örneğinin hazırlanması ve karakterizasyonu

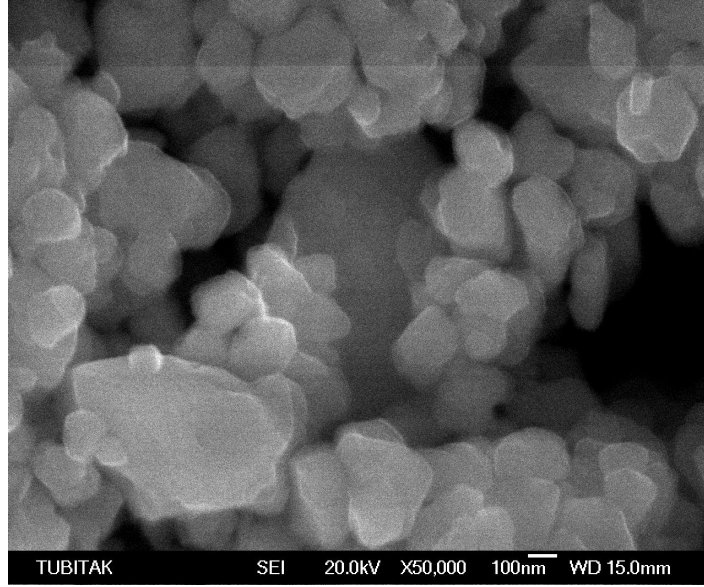
Partikül boyutu 5 µm'nin altında olan Sigma Aldrich ZrO₂<5 µm destek maddesi üzerine yukarıda açıklandığı gibi üzerine yukarıda açıklandığı gibi deposition precipitation yöntemi ile Au ve impregnation yöntemiyle de Pd tutturulmuştur. Au tutturulması aşamasında çözeltinin pH'ı ZrO₂'nin izoelektrik noktası olan pH 9'un üzerinde olacak şekilde ayarlanarak çalışılmıştır.

Bütün aşamalarda örnek fotoğrafları şekil 3.22'de görüldüğü gibidir.



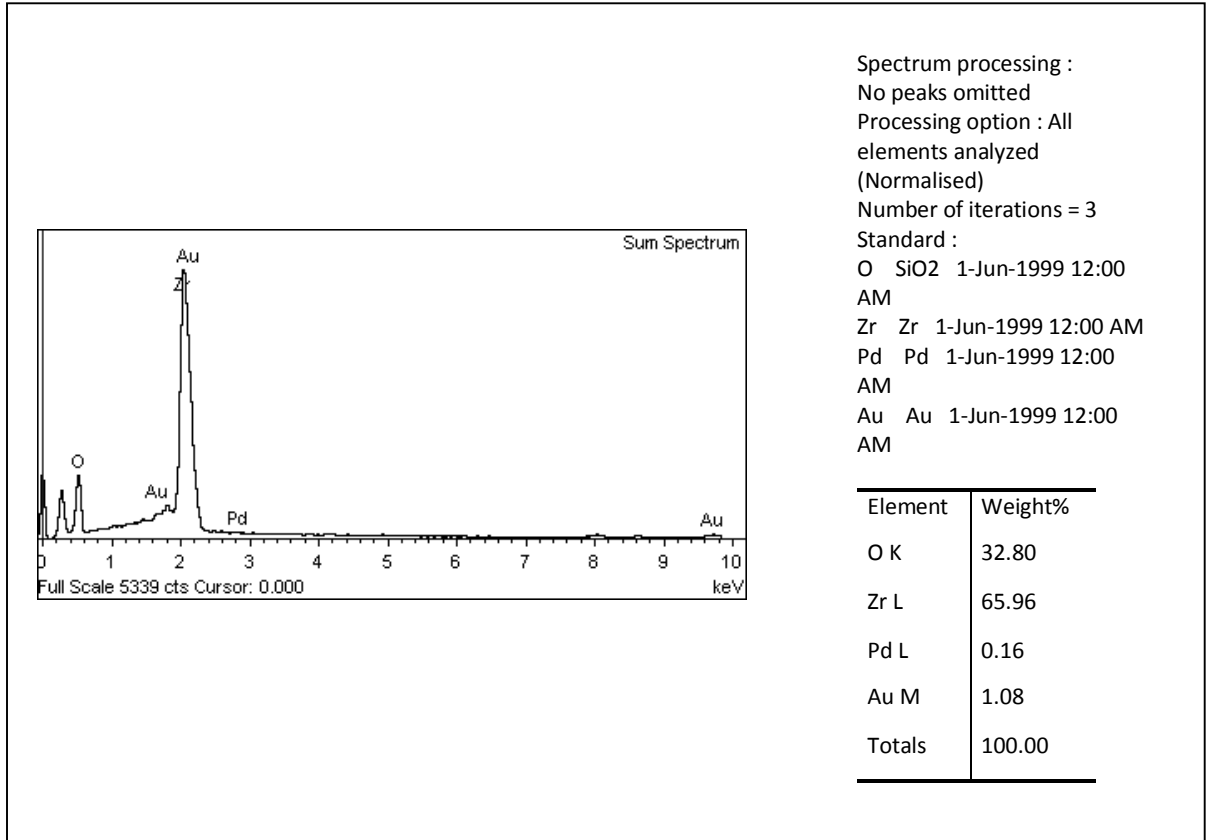
Şekil 3.22 ZrO₂< 5 µm destek maddesi ile hazırlanan katalizörün her aşamadaki fotoğrafı

Hazırlanan ürünün karakterizasyonu için Pd-Au- ZrO₂<5 µm (H₂/N₂) örneğine ait çekilen SEM fotoğrafları şekil 3.23'de gösterilmiştir.



Şekil 3.23 Pd-Au-ZrO₂ < 5μm (H₂/N₂) örneğine ait SEM fotoğrafı

Şekil 3.24’de ise yapılan SEM-EDS analizlerinin sonuçları görülmektedir.



Şekil 3.24 Pd-Au-ZrO₂ < 5μm (H₂/N₂) örneğine ait SEM-EDS analizi

Bütün aşamalarda $ZrO_2 < 5 \mu m$, Au- $ZrO_2 < 5 \mu m$, Pd-Au- $ZrO_2 < 5 \mu m$ ve Pd-Au- $ZrO_2 < 5 \mu m$ (H_2/N_2) örneklerinin BET ile ölçüm alınarak yüzey alanları ve gözenek hacimleri belirlenerek Sonuçlar çizelge 3.10' da verilmiştir.

AAS ile Pd-Au- $ZrO_2 < 5 \mu m$ örneği içindeki Pd ve Au miktarları belirlenmiştir. Bunun için örnek HF içinde ısıtılarak çözüldükten sonra AAS'de ölçüm alınmıştır. Sonuçlar çizelge 3.11'de verilmiştir.

Çizelge 3.10 $ZrO_2 < 5 \mu m$ örneğine ait hazırlama aşamalarındaki BET yüzey analizi

Örnek	BET Yüzey alanı(m^2/g)	Gözenek Hacmi(cm^3/g)
ZrO_2	54	0,24
Au/ ZrO_2	45	0,34
Pd – Au/ ZrO_2	45	0,33

Çizelge 3.11 $ZrO_2 < 5 \mu m$ örneği içindeki Au ve Pd miktarları

	%Au	%Pd
Teorik	1	0,1
Deneyisel	1,326	0,130

3.3 Katalitik Test

Hazırlanan ve yapısı aydınlatılan katalizörler sularda organik bir kirlilik olarak bulunan kloroformun klorlarının giderilmesinde kullanılmak üzere aşağıda anlatıldığı gibi katalitik testte kullanılmışlardır.

Şekil 3.25'de görüldüğü gibi bir düzenek kullanılmıştır. Reaktör olarak kullanılan 250 mL'lik şişenin yaklaşık 2/3'ü dolu olacak şekilde 173 mL saf su doldurulmuş ve uygun miktarda katalizör küçük kaplara konularak reaktörün içine yerleştirilmiş ve ağzı kapatılarak hava ile teması kesilmiştir. Reaksiyonun Hidrojen ortamında gerçekleşmesi amacıyla ortamdaki oksijeni uzaklaştırmak için örnek içinden 15 dakika Hidrojen gazı geçirilmiştir. Daha sonra organik kirlilik eklenmiş ve internal standart olarak Pentan eklenerek magnetik karıştırıcı üzerinde reaksiyonun dengeye gelmesi için 3 saat karıştırılmıştır. 3 saat sonunda katalizör eklenmeden önce ve katalizör eklendikten sonra reaktörde bulunan Headspace kısmından alınan 100 μL 'lik örnekler Alev

iyonlaşma Dedektörü (FID Dedector) ve 60/80 Carbopack B/1% SP-1000 (Supelco) kolon bulunan Agilent Technologies 6890 GC gaz kromatografisine enjekte edilmiştir. Pik alanlarından yararlanılarak katalizör enjekte etmeden önceki ve katalizör enjekte edildikten sonraki konsantrasyon ölçülmüştür.



Şekil 3.25 Katalitik testte kullanılan düzenek

3.3.1 Katalizörlerin katalitik testte kullanılması

İnsan sağlığına zararları bilinen kloroformun sulu ortamdan giderilmesi için kloroformun deklorinasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonda öncelikle ticari katalizör kullanımıyla uygun şartlar belirlenmiş buna dayanarak da uygun katalizörler hazırlanmıştır.

Bölüm 2.8’de görüleceği gibi literatür taramasında klorlu bileşiklerin giderilmesi için Pd-Au-destek maddesi katalizörlerinin sıklıkla kullanıldığı görülmüştür. Bu nedenle çalışmaya başlarken Pd-Au-Al₂O₃’ten oluşan Johnson Matthey katalizör kullanılmıştır. Daha sonra çalışmanın gidişatı doğrultusunda AuTEK firmasından temin edilen katalizörler modifiye edilmiştir. Ve en son aşamada uygun şartlar belirlendikten sonra kloroform deklorinasyonu için uygun katalizörler hazırlanarak daha önce anlatıldığı şekilde katalitik reaksiyonda kullanılmıştır.

3.3.1.1 Johnson Matthey ticari katalizörlerin katalitik testte kullanılması

Ticari olarak Jonson Matthey firmasından temin edilen ticari katalizörler kullanılarak reaksiyon gerçekleştirilmiş ve reaksiyon hız sabiti hesaplanmıştır. Bu katalizörlerde destek maddesi olarak Al_2O_3 , metal olarak ise %1 Au, %0,1 ve %1 olmak üzere iki farklı oranda Pd kullanılmıştır. %0,1 Pd içeren örnekler farklı oranlarda nem içermelerine göre 3 gruba ayrılmış aynı şekilde %1 Pd içeren örnekler de nem içeriklerine göre 3'e ayrılmıştır.

Kullanılan katalizörler aşağıda görüldüğü gibidir.

- Johnson Matthey (%1)Pd/Au/ Al_2O_3 (%0 Nem)
- Johnson Matthey (%1)Pd/Au/ Al_2O_3 (%0,35 Nem)
- Johnson Matthey (%1)Pd/Au/ Al_2O_3 (%0,66 Nem)
- Johnson Matthey (%0,1)Pd/Au/ Al_2O_3 (%0 Nem)
- Johnson Matthey (%0,1)Pd/Au/ Al_2O_3 (%0,38 Nem)
- Johnson Matthey (%0,1)Pd/Au/ Al_2O_3 (%0,50 Nem)

Bölüm 3.3'de anlatıldığı ve şekil 2.22'de şematize edildiği şekilde 173 mL safsu 250 mL'lik kaplara doldurulmuş ve 500 mg katalizör küçük kaplara konularak reaktörün içine yerleştirilmiş ve ağzı sıkıca kapatılarak hava ile teması kesilmiştir. 15 dakika Hidrojen gazı geçirilmiştir. Daha sonra 6 mg/L konsantrasyonda kloroform elde etmek için 0,75 μL kloroform (CHCl_3 , %99-%99,4 MA: 119,38) eklenmiş ve internal standart olarak 0,2 μL Pentan eklenerek magnetik karıştırıcı üzerinde reaksiyonun dengeye gelmesi için 3 saat karıştırılmıştır. 3 saat sonunda katalizör eklenmeden önce ve katalizör eklendikten sonra belirli zaman aralıklarında reaktörde bulunan Headspace kısmından alınan 100 μL 'lik örnekler Alev İyonlaşma Dedektörü (FID Dedector) ve 60/80 Carbopack B/1% SP-1000 (Supelco) kolon bulunan Agilent Technologies 6890 GC gaz kromatografisine enjekte edilmiştir. Pik alanlarından yararlanılarak katalizör enjekte etmeden önceki ve katalizör enjekte edildikten sonraki konsantrasyonlar ölçülmüştür.

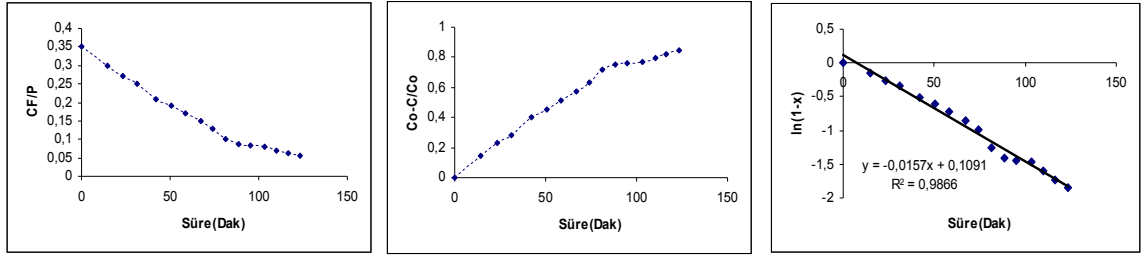
Elde edilen sonuçlar çizelge 3.12’de gösterilmiştir. Reaksiyon hızlarının nasıl hesaplandığı şekil 3.26, 3.27, 3.28, 3.29, 3.30, 3.31’de gösterilmiştir.

Sonuçlar bölüm 4.2.1’de yorumlanmıştır.

Çizelge 3.12 Johnson Matthey katalizörün kloroform deklorinasyonunda kullanılması

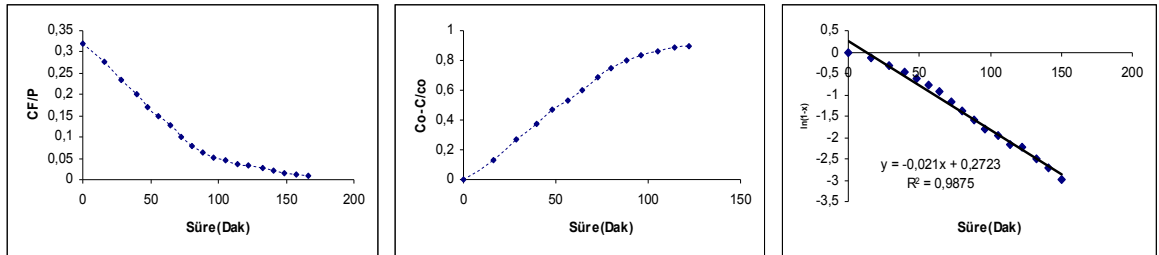
	Katalizör	Kloroform Konsantrasyonu (mg/L)	Nem İçeriği (%)	Pd (%wt)	Au (%wt)	Reaktöre Eklenen Pd Miktarı (g)	Reaktöre Eklenen Katalizör Miktarı (g)	k_{kat} ($Lg_{Pd}^{-1}dk^{-1}$)
1	Johnson Matthey (%1)Pd/Au/Al ₂ O ₃	6,4	0,00	1	1	5×10^{-3}	0,5	0,54
2	Johnson Matthey (%1)Pd/Au/Al ₂ O ₃	6,4	0,35	1	1	5×10^{-3}	0,5	0,72
3	Johnson Matthey (%1)Pd/Au/Al ₂ O ₃	6,4	0,66	1	1	5×10^{-3}	0,5	1,23
4	Johnson Matthey (%0,1)Pd/Au/Al ₂ O ₃	6,4	0,00	0,1	1	5×10^{-4}	0,5	0,87
5	Johnson Matthey (%0,1)Pd/Au/Al ₂ O ₃	6,4	0,38	0,1	1	5×10^{-4}	0,5	5,06
6	Johnson Matthey (%0,1)Pd/Au/Al ₂ O ₃	6,4	0,50	0,1	1	5×10^{-4}	0,5	6,23

Johnson Matthey ticari katalizörlerin katalitik testte kullanılması ile reaksiyon hız sabitlerinin hesaplanması

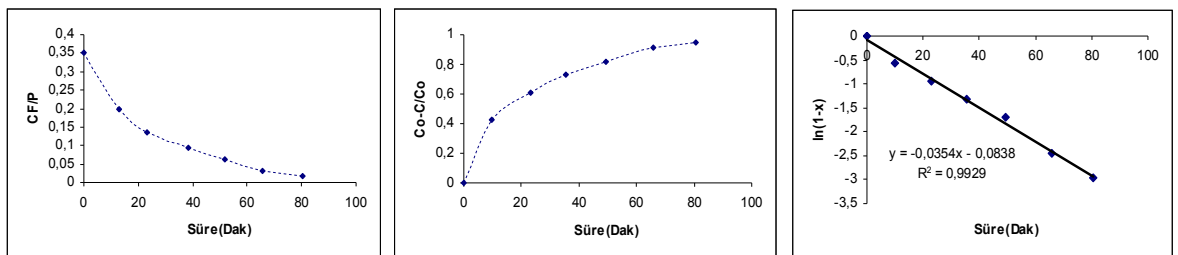


Şekil 3.26 %1 Pd-Au-Al₂O₃ (%0 nem) örneğinin katalizör olarak kullanıldığı kloroform dönüşüm reaksiyonlarına ait grafikler

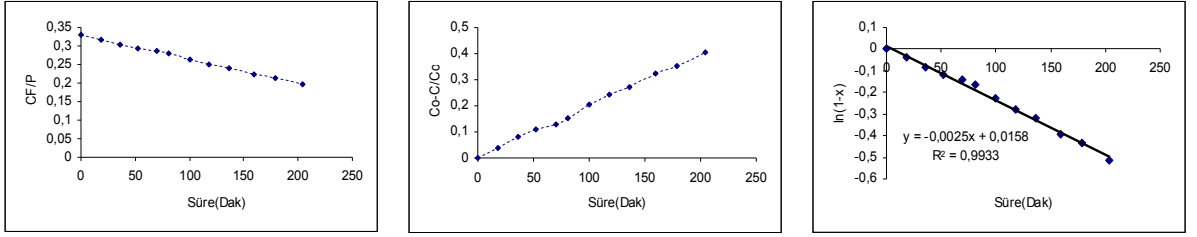
$k = 0,0157 \text{ dk}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Ancak reaksiyon hız sabiti hesaplanırken katalizör konsantrasyonu da dikkate alınırsa;
 $(0,5 \times 1)/100 = 5 \times 10^{-3} \text{ g Pd}$
 $5 \times 10^{-3} \text{ g Pd} / 0,173 \text{ L çözelti} = 0,029 \text{ g/L Pd}$
 $0,0157 / 0,029 = \mathbf{0,54 \text{ Lg}_{Pd}^{-1} \text{ dk}^{-1}}$ olarak reaksiyon hız sabiti hesaplanır.



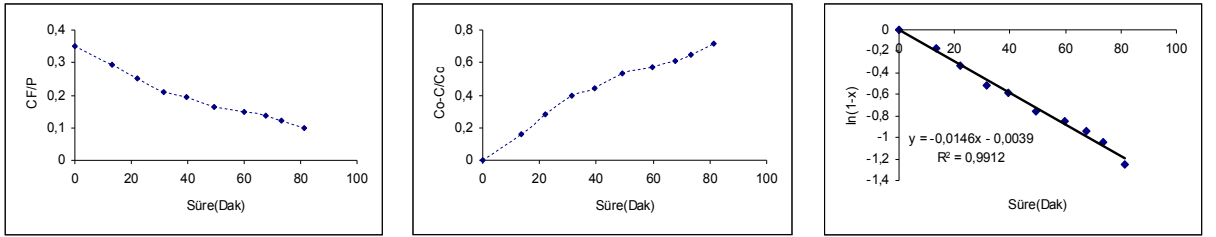
Şekil 3.27 %1 Pd-Au-Al₂O₃ (%0,35 nem) örneğinin katalizör olarak kullanıldığı kloroform dönüşüm reaksiyonlarına ait grafikler



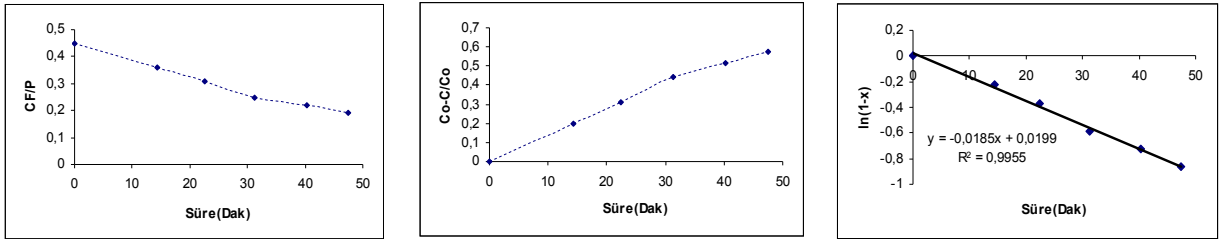
Şekil 3.28 %1 Pd-Au-Al₂O₃ (%0,66 nem) örneğinin katalizör olarak kullanıldığı kloroform dönüşüm reaksiyonlarına ait grafikler



Şekil 3.29 %0,1 Pd-Au-Al₂O₃ (%0,00 nem) örneğinin katalizör olarak kullanıldığı kloroform dönüşüm reaksiyonlarına ait grafikler



Şekil 3.30 %0,1 Pd-Au-Al₂O₃ (%0,38 nem) örneğinin katalizör olarak kullanıldığı kloroform dönüşüm reaksiyonlarına ait grafikler



Şekil 3.31 %0,1 Pd-Au-Al₂O₃ (%0,50 nem) örneğinin katalizör olarak kullanıldığı kloroform dönüşüm reaksiyonlarına ait grafikler

3.3.1.2 AuTEK ticari katalizörlerin modifiye edilmesi ve katalitik testte kullanılması

Ticari olarak AuTEK firmasından temin edilen ticari katalizörler aşağıda görüldüğü gibidir.

- AuTEK (%1)Au/Al₂O₃
- AuTEK (%1)Au/ ZnO
- AuTEK (%1)Au/ TiO₂

AuTEK firmasından temin edilen bu katalizörlere bölüm 3.2.2’de anlatılan impregnation tekniği kullanılarak %0.1 oranında ve %1 oranında Pd eklenmiştir. Bu yöntemle elde edilen katalizörler ise aşağıda görüldüğü gibidir.

- AuTEK (%0,1) Pd/ (%1)Au/ Al₂O₃
- AuTEK (%1) Pd/ (%1)Au/ Al₂O₃
- AuTEK (%0,1) Pd/ (%1)Au / ZnO
- AuTEK (%1) Pd/ (%1)Au / ZnO
- AuTEK (%0,1) Pd/ (%1)Au / TiO₂
- AuTEK (%1) Pd/ (%1)Au / TiO₂

Elde edilen 6 katalizör aşağıda anlatıldığı şekilde kloroform deklorinasyon reaksiyonunda kullanılmıştır.

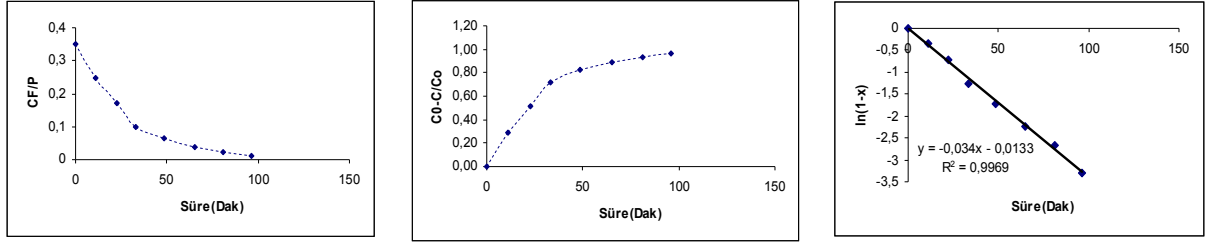
Bölüm 3.3’de anlatıldığı ve şekil 2.22’de şematize edildiği gibi katalitik test uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar çizelge 3.13’de gösterilmiştir ve bölüm 4.2.2’de irdelenmiştir.

Reaksiyon hızlarının nasıl hesaplandığı şekil 3.32, 3.33, 3.34, 3.35, 3.36, 3.37’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.13 AUTEK katalizörlerin kloroform deklorinasyonunda kullanılması

	Katalizör	Kloroform Konsantrasyonu (mg/L)	Pd (wt%)	Au (wt%)	Reaktöre Eklenen Pd Miktarı (g)	Reaktöre Eklenen Katalizör Miktarı(g)	K_{kat} ($Lg_{Pd}^{-1}dk^{-1}$)
1	World Gold Council AuTEK Au/Al ₂ O ₃	6,4	0	1	0	0,5	-
2	World Gold Council AuTEK Pd/Au/ Al ₂ O ₃	6,4	1	1	5×10^{-3}	0,5	1,17
3	World Gold Council AuTEK Pd/Au/ Al ₂ O ₃	6,4	0,1	1	5×10^{-4}	0,5	8,75
4	World Gold Council AuTEK Au/ ZnO	6,4	0	1	0	0,5	-
5	World Gold Council AuTEK Pd/Au/ ZnO	6,4	1	1	5×10^{-3}	0,5	0,83
6	World Gold Council AuTEK Pd/Au/ ZnO	6,4	0,1	1	5×10^{-4}	0,5	4,53
7	World Gold Council AuTEK Au/ TiO ₂	6,4	0	1	0	0,5	-
8	World Gold Council AuTEK Pd/Au/ TiO₂	6,4	1	1	5×10^{-3}	0,5	1,05
9	World Gold Council AuTEK Pd/Au/ TiO₂	6,4	0,1	1	5×10^{-4}	0,5	14,81

Modifiye edilen AuTEK ticari katalizörlerin katalitik testte kullanılması ile reaksiyon hız sabitlerinin hesaplanması



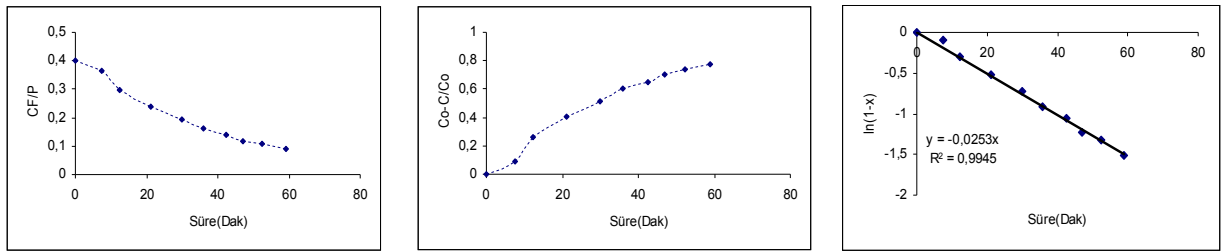
Şekil 3.32 AuTEK %1 Pd-Au-Al₂O₃ örneğinin katalizör olarak kullanıldığı kloroform dönüşüm reaksiyonlarına ait grafikler

$k = 0,034 \text{ dk}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Ancak Reaksiyon hız sabiti hesaplanırken katalizör konsantrasyonu da dikkate alınır;

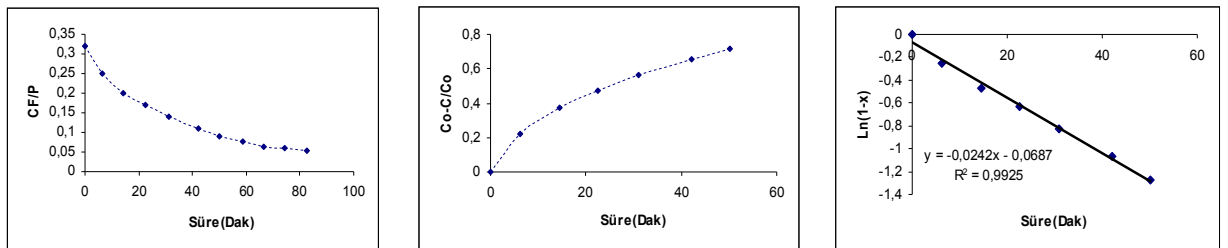
$$(0,5 \times 1) / 100 = 5 \times 10^{-3} \text{ g Pd}$$

$$5 \times 10^{-3} \text{ g Pd} / 0,173 \text{ L çözelti} = 0,029 \text{ g/L Pd}$$

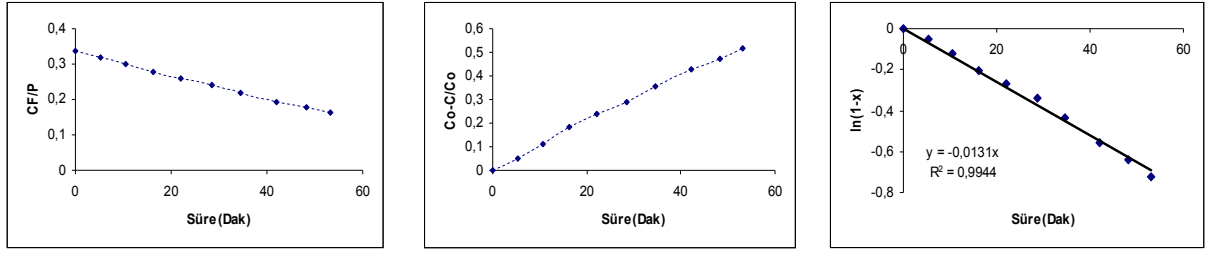
$$0,034 / 0,029 = 1,17 \text{ Lg}_{\text{Pd}}^{-1} \text{ dk}^{-1} \text{ olarak reaksiyon hız sabiti hesaplanır.}$$



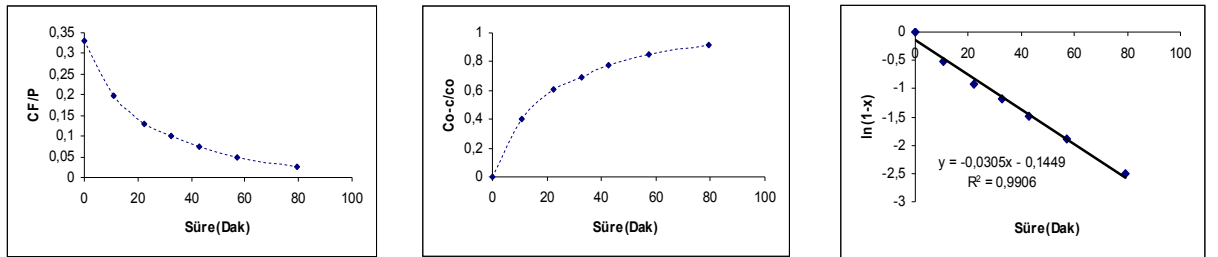
Şekil 3.33 AuTEK %0,1 Pd-Au-Al₂O₃ örneğinin katalizör olarak kullanıldığı kloroform dönüşüm reaksiyonlarına ait grafikler



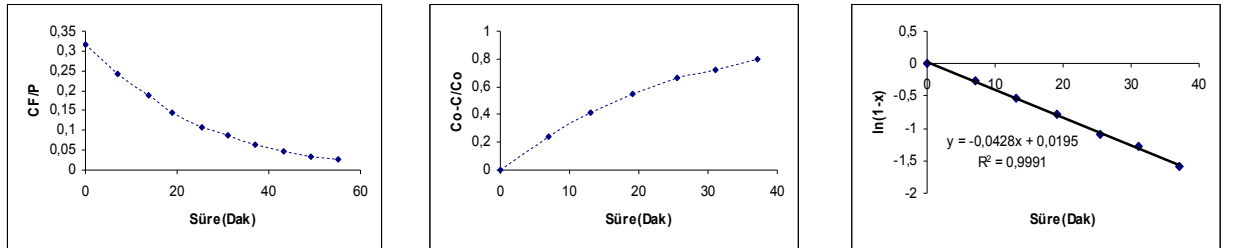
Şekil 3.34 AuTEK %1 Pd-Au-ZnO örneğinin katalizör olarak kullanıldığı kloroform dönüşüm reaksiyonlarına ait grafikler



Şekil 3.35 AuTEK %0,1 Pd-Au-ZnO örneğinin katalizör olarak kullanıldığı kloroform dönüşüm reaksiyonlarına ait grafikler



Şekil 3.36 AuTEK %1 Pd-Au-TiO₂ örneğinin katalizör olarak kullanıldığı kloroform dönüşüm reaksiyonlarına ait grafikler



Şekil 3.37 AuTEK %0,1 Pd-Au-TiO₂ örneğinin katalizör olarak kullanıldığı kloroform dönüşüm reaksiyonlarına ait grafikler

3.3.1.3 Yeni hazırlanan katalizörlerin katalitik testte kullanılması

Bölüm 3.2.1 ve 3.2.2’de anlatılan yöntemler kullanılarak aşağıdaki katalizörler hazırlanmıştır.

- Pd/Au/TiO₂ (P25)(H₂/N₂)
- Pd/Au/ZnO < 5 µm(H₂/N₂)
- Pd/Au/ZrO₂ < 5 µm (H₂/N₂)

Bütün aşamalarda elde edilen ürün kloroform deklorinasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır.

Bunun için;

- TiO₂ (Degussa P25), Au/TiO₂ (P25), Pd/Au/TiO₂ (P25)(H₂/N₂) katalizörleri kullanarak bölüm 3.3’de anlatıldığı şekilde kloroform deklorinasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve reaksiyona ait hız sabitleri hesaplanmıştır.
- ZnO<5µm, Au/ ZnO<5µm ve Pd/Au/ZnO<5 µm (H₂/N₂) katalizörleri kullanarak bölüm 3.3’de anlatıldığı şekilde kloroform deklorinasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve reaksiyona ait hız sabitleri hesaplanmıştır.
- ZnO<100nm, Au/ ZnO<100nm ve Pd/Au/ZnO<100nm (H₂/N₂) katalizörleri kullanarak bölüm 3.3’de anlatıldığı şekilde kloroform deklorinasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve reaksiyona ait hız sabitleri hesaplanmıştır.
- ZnO-%6Al₂O₃, Au/ZnO-%6Al₂O₃, Pd/ Au/ZnO-%6Al₂O₃(H₂/N₂) katalizörleri kullanarak bölüm 3.3’de anlatıldığı şekilde kloroform deklorinasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve reaksiyona ait hız sabitleri hesaplanmıştır.
- ZrO₂<5µm, Au/ ZrO₂<5µm ve Pd/Au/ ZrO₂<5 µm (H₂/N₂) katalizörleri kullanarak bölüm 3.3’de anlatıldığı şekilde kloroform deklorinasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve reaksiyona ait hız sabitleri hesaplanmıştır.
- ZrO₂<100nm, Au/ ZrO₂<100nm ve Pd/Au/ ZrO₂<100nm (H₂/N₂) katalizörleri kullanarak bölüm 3.3’de anlatıldığı şekilde kloroform deklorinasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve reaksiyona ait hız sabitleri hesaplanmıştır.

Sonuçlar Çizelge 3.14’de verilmiş ve Bölüm 4.2.3’de yorumlanmıştır.

Reaksiyon hızlarının nasıl hesaplandığı şekil 3.38, 3.39, 3.40, 3.41, 3.42, 3.43’de gösterilmiştir.

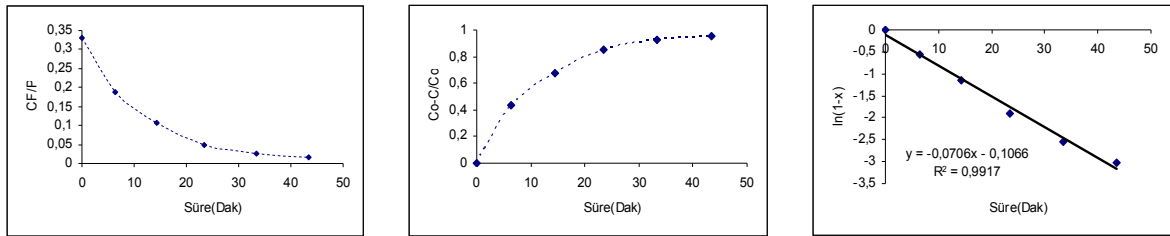
Çizelge 3.14 Hazırlanan katalizörlerin kloroform deklorinasyonunda kullanılması

	Katalizör	Kloroform Miktarı (mg/L)	Pd (wt%)	Au (wt%)	Reaktöre Eklenen Pd Miktarı (g)	Reaktöre Eklenen Katalizör Miktarı (g)	K_{kat} ($Lg_{Pd}^{-1}dk^{-1}$)
1	1%Pd-Al ₂ O ₃	6,4	1	0	5×10^{-3}	0,5	2,042
2	TiO ₂ (Degussa P25)	6,4	0	0	0	0,5067	-
3	%0,1Pd TiO ₂	6,4	0,1	0	5×10^{-4}	0,5010	-
4	%0,1 Au/ TiO ₂	6,4	0	0,1	0	0,5018	-
5	% 1Au/ TiO ₂	6,4	0	1	0	0,5030	-
6	%0,1 Pd- %0,1 Au/ TiO ₂	6,4	0,1	0,1	5×10^{-4}	0,5015	-
7	%0,1 Pd- % 1Au/ TiO₂	6,4	0,1	1	5×10^{-4}	0,5024	24,43
8	ZnO < 100nm	6,4	0	0	0	0,5	-
9	1% Au/ ZnO < 100nm	6,4	0	1	0	0,5	-
10	%0,1 Pd-%1 Au/ ZnO < 100nm	6,4	0,1	1	5×10^{-4}	0,5	14,64
11	ZnO <5µm	6,4	0	0	0	0,5016	-
12	1% Au/ ZnO <5µm	6,4	0	1	0	0,5010	-
13	%0,1 Pd-%1 Au/ ZnO <5µm	6,4	0,1	1	5×10^{-4}	0,5032	8,62
14	ZnO-%6Al ₂ O ₃	6,4	0	0	0	0,5	-
15	Au-ZnO-%6Al ₂ O ₃	6,4	0	1	0	0,5	-
16	Pd-Au-ZnO-%6Al ₂ O ₃	6,4	0,1	1	5×10^{-4}	0,5	7,68
17	ZrO ₂ < 100nm	6,4	0	0	0	0,5	-
18	% 1Au/ ZrO ₂ < 100nm	6,4	0	1	0	0,5	-
19	%0,1 Pd -% 1Au/ ZrO ₂ < 100nm	6,4	0,1	1	5×10^{-4}	0,5	9,72
20	ZrO ₂ <5µm	6,4	0	0	0	0,5023	-

Çizelge 3.14 Hazırlanan katalizörlerin kloroform deklorinasyonunda kullanılması-devam

	Katalizör	Kloroform Miktarı (mg/L)	Pd (wt%)	Au (wt%)	Reaktöre Eklenen Pd Miktarı (g)	Reaktöre Eklenen Katalizör Miktarı (g)	K_{kat} ($Lg_{Pd}^{-1}dk^{-1}$)
21	% 1Au/ ZrO ₂ <5µm	6,4	0	1	0	0,5015	-
22	%0,1 Pd -% 1Au/ ZrO ₂ <5µm	6,4	0,1	1	5x10 ⁻⁴	0,5016	4,53

Yeni hazırlanan katalizörlerin katalitik testte kullanılması ile reaksiyon hız sabitlerinin hesaplanması



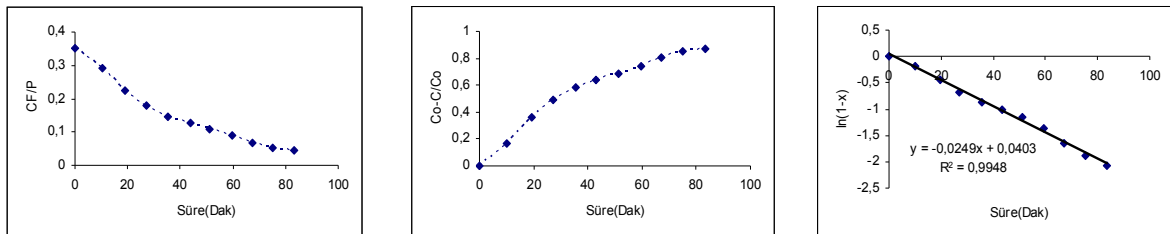
Şekil.3.38 %0,1 Pd-Au-TiO₂ örneğinin katalizör olarak kullanıldığı kloroform dönüşüm reaksiyonlarına ait grafikler

$k = 0,0706 \text{ dk}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Ancak Reaksiyon hız sabiti hesaplanırken katalizör konsantrasyonu da dikkate alınırsa;

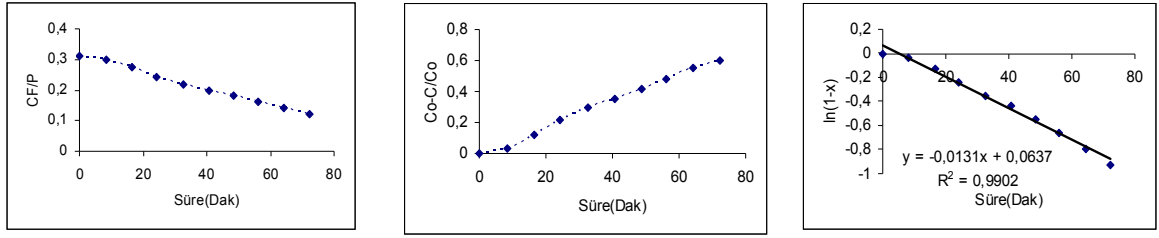
$$(0,5 \times 0,1) / 100 = 5 \times 10^{-4} \text{ g Pd}$$

$$5 \times 10^{-4} \text{ g Pd} / 0,173 \text{ L çözelti} = 2,89 \times 10^{-3} \text{ g/L Pd}$$

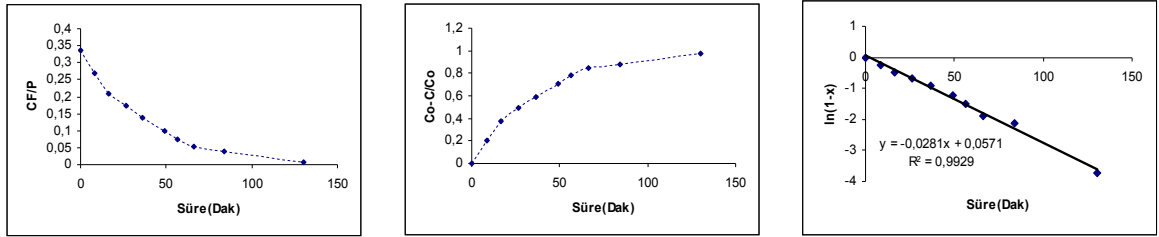
$$0,0706 / 2,89 \times 10^{-3} = \mathbf{24,43 \text{ Lg}_{Pd}^{-1}dk^{-1}}$$
 olarak reaksiyon hız sabiti hesaplanır.



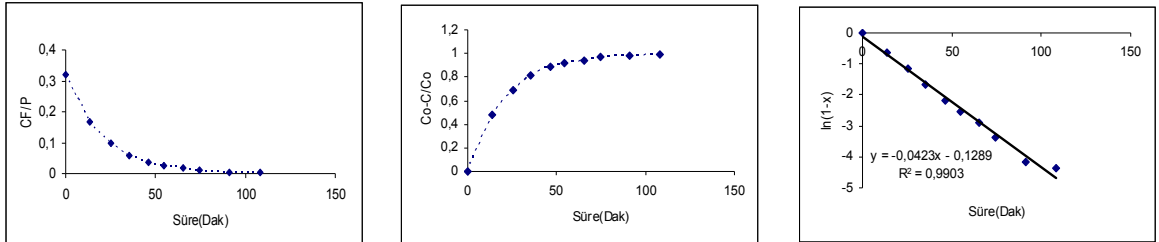
Şekil 3.39 %0,1 Pd-Au-ZnO örneğinin katalizör olarak kullanıldığı kloroform dönüşüm reaksiyonlarına ait grafikler



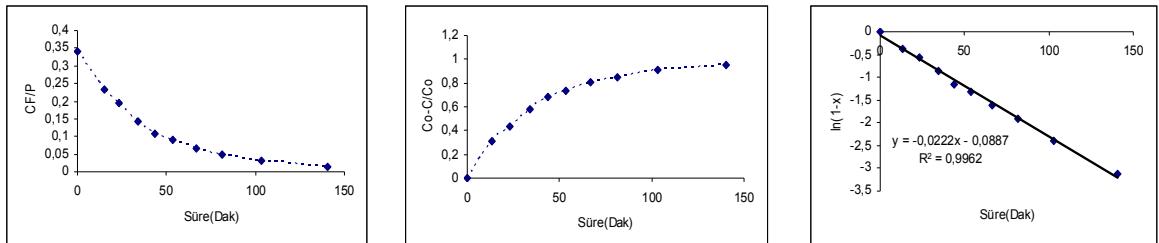
Şekil 3.40 %0,1 Pd-Au-ZrO₂ örneğinin katalizör olarak kullanıldığı kloroform dönüşüm reaksiyonlarına ait grafikler



Şekil 3.41 %0,1 Pd-Au-ZrO₂<100nm örneğinin katalizör olarak kullanıldığı kloroform dönüşüm reaksiyonlarına ait grafikler



Şekil 3.42 %0,1 Pd-Au-ZnO<100nm örneğinin katalizör olarak kullanıldığı kloroform dönüşüm reaksiyonlarına ait grafikler



Şekil 3.43 %0,1 Pd-Au-ZnO/%6Al₂O₃ örneğinin katalizör olarak kullanıldığı kloroform dönüşüm reaksiyonlarına ait grafikler

3.3.2 Gerçek su örnekleri için katalitik test

Gerçek su örnekleri içinde bulunan kloroformun deklorasyonu için hazırlanan katalizörlerden sentetik su örnekleri için en iyi sonuç veren Pd/Au/TiO₂ (Degussa P25)(H₂/N₂) örneği kloroformun klorlarının giderilmesi için kullanılmıştır.

Gerçek su örneği olarak ABD’de bulunan Dupont firmasından atık su örnekleri alınmıştır.

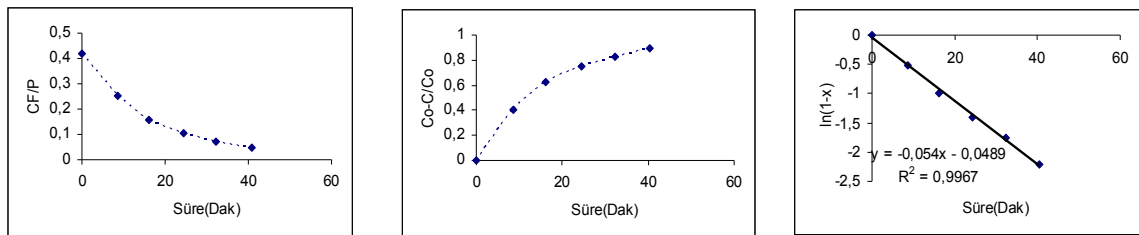
Dupont firması 1802 yılında kurulmuş 70’in üzerinde ülkede faaliyette bulunmaktadır. DuPont, tarım, beslenme, elektronik, plastik, iletişim, güvenlik ve korunma, ev ve yapı, ulaşım ve giysi gibi pek çok sektörde ürün ve hizmetlerini sunmaktadır.

Bu firmadan alınan 8 ppm, 48 ppm ve 2200 ppm kloroform içeren atık su örneklerine bölüm 3.3’de anlatıldığı şekilde katalitik test uygulanmıştır. Sonuçlar çizelge 3.15’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.15 Gerçek su örneklerinde katalitik test uygulanması

	Örnek	Katalizör	Kloroform Miktarı (mg/L)	Pd (w%)	Au (w%)	Reaktöre Eklenen Pd Miktarı (g)	Reaktöre Eklenen Katalizör Miktarı (g)	k_{cat} (Lg _{Pd} ⁻¹ dk ⁻¹)
1	Dupont	Pd/Au/ TiO ₂	8	0,1	1	5x10 ⁻⁴	0,5	18,68
2	Dupont	Pd/Au/ TiO ₂	48	0,1	1	5x10 ⁻⁴	0,5	6,05
3	Dupont	Pd/Au/ TiO ₂	2200	0,1	1	5x10 ⁻⁴	0,5	-

Gerçek su örneklerine uygulanan katalitik test ile reaksiyon hız sabitlerinin hesaplanması



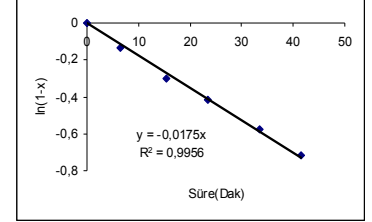
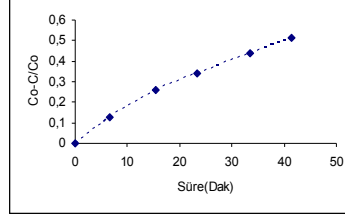
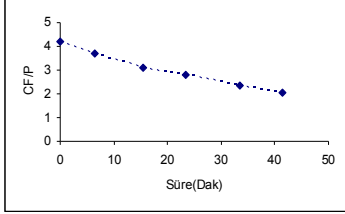
Şekil 3.44 %0,1 Pd-Au-TiO₂ örneğinin katalizör olarak kullanıldığı 8 ppm kloroform içeren su örneğinin katalitik test sonuçları

$k = 0,054 \text{ dk}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Ancak Reaksiyon hız sabiti hesaplanırken katalizör konsantrasyonu da dikkate alınır;

$$(0,5 \times 0,1) / 100 = 5 \times 10^{-4} \text{ g Pd}$$

$$5 \times 10^{-4} \text{ g Pd} / 0,173 \text{ L çözelti} = 2,89 \times 10^{-3} \text{ g/L Pd}$$

$$0,054 / 2,89 \times 10^{-3} = \mathbf{18,68 \text{ Lg}_{Pd}^{-1} dk^{-1}}$$
 olarak reaksiyon hız sabiti hesaplanır.



Şekil 3.45 %0,1 Pd-Au-TiO₂ örneğinin katalizör olarak kullanıldığı 48 ppm kloroform içeren su örneğinin katalitik test sonuçları

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 Katalizörlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu-Yapı Aydınlatılması

Bu çalışmada Pd/Au/TiO₂ (Degussa P25)(H₂/N₂), Pd/Au/ZnO<100nm(H₂/N₂), Pd/Au/ZnO-%6Al₂O₃ (H₂/N₂), Pd/Au/ZnO < 5 µm(H₂/N₂), Pd/Au/ZrO₂ < 100 nm (H₂/N₂), Pd/Au/ZrO₂ < 5 µm (H₂/N₂), katalizörleri hazırlanmış ve yapısı aydınlatılmıştır. Elde edilen katalizörlerin SEM fotoğrafları çekilmiş, SEM-EDS analizleri ve bazılarının BET yüzey analizleri yapılmıştır. Katalizörlerin içindeki metal miktarları AAS ile belirlenmiştir.

Uygulama yapmak amacıyla ,ticari olarak Jonhnson Matthey firmasından temin edilen Pd oranları farklı olan ve değişik oranlarda nem içeren 6 çeşit katalizör (%1)Pd/Au/Al₂O₃ (%0 Nem), (%1)Pd/Au/Al₂O₃ (%0,35 Nem), (%1)Pd/Au/Al₂O₃ (%0,66 Nem), (%0,1)Pd/Au/Al₂O₃ (%0 Nem), (%0,1)Pd/Au/Al₂O₃ (%0,38 Nem), (%0,1)Pd/Au/Al₂O₃ (%0,50 Nem) kullanılarak kloroform deklorinasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir.

Yine ticari olarak AuTEK firmasından temin edilen AuTEK (%1)Au/Al₂O₃, AuTEK (%1)Au/ZnO, AuTEK (%1)Au/ TiO₂ maddeleri katalizör olarak kloroform deklorinasyon reaksiyonunda kullanılmıştır.

İkinci aşamada ise AuTEK firmasından temin edilen bu katalizörlere bölüm 3.2.2’de anlatılan impregnation tekniği kullanılarak %0.1 oranında Pd eklenmiştir. Bu yöntemle elde edilen (%0,1) Pd/ (%1)Au/ Al₂O₃, (%0,1) Pd/ (%1)Au / ZnO, (%0,1) Pd/ (%1)Au / TiO₂ maddeleri de yine uygulamada kullanılmıştır.

Daha sonra da hazırlanan ve yapısı aydınlatılan katalizörler kloroform deklorinasyon reaksiyonunda katalizör olarak kullanılmış ve reaksiyon hız sabitleri hesaplanmıştır.

4.1.1 Pd/Au/TiO₂ (P25)(H₂/N₂) katalizörünün hazırlanması-Karakterizasyonu- Yapı Aydınlatılması

Pd/Au/TiO₂ Bölüm 3.2.3’de anlatıldığı gibi hazırlanmıştır.

Bütün aşamalarda örnek fotoğrafları çekilerek şekil 3.2’de gösterilmiştir.

Ayrıca BET yüzey analizi yapılmıştır. Sonuçlar çizelge 3.3’de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde TiO₂(P-25) ‘e ait yüzey alanının 60 m²/g iken Au eklendiğinde 54 m²/g’a düştüğü, Pd eklendiğinde ise 52 m²/g olduğu görülmüştür. Destek maddesinin yüzey alanının azalması Au’nun destek maddesi üzerine yerleştiğini gösterirken Pd eklendiğinde pek değişim olmaması Pd’un çoğunlukla Au’nun üzerine yerleştiğini düşündürmektedir. Bir kısım Pd’un TiO₂ üzerinde de olabileceği düşünülmektedir.

Örnek içindeki Au ve Pd miktarları AAS ölçümü ile belirlenerek sonuçlar çizelge 3.4’de gösterilmiştir. Örnek içinde % 1,250 oranında Au ve % 0,098 oranında Pd olduğu bulunmuştur.

Hazırlanan ürünün SEM fotoğrafları çekilmiştir. Şekil 3.3’de Pd/Au/TiO₂ (H₂/N₂) örneğine ait SEM fotoğrafını göstermektedir. Fotoğraf 80.000 büyütmede 100 nm ölçeğinde alınmıştır. İncelendiğinde 20-60 nm aralığında partiküller görülmektedir. Bu partiküllerin destek maddesi olarak kullanılan ticari TiO₂’ye ait olduğu bilinmektedir. Dikkatle incelendiğinde bu partiküllerin üzerinde ve aralarında 10 nm ve daha küçük boyutlarda partiküllerin varlığı dikkat çekmektedir. Bu partiküllerin de Pd veya Au nanopartiküller olduğu düşünülmekle birlikte hangisinin Pd hangisinin Au olduğu ayırt edilememektedir.

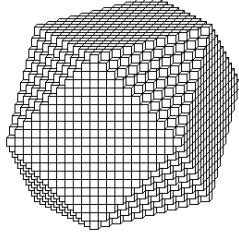
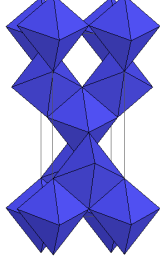
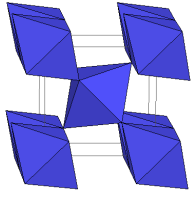
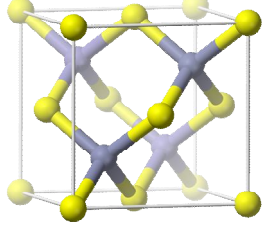
Örneğe ait SEM-EDS analiz sonuçları Şekil 3.4’de gösterilmiştir. Örneğin SEM analizinde % 0.1 oranında Pd, % 1.89 oranında Au, % 45.31 O ve % 51.67 oranında Ti içerdiği görülmüştür.

En iyi katalitik aktivite gösteren örnekte daha detaylı inceleme yapmak için HR-TEM analizi yaptırılmıştır. Örneğe ait TEM sonuçları Şekil 3.5, 3.6, 3.7, 3.8 ve 3.9’da gösterilmiştir.

Şekil 3.5 0,2 µm ölçekte alınmıştır ve genel dağılım konusunda bilgi vermektedir. Genel dağılımın iyi olduğu ve homojen olduğu da görülmektedir.

Şekil 3.6’da ise 20 ve 50 nm ölçeğinde fotoğraflar çekilmiştir. Bu fotoğraflar incelendiğinde kristal yapılar çok net olarak görülmektedir. Çizelge 4.1’de verilmiş olan kristal yapılar ile karşılaştırıldığında Au’nun hekzaoktahedral yapısı, Pd’un hekzaoktahedral yapısı ve TiO₂’nin tetragonal yapısı TEM fotoğraflarından görülmektedir.

Çizelge 4.1 Kullanılan elementlerin ve destek maddelerinin kristal yapıları

Altın(Au) Paladyum(Pd)	İzometrik Hekzaoktahedral	
Titanyum dioksit (TiO ₂)	Anataz Tetragonal	
	Rutil	
Çinkooksit (ZnO) Zirkonyumoksit (ZrO ₂)	Kübik	

Şekil 3.8’de 5 nm yüksek büyültme yapıp yüksek çözünürlükte aydınlık alan görüntüsü alınmıştır.

Ayrıca Mapping ile inceleme yapılmıştır. Şekil 3.9'dan görüleceği gibi Pd ve Au'nun varlığı ortaya çıkmıştır.

Bu sonuçlar bize başarılı bir şekilde katalizör hazırlandığını, istenilen düşük nanoboyutlarda tanecikler elde edildiğini göstermektedir.

4.1.2 Pd/Au/ZnO<100nm(H₂/N₂) katalizörünün hazırlanması-Karakterizasyonu- Yapı Aydınlatılması

Pd/Au/ZnO<100 nm Bölüm 3.2.4'de anlatıldığı gibi hazırlanmıştır.

Her bir aşamaya ait örnek fotoğrafları çekilmiştir. Bu fotoğraflar şekil 3.10'da gösterilmiştir.

Örnek içindeki Au ve Pd miktarları AAS ölçümü ile belirlenmiştir. Sonuçlar çizelge 3.5'de gösterilmiştir. Örnek içinde %1,133 oranında Au ve % 0,072 oranında Pd olduğu bulunmuştur.

Hazırlanan ürünün SEM fotoğrafı çekilmiştir. Şekil 3.11 Pd/Au/ZnO<100 nm (H₂/N₂) örneğine ait SEM fotoğrafını göstermektedir.

Partiküllerin 100 nm'den küçük olduğu görülmektedir. Bu partiküllerin destek maddesine ait olduğu bu partiküllerin üzerinde küçük noktalar şeklinde görünen partiküllerin ise Au ve Pd olduğu düşünülmektedir.

Örneğe ait SEM-EDS analiz sonuçları şekil 3.12'de gösterilmiştir. Analizde % 1,22 oranında Au, %0,1 oranında Pd, % 20,30 O ve % 78,09 oranında Zn içerdiği görülmüştür.

4.1.3 Pd-Au-ZnO-%6Al₂O₃(H₂/N₂) katalizörünün hazırlanması-Karakterizasyonu- Yapı Aydınlatılması

Pd-Au-ZnO-%6Al₂O₃(H₂/N₂) Bölüm 3.2.5'de anlatıldığı gibi hazırlanmıştır.

Bütün aşamalarda örnek fotoğrafları çekilmiştir. Bu fotoğraflar şekil 3.13'de gösterilmiştir.

Örnek içindeki Au ve Pd miktarları AAS ölçümü ile belirlenmiştir. Sonuçlar çizelge 3.6'da gösterilmiştir. Örnek içinde %0,741 oranında Au ve % 0,081 oranında Pd olduğu bulunmuştur.

Hazırlanan ürünün SEM fotoğrafı çekilmiştir. Şekil 3.14 Pd-Au-ZnO-%6Al₂O₃(H₂/N₂) örneğine ait SEM fotoğrafını göstermektedir.

SEM fotoğrafı incelendiğinde hangisinin ZnO hangisinin Al₂O₃ partikülleri olduğu anlaşılamamakta ancak bu partiküller üzerindeki küçük partiküllerin Pd-Au olduğu düşünülmektedir.

Şekil 3.15'de gösterilen SEM-EDS analiz sonuçları incelendiğinde örnek içinde %0,91 oranında Au, %0,09 oranında Pd, %71,79 oranında Zn, %2,44 oranında Al ve %21,63 oranında O olduğu görülmektedir.

4.1.4 Pd-Au-ZnO (H₂/N₂) katalizörünün hazırlanması-Karakterizasyonu- Yapı Aydınlatılması

Bölüm 3.2.6'da anlatıldığı gibi hazırlanan Pd/Au/ZnO'ya ait örnek fotoğrafları çekilmiştir. Bu fotoğraflar şekil 3.16'da gösterilmiştir.

BET yüzey analizi yapılmıştır. Sonuçlar çizelge 3.7'de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde ZnO'ya ait yüzey alanının 45 m²/g iken Au eklendiğinde 38 m²/ g'a düştüğü, Pd eklendiğinde ise 39 m²/g olduğu görülmüştür. Destek maddesinin yüzey alanının azalması Au'nun destek maddesi üzerine yerleştiğini gösterirken Pd eklendiğinde değişim olmaması Pd'un çoğunlukla Au'nun üzerine yerleştiğini düşündürmektedir.

Örnek içindeki Au ve Pd miktarları AAS ölçümü ile belirlenmiştir. Sonuçlar çizelge 3.8'de gösterilmiştir. Örnek içinde %1,342 oranında Au ve % 0,091 oranında Pd olduğu bulunmuştur.

Örneğe ait SEM fotoğrafı çekilmiştir. Şekil 3.17'de Pd/Au/ZnO (H₂/N₂) örneğine ait SEM fotoğrafı görülmektedir. SEM fotoğrafından da görüleceği üzere ZnO destek maddesinin partikül büyüklüğü 100 nm'den büyük iken bu partiküllerin üzerinde küçük partiküller bulunmaktadır. Bu partiküllerin Pd-Au olduğu düşünülmektedir.

Şekil 3.18’de gösterilen SEM-EDS analiz sonuçları incelendiğinde örnek içinde % 0,93 oranında Au, %0,07 oranında Pd, %75,21 oranında Zn ve %21,48 oranında O olduğu görülmektedir.

4.1.5 Pd-Au-ZrO₂<100 nm(H₂/N₂) katalizörünün hazırlanması-Karakterizasyonu-Yapı Aydınlatılması

Pd-Au-ZrO₂<100 nm(H₂/N₂) Bölüm 3.2.7’de anlatıldığı gibi hazırlanmıştır. Her bir aşamaya ait örnek fotoğrafları çekilmiştir. Bu fotoğraflar şekil 3.19’da gösterilmiştir.

Örnek içindeki Au ve Pd miktarları AAS ölçümü ile belirlenmiştir. Sonuçlar çizelge 3.9’da gösterilmiştir. Örnek içinde %0,920 oranında Au ve % 0,093 oranında Pd olduğu bulunmuştur.

Hazırlanan ürünün SEM fotoğrafı çekilmiştir. Şekil 3.20’de Pd-Au-ZrO₂<100 nm(H₂/N₂) örneğine ait SEM fotoğrafları görülmektedir. Fotoğraflarda Pd ve Au çok iyi ayırt edilememekle birlikte şekil 3.21’de gösterilen SEM-EDS analiz sonuçlarına göre örnek içinde %1,01 oranında Au ve %0,08 oranında Pd olduğu bulunmuştur.

4.1.6 Pd-Au-ZrO₂<5µm (H₂/N₂) katalizörünün hazırlanması-Karakterizasyonu- Yapı Aydınlatılması

Pd-Au-ZrO₂<5µm (H₂/N₂) bölüm 3.2.8’de anlatıldığı gibi hazırlanmıştır.

Her bir aşamaya ait örnek fotoğrafları çekilmiştir. Bu fotoğraflar şekil 3.22’de gösterilmiştir.

BET yüzey analizi yapılmıştır. Sonuçlar çizelge 3.10’da verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde ZrO₂’ye ait yüzey alanının 54 m²/g iken Au eklendiğinde 45 m²/ g’a düştüğü, Pd eklendiğinde ise 45 m²/g olduğu görülmüştür. Destek maddesinin yüzey alanının azalması Au’nun destek maddesi üzerine yerleştiğini gösterirken Pd eklendiğinde değişim olmaması Pd’un çoğunlukla Au’nun üzerine yerleştiğini düşündürmektedir.

Örnek içindeki Au ve Pd miktarları AAS ölçümü ile belirlenmiştir. Sonuçlar çizelge 3.11’de gösterilmiştir. Örnek içinde %1,326 oranında Au ve % 0,130 oranında Pd olduğu bulunmuştur.

Hazırlanan ürünün SEM fotoğrafı çekilmiştir. Şekil 3.22’de Pd-Au-ZrO₂<5µm (H₂/N₂) örneğine ait SEM fotoğrafları görülmektedir. Fotoğraflarda Pd ve Au ayırt edilememekle birlikte şekil 3.24’de gösterilen SEM-EDS analiz sonuçlarına göre örnek içinde %1,08 oranında Au ve %0,16 oranında Pd olduğu bulunmuştur.

4.2 Hazırlanan maddelerin kloroformun deklorinasyon reaksiyonunda katalizör olarak kullanılması

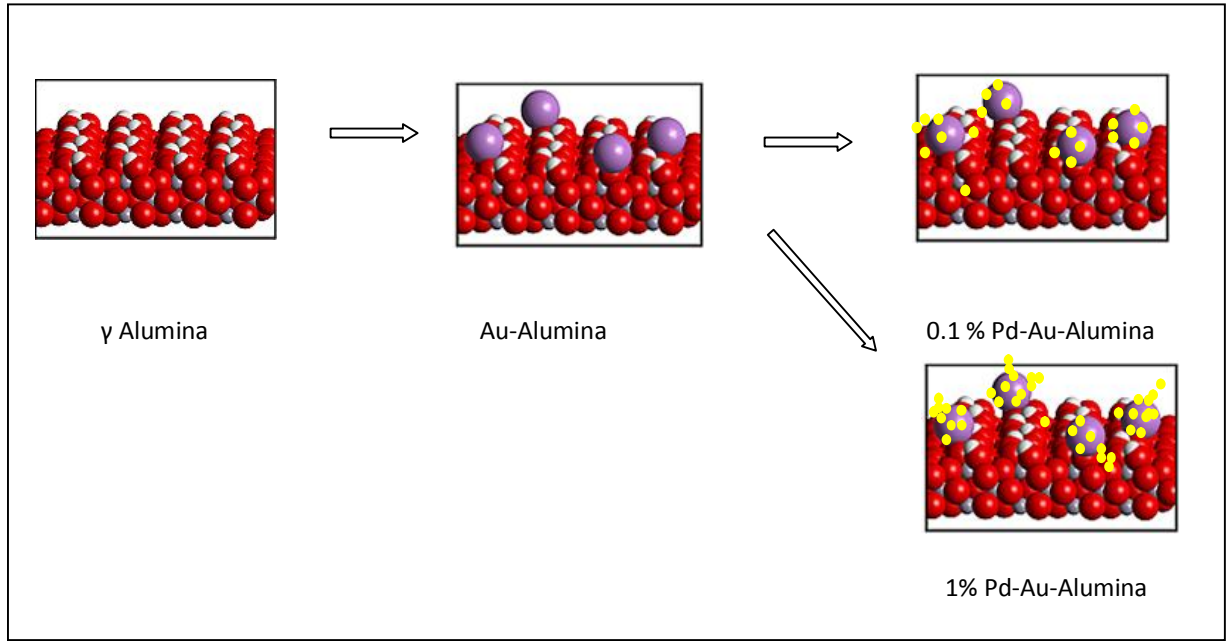
Bu bölümde hazırlanan maddeler sulu ortamda çözünmüş olan kloroformun klorlarının giderilmesi reaksiyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Sonuçlar ticari katalizörün reaksiyonda kullanımıyla elde edilen sonuçlarla kıyaslanmıştır. Kloroformun deklorinasyon reaksiyonu GC ile takip edilmiştir. Şekil 2.22’de yöntem kısaca akım şeması halinde özetlenmiştir.

4.2.1 Jonhson Matthey ticari katalizörlerin kullanımıyla kloroformun deklorinasyonu

Jonhson Matthey firmasından temin edilen ve farklı oranlarda Pd içeren ticari katalizörler kloroform deklorinasyon reaksiyonunda kullanılmıştır. Bölüm 3.3.1.1’ de anlatıldığı gibi çalışma yapılarak hız sabitleri hesaplanmıştır. Çizelge 3.12’de ve şekil 3.26, 3.27, 3.28, ,3.29, 3.30 ve 3.31’de gösterilen sonuçlar incelendiğinde farklı Pd miktarlarının reaksiyon hızını etkilediği görülmektedir.

Au’nun Pd’un katalitik etkisini elektronik ve geometrik etkilerden dolayı arttırdığı literatürden bilinmektedir. (Nutt, M., vd.[101]).

Jonhson Matthey ticari katalizörlerden aynı miktarda kullanıldığında %0,1 oranında Pd içeren katalizör örneklerinin %1 Pd içeren katalizör örneklerine göre daha iyi sonuç verdiği reaksiyon hızını arttırdığı görülmektedir. Bu sonuçlar Pd miktarı artışının Au ile Pd arasında etkileşimi azaltarak yalnızca Pd katalizör gibi davranmasıyla açıklanabilir. Bu durumun şematik olarak açıklanması şekil 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1 Şematik olarak Pd yüzdesinin katalizörün etkinliğine etkisinin gösterimi

Farklı oranda nem içeren katalizörlerin farklı sonuçlar vermesi katalizörün içine katılan nem çekici maddenin reaksiyonu engellediği şeklinde düşünülebilir.

Yaklaşık %50 nem içeren %1 Pd-Au-Al₂O₃ için reaksiyon hız sabiti 1,23 iken %0,1 Pd-Au-Al₂O₃ katalizörü kullanıldığında reaksiyon hız sabiti 6,23 olmuştur.

Johnson Matthey katalizörlerinin kloroform deklorinasyonunda kullanılmasıyla elde edilen sonuçlardan yararlanılarak daha sonraki çalışmalarda Pd yüzdesinin %0,1 olarak alınmasına karar verilmiştir.

4.2.2 AuTEK (World Gold Council) ticari katalizörlerin modifiye edilmesi ile elde edilen katalizörlerin kullanımıyla kloroformun deklorinasyonu

AuTEK firmasından temin edilen farklı destek maddeleri üzerinde % 1 Au içeren örnekler kontrol amaçlı olarak katalizör olarak kullanılmış anlamlı sonuç alınamayınca impregnation yöntemiyle bunların üzerine bölüm 3.2.2’de anlatıldığı gibi Pd tutturulmuştur. Bölüm 3.3.1.2’de anlatıldığı gibi çalışma yapılarak hız sabitleri hesaplanmıştır. Sonuçlar çizelge 3.13’de ve şekil 3.32, 3.33, 3.34, 3.35, 3.36 ve 3.37’de gösterilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde yalnızca Au-destek maddesi katalizör olarak kullanıldığında reaksiyon hızında bir değişiklik görülmemiştir. Pd eklendiğinde ise

reaksiyon hızında bir artış olmuştur. Bu çalışmada yine farklı oranlarda Pd eklenerek sonuçlar incelenmiştir.

Bu çalışma bize etkin bir katalizör hazırlanması için uygun bir destek katısı seçmemize yardım etmiştir. Al_2O_3 , ZnO ve TiO_2 destek maddeleri içinde kloroform deklorasyonu için en iyi sonucu %0,1Pd-%1 Au- TiO_2 katalizörü vermiştir.

Bu farkın, destek maddelerinin kristal yapılarının farklı olmasından ileri geldiği düşünülmektedir. Destek maddelerinin kristal yapıları çizelge 4.1’de gösterilmiştir.

4.2.3 Hazırlanan katalizörlerin kullanımıyla kloroformun deklorasyonu

Jonhson Matthey katalizörlerin kullanımıyla uygun Pd oranı %0,1 olarak belirlendikten sonra ve AuTEK katalizörlerin kullanımıyla uygun destek maddesi seçildikten sonra Pd/Au/ TiO_2 (Degussa P25)(H_2/N_2), Pd/Au/ ZnO <100nm(H_2/N_2), Pd/Au/ ZnO -%6 Al_2O_3 (H_2/N_2), Pd/Au/ ZnO < 5 μm (H_2/N_2), Pd/Au/ ZrO_2 < 100 nm (H_2/N_2), Pd/Au/ ZrO_2 < 5 μm (H_2/N_2), katalizörleri bölüm 3.2’de anlatıldığı gibi hazırlanmıştır. Pd/Au/ TiO_2 (Degussa P25)(H_2/N_2), Pd/Au/ ZnO < 5 μm (H_2/N_2), Pd/Au/ ZrO_2 < 5 μm (H_2/N_2), Pd/Au/ ZnO <100nm(H_2/N_2), Pd/Au/ ZnO -%6 Al_2O_3 (H_2/N_2), Pd/Au/ ZrO_2 < 100 nm (H_2/N_2), Pd/Au/ ZnO <100nm(H_2/N_2), Pd/Au/ ZnO -%6 Al_2O_3 (H_2/N_2), Pd/Au/ ZrO_2 < 100 nm (H_2/N_2) katalizörleri bölüm 3.1.4’de anlatıldığı şekilde katalizör olarak kloroform deklorasyonunda kullanılarak hız sabitleri hesaplanmıştır. Sonuçlar çizelge 3.14’de ve şekil 3.20, 3.21 ve 3.22’de gösterilmiştir.

4.2.3.1 Pd/Au/ TiO_2 (P25)(H_2/N_2) katalizörünün katalitik testte kullanılması

Bölüm 3.2.3’de anlatıldığı gibi hazırlanan Pd/Au/ TiO_2 (P25)(H_2/N_2) kloroformun deklorasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Sonuçlar çizelge 3.14’de verilmiştir.

Kontrol amaçlı olarak TiO_2 (P25), %1Au/ TiO_2 (P25), Pd/Au/ TiO_2 (P25)(H_2/N_2) kloroformun klorlarının uzaklaştırılmasında katalizör olarak kullanılmış TiO_2 (P25), %1Au/ TiO_2 (P25) maddelerinin bu reaksiyonda katalizör görevi görmediği, Pd/Au/ TiO_2 (P25)(H_2/N_2)’nin ise aktif bir katalizör olduğu görülmüştür.

Pd/Au/ TiO_2 (Degussa P25)(H_2/N_2) katalizörü kloroform deklorasyonunda en aktif katalizördür. Reaksiyon hızı 24,43 gibi yüksek bir değer bulunmuştur. Literatürde Lowry ve Reinhard’ın yaptığı çalışmada kloroform deklorasyonunda %1 Pd- Al_2O_3

katalizörünü kullanarak reaksiyon hızı $0,014 \text{ Lg}_{\text{Pd}}^{-1}\text{dk}^{-1}$ olarak bulunmuş (Lowry, V.G and Reinhard, M., 1999), Mackenzie ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ise %0,5 Pd- Al_2O_3 kullanılmış ve reaksiyon hızı $0,8 \text{ Lg}_{\text{Pd}}^{-1}\text{dk}^{-1}$ bulunmuştur (Mackenzie K., vd., 2006) . Bu çalışmada ise kloroform deklorinasyon reaksiyonunda kullanılmak üzere hazırlanan farklı katalizörler kullanılmıştır. En başarılı katalizör %0,1Pd-%1Pd- TiO_2 katalizörüdür. Bu katalizörle kloroform deklorinasyon reaksiyon hız sabiti $24,43 \text{ Lg}_{\text{Pd}}^{-1}\text{dk}^{-1}$ olarak ölçülmüştür.

4.2.3.2 Pd/Au/ZnO<100nm(H_2/N_2) katalizörünün katalitik testte kullanılması

Bölüm 3.2.4’de anlatıldığı gibi hazırlanan Pd-Au-ZnO<100nm (H_2/N_2) kloroformun deklorinasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Sonuçlar çizelge 3.14’de verilmiştir.

Kontrol amaçlı olarak ZnO<100nm , %1Au/ ZnO<100nm, Pd/Au/ ZnO<100nm (H_2/N_2) kloroformun klorlarının uzaklaştırılmasında katalizör olarak kullanılmış ZnO<100nm , %1Au/ ZnO<100nm maddelerinin bu reaksiyonda katalizör görevi görmediği, Pd/Au/ ZnO<100nm (H_2/N_2)’nin ise katalizör görevi yaptığı görülmüştür. Reaksiyon hızı $14,64 \text{ Lg}_{\text{Pd}}^{-1}\text{dk}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

4.2.3.3 Pd-Au-ZnO-%6 Al_2O_3 (H_2/N_2) katalizörünün katalitik testte kullanılması

Bölüm 3.2.5’de anlatıldığı gibi hazırlanan Pd-Au-ZnO-%6 Al_2O_3 (H_2/N_2) kloroformun deklorinasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Sonuçlar çizelge 3.14’de verilmiştir.

Kontrol amaçlı olarak ZnO-%6 Al_2O_3 , %1Au/ ZnO -%6 Al_2O_3 , Pd/Au/ ZnO -%6 Al_2O_3 (H_2/N_2) kloroformun klorlarının uzaklaştırılmasında katalizör olarak kullanılmış ZnO-%6 Al_2O_3 , %1Au/ ZnO -%6 Al_2O_3 maddelerinin bu reaksiyonda katalizör görevi görmediği Pd/Au/ ZnO -%6 Al_2O_3 (H_2/N_2)’nin ise katalizör görevi yaptığı görülmüştür. Reaksiyon hızı $7,68 \text{ Lg}_{\text{Pd}}^{-1}\text{dk}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

4.2.3.4 Pd-Au-ZnO (H_2/N_2) katalizörünün katalitik testte kullanılması

Bölüm 3.2.6’da anlatıldığı gibi hazırlanan Pd-Au-ZnO (H_2/N_2) kloroformun deklorinasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Sonuçlar çizelge 3.14’de verilmiştir.

Kontrol amaçlı olarak ZnO , %1Au/ ZnO, Pd/Au/ ZnO (H₂/N₂) kloroformun klorlarının uzaklaştırılmasında katalizör olarak kullanılmış ZnO , %1Au/ ZnO maddelerinin bu reaksiyonda katalizör görevi görmediği, Pd/Au/ ZnO (H₂/N₂)'nin ise katalizör görevi yaptığı görülmüştür. Reaksiyon hızı 8,49 Lg_{Pd}⁻¹dk⁻¹olarak bulunmuştur.

4.2.3.5 Pd-Au-ZrO₂<100 nm(H₂/N₂) katalizörünün katalitik testte kullanılması

Bölüm 3.2.7'de anlatıldığı gibi hazırlanan Pd-Au-ZrO₂<100nm (H₂/N₂) kloroformun deklorinasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Sonuçlar çizelge 3.14'de verilmiştir.

Kontrol amaçlı olarak ZrO₂<100nm , %1Au/ ZrO₂<100nm, Pd/Au/ ZrO₂<100nm (H₂/N₂) kloroformun klorlarının uzaklaştırılmasında katalizör olarak kullanılmış ZrO₂<100nm , %1Au/ ZrO₂ <100nm maddelerinin bu reaksiyonda katalizör görevi görmediği, Pd/Au/ ZrO₂<100nm (H₂/N₂)'nin ise katalizör görevi yaptığı görülmüştür. Reaksiyon hızı 9,72 Lg_{Pd}⁻¹dk⁻¹olarak bulunmuştur.

4.2.3.6 Pd-Au-ZrO₂<5µm (H₂/N₂) katalizörünün katalitik testte kullanılması

Bölüm 3.2.8'de anlatıldığı gibi hazırlanan Pd-Au-ZrO₂<5µm (H₂/N₂) kloroformun deklorinasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Sonuçlar çizelge 3.14'de verilmiştir.

Kontrol amaçlı olarak ZrO₂ , %1Au/ ZrO₂, Pd/Au/ ZrO₂ (H₂/N₂) kloroformun klorlarının uzaklaştırılmasında katalizör olarak kullanılmış ZrO₂ , %1Au/ ZrO₂ maddelerinin bu reaksiyonda katalizör görevi görmediği, Pd/Au/ ZrO₂ (H₂/N₂)'nin ise katalizör görevi yaptığı görülmüştür. Reaksiyon hızı 4,53 Lg_{Pd}⁻¹dk⁻¹olarak bulunmuştur.

4.3 %0,1 Pd-%1Au-TiO₂ katalizörünün gerçek su örneklerinde bulunan kloroformun deklorinasyonu için kullanılması

Dupont firmasından alınan 8 ppm, 48 ppm ve 2200 ppm kloroform içeren atık su örneklerine bölüm 3.3.2'de anlatıldığı gibi katalitik test uygulanmıştır. Sonuçlar çizelge 3.15'de verilmiştir.

Yaklaşık 8 ppm kloroform içeren su örneği için reaksiyon hız sabiti 18, 68 Lg_{Pd}⁻¹dk⁻¹ bulunurken yaklaşık 48 ppm kloroform içeren örnek için reaksiyon hız sabiti 6,05 bulunmuştur. 2200 ppm kloroform içeren su örneğinde ise aynı şartlarda başarılı sonuç

alınamamıştır. Katalizör miktarı arttırıldığında ve atık su örneğine bir ön arıtma yapıldığında daha başarılı sonuçlar elde edileceği düşünülmektedir.

Çalışma kısaca özetlenecek olursa;

Elektronik endüstrisinde, küçük ölçekli kimyasal üretiminde, tekstil yıkama endüstrisinde kullanılan organik bileşikler(Trikloroetilen(TCE), Karbon tetraklorür, kloroform) yeraltı sularına karışmaktadır. Klorlu bileşikler akciğerlere zarar vermekte, düşüklere ve kansere neden olmaktadır.

Bu çalışmada insan sağlığına oldukça zararlı olan kloroformun sulu ortamdan uzaklaştırılması için nano boyutta katalizörler hazırlanmış ve kloroform deklorinasyonunda kullanılmıştır.

Bu çalışmaya ABD Texas Houston'da bulunan Rice Üniversitesinde başlanmış, çalışmanın bir kısmı orada yapıldıktan sonra Yıldız Teknik Üniversitesinde sistem kurularak yeni katalizörler hazırlanmış ve çalışmaya burada devam edilmiştir.

Kloroform deklorinasyonu için öncelikle ticari katalizör olarak Johnson Matthey firmasından temin edilen katalizörler kullanılmıştır. Destek maddesi olarak Al_2O_3 kullanılan bu katalizörler, %1 Au ve %0,1 - %1 olmak üzere iki farklı oranda Pd içermektedir. %1 Pd içeren katalizör kullanıldığında kloroform deklorinasyon reaksiyon hızı $1,23 Lg_{Pd}^{-1}dk^{-1}$ bulunurken %0,1 Pd içeren katalizör kullanıldığında reaksiyon hızı $6,23 L/g_{Pd}/dak'$ ya ulaşmıştır. Bu çalışmadan %0,1 Pd-%1Au- Al_2O_3 katalizörünün %1 Pd-%1Au- Al_2O_3 katalizörüne göre daha iyi sonuç verdiği gözlemlenmiştir. Bu durum incelendiğinde, Pd ile Au arasındaki oranın etkili olduğu görülmüştür. Au'nun Pd'nin katalitik aktivitesini elektronik ve geometrik etkileşimler nedeniyle arttırdığı literatürde belirtilmektedir. Bu durumda %0,1 Pd kullanıldığında Au ile Pd arasındaki etkileşimin arttığı, bu nedenle katalitik aktivitenin de arttığı görülmüştür. %1 Pd kullanıldığında ise Pd'un tabakalar oluşturduğu, Au ile Pd arasındaki etkileşimin azaldığı ve maddenin yalnızca Pd katalizör gibi davrandığı görülmüştür.

Buradan yola çıkılarak AuTEK firmasından (%1)Au/ Al_2O_3 , (%1)Au/ ZnO, (%1)Au/ TiO_2 örnekleri temin edilmiş ve katalizör olarak kullanılmıştır ancak herhangi bir katalitik aktivite görülememiştir. Bu durumda temin edilen örnekler üzerine %0,1 ve %1 oranında Pd impregnation tekniğiyle eklenmiştir. Örnekler kloroform deklorinasyon

reaksiyonunda kullanıldığında %0,1 Pd içeren katalizörler ile iyi aktiviteler elde edilmiştir. En iyi sonuç %0,1Pd-%1Au-TiO₂ örneğiyle elde edilmiştir. Sırasıyla %0,1Pd-Au- Al₂O₃, %0,1 Pd-Au-ZnO ve %0,1Pd-Au-TiO₂ katalizörler kullanıldığında reaksiyon hızının sırasıyla 8,75 Lg_{Pd}⁻¹dk⁻¹, 4,53 Lg_{Pd}⁻¹dk⁻¹ ve 14,81 Lg_{Pd}⁻¹dk⁻¹ olduğu görülmüştür. Buradan elde edilen sonuçlar bize kullanılan destek maddelerinin kristal yapılarının önemli olduğu, farklı destek maddelerinin kullanılması ile farklı reaksiyon hızlarına ulaşılacağını göstermiştir.

Deneyden çıkarılan neticelere dayanılarak farklı destek maddeleri seçilmiş ve bunlar üzerine öncelikle deposition-precipitation tekniği ile %1 oranında Au eklenmiş daha sonra impregnation tekniği ile örnekler üzerine %0,1 oranında Pd eklenmiştir. Pd/Au/TiO₂ (Degussa P25)(H₂/N₂), Pd/Au/ZnO<100nm(H₂/N₂), Pd/Au/ZnO-%6Al₂O₃ (H₂/N₂), Pd/Au/ZnO < 5 µm(H₂/N₂), Pd/Au/ZrO₂ < 100 nm (H₂/N₂), Pd/Au/ZrO₂ < 5 µm (H₂/N₂), maddeleri hazırlanarak SEM fotoğrafları çekilmiş, EDS analizleri yapılmıştır. BET ile yüzey alanları ölçülmüştür. Ayrıca AAS kullanılarak hazırlanan örnekler içindeki Pd ve Au miktarları belirlenmiştir. En iyi sonuç alınan örnek olan Pd/Au/TiO₂ (P25)(H₂/N₂) örneğine ait TEM fotoğrafları alınmıştır. Ayrıca Mapping tekniği ile de incelenmiştir.

SEM-EDS analizlerinden de örnekler içinde Pd ve Au'nun olduğu kanıtlanmıştır.

Ayrıca yapılan TEM analizlerinde homojen bir dağılım olduğu görülmüş ayrıca kristal yapılar net olarak ortaya çıkmıştır. Mapping tekniğinde de yine Pd ve Au'nun varlığı görülmüştür.

Hazırlanan ve yapısı aydınlatılan katalizörler, kloroform deklorinasyon reaksiyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Yaklaşık 6 ppm kloroform içeren ve iç standart olarak pentan içeren su örnekleri hazırlanmış bu örneklerden Hidrojen gazı geçirilerek dengeye gelmesi için 3 saat karıştırılmıştır. Katalizör eklenmeden önce ve katalizör eklendikten sonra belirli zaman aralıklarında örnekler alınarak GC-MS'e enjekte edilmiş ve kloroform konsantrasyonu izlenmiştir. Kloroform konsantrasyonunun azalarak, ortamdaki kloroformun metana dönüştüğü ve kısa sürede kloroform deklorinasyonunun gerçekleştiği görülmüş, reaksiyon hız sabitleri hesaplanmıştır.

Yapılan literatür araştırmasında önce 1999 yılında Lowry ve Reinhard yaptığı çalışmada kloroform deklorinasyonunda %1 Pd-Al₂O₃ katalizörünü kullanılarak reaksiyon hızını 0,014 Lg_{Pd}⁻¹dk⁻¹ olarak bulmuş, (Lowry ve Reinhard [7]) Mackenzie ve arkadaşları ise 2006 yılında yaptıkları çalışmada %0,5 Pd-Al₂O₃ kullanarak 0,8 Lg_{Pd}⁻¹dk⁻¹ bulmuşlardır (Mackenzie K. vd.[104]).

Bu çalışmada nano boyutta katalizörler başarıyla hazırlanarak, deklorinasyonu oldukça zor olan kloroformun deklorinasyonu gerçekleştirilip k= 24,43 Lg_{Pd}⁻¹dk⁻¹ bulunmuştur.

Hazırlanan katalizörlerden sentetik su örnekleri için en iyi sonuç veren Pd/Au/TiO₂ (Degussa P25)(H₂/N₂) örneği gerçek su örneği içinden kloroformun klorlarının giderilmesi için kullanılmıştır. Gerçek su örneği için ABD’de bulunan Dupont firmasından alınan farklı miktarlarda kloroform içeren atık su örneklerine katalitik test uygulanmıştır. Yaklaşık 8 ppm kloroform içeren su örneği için reaksiyon hız sabiti 18, 68 Lg_{Pd}⁻¹dk⁻¹ bulunurken yaklaşık 48 ppm kloroform içeren örnek için reaksiyon hız sabiti 6,05 bulunmuştur. 2200 ppm kloroform içeren su örneğinde ise aynı şartlarda başarılı sonuç alınamamıştır. Katalizör miktarı arttırıldığında ve atık su örneğine bir ön arıtma yapıldığında daha başarılı sonuçlar elde edileceği düşünülmektedir.

Gerçekleştirilen çalışma kloroform deklorinasyonuna özgü katalizörler hazırlanması açısından orjinaldir. Ayrıca deklorinasyonu oldukça zor olan kloroformun klorlarının giderilmesini hızlı bir şekilde gerçekleştirmesi için uygulama açısından çalışmayı orjinal kılmaktadır.

Bu çalışmaların diğer araştırmacılara ışık tutacağı hazırlanan bu katalizörlerin su içindeki diğer kirlilikleri de etkin bir şekilde giderebileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

-
- [1] Kung H.H. ve Kung C.M., (2004). "Nanotechnology: Applications and Potentials for Heterogeneous Catalysis", *Catalysis Today*, 97:219-224.
 - [2] Miyazaki K. ve Islam N., (2007). "Nanotechnology Systems of Innovation-An Analysis of Industry and Academia Research Activities", *Technovation*, 27: 661-675.
 - [3] Shea M.C., (2005). "Future Management Research Directions in Nanotechnology: A case Study", *J.Eng.Technol.Manage.*,22:185-200.
 - [4] Bell A.T., (2003). "The Impact of Nanoscience on Heterogeneous Catalysis", *Science*, 299:1688-1691.
 - [5] Schlögl R. ve Abd Hamid S.B., (2004). "Nanocatalysis: Mature Science Revisited or Something Really New?", *Angew.Chem.Int.Ed.*, 43:1628-1637
 - [6] Narayanan R., Tabor C. ve El-Sayed M.A., (2008). "Can the Observed Changes in the Size or Shape of a Colloidal Nanocatalyst Reveal the Nanocatalysis Mechanism Type: Homogeneous or Heterogeneous?", *To.Catal.*, 48:60-74.
 - [7] Lowry, G.V. ve Reinhard, M., (1999). "Hydrodehalogenation of 1- to 3-Carbon Halogenated Organic Compounds in Water Using a Palladium Catalyst and Hydrogen Gas", *Environ. Sci. Technol*, 33:1905-1910.
 - [8] Artuğ, M.,(2004). Türkiye'deki Barajlarda THM Oluşma Potansiyeli Kinetik Yönü, Yüksek Lisans Tezi, Ortadoğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
 - [9] Rizzo L., Selcuk H., Nikolaou A., Belgiorno V., Bekbolet M. ve Meric S., (2005). "Formation of Chlorinated Organics in Drinking Water of Istanbul (Turkey) and Salerno (Italy)", *Global NEST Journal*, 7(1):95-105.
 - [10] Walsh S., Balbus J.M., Denison R. ve Florini K., (2008). "Nanotechnology: Getting it Right the First Time", *Journal of Cleaner Production*, 16: 1018-1020.
 - [11] Dereli, G. ve Söngü, B., (2007). "Temperature dependence of the tensile properties of single-walled carbon nanotubes: O(N) tight-binding molecular dynamics simulations" *Physical Review B* 75:184104.
 - [12] Skoog,D.A., Holler,F.J. ve Nieman, T.A.,(1998). Enstrümental Analiz Tenel İlkeleri, Bilim Yayıncılık, 5, Ankara.
 - [13] Lines M.G., (2008). "Nanomaterials for Practical Functional Uses", *Journal of Alloys and Compounds*, 449:242-245.

- [14] Cole-Hamilton D.J. ve Tooze R.P., (2006). Catalyst Separation, Recovery and Recycling, Springer.
- [15] Narayanan R., (2005). "Shape Dependent Nanocatalysis and The Effect of Catalysis on The Shape and Size of Colloidal Metal Nanoparticles" Georgia Institute of Technology.
- [16] Teranishi, T. ve Miyake, M., (1998). "Size Control of Palladium Nanoparticles and Their Crystal Structures" Chem. Mat., 10:594-600.
- [17] Yu, W.; Liu, M.; Liu, H. ve Zheng, J., (1999). "Preparation of Polymerstabilized Noble Metal Colloids". J. Colloid Interface Sci.,210: 218–221.
- [18] Li, Y. ve El-Sayed, M.A.,(2001). "The Effect of Stabilizers on the Catalytic Activity and Stability of Pd Colloidal Nanoparticles in the Suzuki Reactions in Aqueous Solution" J. Phys. Chem. B, 105: 8938-8943.
- [19] Wu, S. H. ve Chen, D. H. (2004). "Synthesis and Stabilization of Ni Nanoparticles in a Pure Aqueous CTAB Solution", Chem. Lett., 33(4): 406-407.
- [20] Harriman, A., Thomas, J. M. ve Millward, G. R.,(1987). "Catalytic and structural properties of iridium-iridium dioxide colloids", New Journal of Chemistry, 11: 11-12.
- [21] Narayanan R., ve El-Sayed M.A.,(2003). "Effect of Catalysis on the Stability of Metallic Nanoparticles: Suzuki Reaction Catalyzed by PVP-Palladium Nanoparticles",J. Am. Chem. Soc.,125: 8340-8347.
- [22] Semagina, N. V., Bykov, A. V., Sulman, E. M., Matveeva, V. G., Sidorov, S. N., Dubrovina, L. V., Valetsky, P. M., Kiselyova, O. I., Khokhlov, A. R., Stein, B. ve Bronstein, L. M., (2004). "Selective dehydrolinalool hydrogenation with poly(ethylene oxide)-*block*-poly-2-vinylpyridine micelles filled with Pd nanoparticles"J. Molec. Catal. A: Chem., 208(1-2): 273-284.
- [23] Mevellec, V., Roucoux, A., Ramirez, E., Philippot, K. ve Chaudret, B.,(2004), "Surfactant-stabilized aqueous iridium(0) colloidal suspension: An efficient reusable catalyst for hydrogenation of arenes in biphasic media" Adv. Synth. Catal., 346(1): 72-76.
- [24] Schmid, G., Maihack, V., Lantermann, F. ve Peschel, S., (1996). "Ligand-stabilized metal clusters and colloids: properties and applications" J. Chem. Soc., Dalton Trans. ,589-596.
- [25] Moreno-Manas, M., Pleixats, R. ve Villarroja, S.,(2001). "Fluorous Phase Soluble Palladium Nanoparticles as Recoverable Catalysts for Suzuki Cross-Coupling and Heck Reactions"Organomet., 20(22): 4524-4528.
- [26] Sharma, R. K., Sharma, P. ve Maitra, A.,(2003). "Size-dependent catalytic behavior of platinum nanoparticles on the hexacyanoferrate(III)/thiosulfate redox reaction" J. Coll. Interf. Sci., 265(1): 134- 140.
- [27] Ohde, H.,Ohde, M., Wai ve C. M.,(2004). "Swelled plastics in supercritical CO2 as media for stabilization of metal nanoparticles and for catalytic hydrogenation" Chem. Comm., 8: 930-931.

- [28] Spiro, M. ve De Jesus, D., (2000). "Nanoparticle Catalysis in Microemulsions: Oxidation of *N,N*-Dimethyl-*p*-phenylenediamine by Cobalt(III) Pentaammine Chloride Catalyzed by Colloidal Palladium in Water/AOT/*n*-Heptane Microemulsions" *Langmuir*, 16(6): 2464-2468.
- [29] Lopez, N., Janssens, T. V. W., Clausen, B. S., Xu, Y., Mavrikakis, M., Bligaard, T. ve Norskov, J. K., (2004). "On the origin of the catalytic activity of gold nanoparticles for low-temperature CO oxidation" *J. Catal.*, 223(1): 232-235.
- [30] Boudjahem, A. G., Monteverdi, S., Mercy, M. ve Bettahar, M. M., (2004). "Study of nickel catalysts supported on silica of low surface area and prepared by reduction of nickel acetate in aqueous hydrazine" *J. Catal.*, 221(2): 325-334.
- [31] Balint, I., Miyazaki, A. ve Aika, K., (2004). "Effect of platinum morphology on lean reduction of NO with C₃H₆" *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6(9): 2000-2002.
- [32] Konova, P., Naydenov, A., Venkov, Cv., Mehandjiev, D., Andreeva, D. ve Tabakova, T., (2004). "Activity and deactivation of Au/TiO₂ catalyst in CO oxidation" *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 213(2): 235-240.
- [33] Greci, M. T., Pathak, S., Mercado, K., Prakash, G. K. S., Thompson, M. E. ve Olah, G. A., (2001). "Poly(*p*-hydroxystyrene) grafted polystyrene nanospheres: excellent hosts for silver and ruthenium nanoparticles" *J. Nanosci. Nanotech.*, 1(1): 3-6.
- [34] Grunes, J., Zhu, J., Anderson, E. A. ve Somorjai, G. A., (2002). "Ethylene Hydrogenation over Platinum Nanoparticle Array Model Catalysts Fabricated by Electron Beam Lithography: Determination of Active Metal Surface Area" *J. Phys. Chem. B*, 106(44): 11463-11468.
- [35] Ishiguro, A., Nakajima, T., Iwata, T., Fujita, M., Minato, T., Kiyotaki, F., Izumi, Y., Aika, K., Uchida, M., Kimoto, K., Matsui, Y. ve Wakatsuki, Y., (2002). "Nanoparticles of Amorphous Ruthenium Sulfide Easily Obtainable from a TiO₂-Supported Hexanuclear Cluster Complex [Ru₆C(CO)₁₆]₂: A Highly Active Catalyst for the Reduction of SO₂ with H₂" *Chem. Eur. J.*, 8(14): 3260-3268.
- [36] Delpeux, S., Szostak, K., Frackowiak, E., Bonnamy, S. ve Beguin, F., (2002). "High Yield of Pure Multiwalled Carbon Nanotubes from the Catalytic Decomposition of Acetylene on in Situ Formed Cobalt Nanoparticles" *J. Nanosci. Nanotech.*, 2(5): 481-484.
- [37] Moore, J. T., Corn, J. D., Chu, D., Jiang, R., Boxall, D. L., Kenik, E. A. ve Lukehart, C. M., (2003). "Synthesis and characterization of a Pt₃Ru₁/Vulcan carbon powder nanocomposite and reactivity as a methanol electrooxidation catalyst" *Chem. Mater.*, 15(17): 3320-3325.
- [38] Nutt, M.O., Heck, K.N., Alvarez, P. ve Wong, M.S., (2006). "Improved Pd-on-Au Bimetallic Nanoparticle Catalysts for Aqueous-Phase Trichloroethene Hydrodechlorination", *Applied Catalysis B: Environmental*, 69:115-125.

- [39] Selcuk H., Guler H. ve Kacmaz S.E. (2004). "Evaluation of water quality and supplies by using geographical information systems in İstanbul". *Fres. Environ. Bull.*, **13** (9), 906-909.
- [40] Pontius, F.W., (1999). "Complying with future water regulations", *J. Am. Water Works Assoc.* 91: 46–58.
- [41] Uyak, V., Koyuncu, I., Oktem, I., Cakmakci, M. ve Toroz, I., (2008). "Removal of trihalomethanes from drinking water by nanofiltration membranes" ,*Journal of Hazardous Materials*, 152 : 789–794.
- [42] Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Chloroform Analytical Methods, <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp6-c6.pdf>.
- [43] Haruta, M., Kobayashi, T., Sano, H. ve Yamada, N., (1987). "Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far Below 0 °C ", *Chemistry Letters*, 405-408.
- [44] Cant, N.W. ve Ossipoff, N.J., (1997). "Cobalt promotion of Au/TiO₂ catalysts for the reaction of carbon monoxide with oxygen and nitrogen oxides", *Catalysis Today*, 36 : 125-133.
- [45] Blick, K., Mitrelias, T.D., Hargreaves, J.S.J., Hutchings, G.J., Joyner, R.W., Kiely, C.J. ve Wagner, F.E., (1998). "Methane oxidation using Au/MgO catalysts", *Catalysis Letters* 50 : 211-218.
- [46] Tsubota, S., Nakamura, T., Tanaka, K. ve Haruta, M., (1998). "Effect of calcination temperature on the catalytic activity of Au colloids mechanically mixed with TiO₂ powder for CO oxidation", *Catalysis Letters*, 56 : 131–135
- [47] Dekkers, M.A.P. , Lippits, M.J. ve Nieuwenhuys, B.E., (1999). "Supported gold/MOx catalysts for NO/H₂ and CO/O₂ reactions", *Catalysis Today*, 54 : 381–390.
- [48] Patil, N.S., Uphade, B.S., McCulloh, D.G., Bhargava, S.K. ve Choudhary, V.R., (2004). "Styrene Epoxidation Over Gold Supported on Different Transition Metal Oxides Prepared by Homogeneous Deposition–Precipitation", *Catalysis Communications*, 5:681–685.
- [49] Milone, C. , Ingoglia, R. , Schipilliti, L , Crisafulli, C. , Neri, G. ve Galvagno, S., (2005). "Selective hydrogenation of α,β -unsaturated ketone to α,β -unsaturated alcohol on gold-supported iron oxide catalysts: Role of the support", *Journal of Catalysis*, 236: 80–90.
- [50] Calla, J.T. ve Davis, R.J., (2006). "Oxygen-Exchange Reactions During CO Oxidation Over Titania- and Alumina-Supported Au Nanoparticles", *Journal of Catalysis*, 241:407–416.
- [51] Chen, Y., Qiu, J., Wang, X. ve Xiu, J., (2006). "Preparation and application of highly dispersed gold nanoparticles supported on silica for catalytic hydrogenation of aromatic nitro compounds", *Journal of Catalysis*, 242 : 227–230.

- [52] Moreau, F. ve Bond, G.C., (2006). "Gold on Titania Catalysts, Influence of Some Physicochemical Parameters on The Activity and Stability for The Oxidation of Carbon Monoxide", *Applied Catalysis A: General*, 302:110–117.
- [53] Moreau, F. ve Bond, G.C., (2007). "Influence of The Surface Area of The Support on The Activity of Gold Catalysts for CO Oxidation", *Catalysis Today*, 122:215–221.
- [54] Sun, F. ve Zhong, S., (2006). "Study on Chemisorption, Catalytic Behavior, and Stability of Supported Au Catalyst for the Propylene Epoxidation Reaction", *Journal of Natural Gas Chemistry*, 1545-51.
- [55] Venkov, T.Z., Klimev, H.R., Centeno, M.A., Odriozola, J.A. ve Hadjiivanov, K., (2006). "State of Gold on an Au/Al₂O₃ Catalyst Subjected to Different Pre-Treatments: an FTIR Study", *Catalysis Communications*, 7:308–313.
- [56] Wang, S., Huang, J., Zhao, Y., Wang, S., Wang, X, Zhang, T., Wu, S., Zhang, S. ve Huang, W., (2006). "Preparation, characterization and catalytic behavior of SnO₂ supported Au catalysts for low-temperature CO oxidation", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 259:245–252.
- [57] Demirel, S., Kern, P., Lucas, M. ve Claus, P., (2007). "Oxidation of mono- and polyalcohols with gold: Comparison of carbon and ceria supported catalysts", *Catalysis Today*, 122: 292–300.
- [58] Dimitratos, N., Lopez-Sanchez, J.A., Morgan, D., Carley, A., Prati, ve Hutchings, G.J. (2007). "Solvent free liquid phase oxidation of benzyl alcohol using Au supported catalysts prepared using a sol immobilization technique", *Catalysis Today*, 122 : 317–324.
- [59] Mirescu, A. , Berndt, H. , Martin, A. ve Ulf Pruße, (2007). "Long-term stability of a 0.45% Au/TiO₂ catalyst in the selective oxidation of glucose at optimised reaction conditions", *Applied Catalysis A: General*, 317: 204–209.
- [60] Rojluechai, S., Chavadej, S., Schwank, J. W. ve Meeyoo, V., (2007). "Catalytic activity of ethylene oxidation over Au, Ag and Au–Ag catalysts: Support effect", *Catalysis Communications*, 8 : 57–64.
- [61] Sacaliuc, E. , Beale, A.M. , Weckhuysen, B. M. ve Nijhuis, T.A., (2007). "Propene epoxidation over Au/Ti-SBA-15 catalysts", *Journal of Catalysis*, 248 : 235–248.
- [62] Wang, F., Qi, C. ve Ma, J., (2007). "The study of the uncalcined Au catalyst and inorganic salts on direct gas-phase epoxidation of propylene", *Catalysis Communications*, 8: 1947–1952.
- [63] Yang, H-C., Chang, F-W. ve Roselin, L.S., (2007). "Hydrogen production by partial oxidation of methanol over Au/CuO/ZnO catalysts", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 276:184–190.
- [64] Zhang, X., Shi, H. ve Xu, B-Q., (2007). "Comparative study of Au/ZrO₂ catalysts in CO oxidation and 1,3-butadiene hydrogenation", *Catalysis Today*, 122:330–337.

- [65] Chang, L., Yeh, L. ve Chen, Y., (2008). "Preferential oxidation of CO in hydrogen stream over nano-gold catalysts prepared by photodeposition method", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 : 1965-1974.
- [66] Chang, F., Lai, S. ve Roselin, L. S., (2008). "Hydrogen production by partial oxidation of methanol over ZnO-promoted Au/Al₂O₃ catalysts", *Journal of Molecular Catalysis A, Chemical*, 282 : 129–135.
- [67] Liotta, L.F., Carlo, G. D., Longo, A., Pantaleo, G. ve Venezia, A.M., (2008). "Support effect on the catalytic performance of Au/Co₃O₄–CeO₂ catalysts for CO and CH₄ oxidation", *Catalysis Today*, 139: 174–179.
- [68] Liu, F., Wechsler, D. ve Zhang, P., (2008). "Alloy-structure-dependent electronic behavior and surface properties of Au–Pd nanoparticles", *Chemical Physics Letters*, 461: 254–259.
- [69] Meilin, JIA , Haifeng, BAI , Zhaorigetu , Yuenain, S. ve Yanfeng, L., (2008). "Preparation of Au/CeO₂ catalyst and its catalytic performance for HCHO oxidation", *Journal of Rare Earths*, 26: 528.
- [70] Suo, Z., Jin, M., Lu, J., Wei, Z. ve Li, C., (2008). "Direct gas-phase epoxidation of propylene to propylene oxide using air as oxidant on supported gold catalyst", *Journal of Natural Gas Chemistry*, 17:184–190.
- [71] Tian, B.,Zhang, J.,Tong, T. ve Chen, F., (2008). "Preparation of Au/TiO₂ catalysts from Au(I)–thiosulfate complex and study of their photocatalytic activity for the degradation of methyl orange", *Applied Catalysis B: Environmental*, 79 : 394–401.
- [72] Tompos, A., Hegedus, M., Margitfalvi, J.L., Szabo,E.G. ve Vegvari, L., (2008). "Multicomponent Au/MgO catalysts designed for selectiveoxidation of carbon monoxide Application of a combinatorial approach", *Applied Catalysis A: General*, 334 : 348–356.
- [73] Campo, B., Santori, G., Petit, C. ve Volpe, M., (2009). "Liquid phase hydrogenation of crotonaldehyde over Au/CeO₂ catalysts", *Applied Catalysis A: General*, 359 : 79–83.
- [74] Cardenas-Lizana, F., Gomez-Quero, S., Idriss, H. ve Keane, M.A., (2009a). "Gold particle size effects in the gas-phase hydrogenation of m-dinitrobenzene over Au/TiO₂", *Journal of Catalysis*, 268 : 223–234.
- [75] Delannoy, L., Fajerweg, K., Lakshmanan, P., Potvin, C., Methivier, C. ve Louis, C., (2010). "Supported gold catalysts for the decomposition of VOC: Total oxidation of propene in low concentration as model reaction", *Applied Catalysis B: Environmental*, 94 : 117–124.
- [76] Denkwitz, Y., Makosch, M., Geserick , J., Hormann, U. , Selve S., Kaiser, U., Husing, N. ve Behma, R.J., (2009). "Influence of the crystalline phase and surface area of the TiO₂ support on the CO oxidation activity of mesoporous Au/TiO₂ catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, 91 : 470–480.

- [77] Grirrane, A., Corma, A. ve Garcia, H., (2009). "Gold nanoparticles supported on ceria promote the selective oxidation of oximes into the corresponding carbonylic compounds", *Journal of Catalysis*, 268: 350–355.
- [78] Hannus, I., Búza, M., Beck, B., Gucci, L. ve Sáfrán G., (2009). "Hydrodechlorination catalytic activity of gold nanoparticles supported on TiO₂ modified SBA-15 investigated by IR spectroscopy ", *Journal of Molecular Structure*, 924–926: 355–357.
- [79] Ishida, T., Okamoto, S., Makiyama, R. ve Haruta, M. (2009). "Aerobic oxidation of glucose and 1-phenylethanol over gold nanoparticles directly deposited on ion-exchange resins", *Applied Catalysis A: General*, 353 : 243–248.
- [80] Kuroda, K., Ishida, T. ve Haruta, M., (2009). "Reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol over Au nanoparticles deposited on PMMA", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 298 : 7–11.
- [81] Li, M., Wu, Z., Ma, Z., Schwartz, V., Mullins, D.R., Dai, S., ve Overbury, S.H., (2009). "CO oxidation on Au/FePO₄ catalyst: Reaction pathways and nature of Au sites", *Journal of Catalysis*, 266 : 98–105.
- [82] Liu, X., Hu, B., Fujimoto, K., Haruta, M. ve Tokunaga, M., (2009). "Hydroformylation of olefins by Au/Co₃O₄ catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, 92 : 411–421.
- [83] Moroz, B.L., Pyrjaev, P.A., Zaikovskii, V.I. ve Bukhtiyarov V.I., (2009). "Nanodispersed Au/Al₂O₃ catalysts for low-temperature CO oxidation: Results of research activity at the Boreskov Institute of Catalysis", *Catalysis Today*, 144 292–305.
- [84] Naknam, P. , Luengnaruemitchai, A. ve Wongkasemjit, S., (2009). "Preferential CO oxidation over Au/ZnO and Au/ZnO–Fe₂O₃ catalysts prepared by photodeposition", *International Journal of Hydrogen Energy*, 9838-9846.
- [85] Quian, K., Lv, S., Xiao, X., Sun, H., Lu, J., Luo, M. ve Huang, W., (2009). "Influences of CeO₂ microstructures on the structure and activity of Au/CeO₂/SiO₂ catalysts in CO oxidation", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 306 : 40–47.
- [86] Wang, S., Wang, Y., Jiang, J., Liu, R., Li, M., Wang, Y., Su, Y., Zhu, B., Zhang, S., Huang, W. ve Wu, S., (2009). "A DRIFTS study of low-temperature CO oxidation over Au/SnO₂ catalyst prepared by co-precipitation method", *Catalysis Communications*, 10 : 640–644.
- [87] Strunk, J., Kahler, K., Xia, X., Comotti, M., Schuth, F., Reinecke T. ve Muhler, M., (2009). "Au/ZnO as catalyst for methanol synthesis: The role of oxygen vacancies", *Applied Catalysis A: General*, 359 : 121–128.
- [88] Xie, J. , Wang , Y. ve Wei, Y., (2009). "Immobilization of manganese tetraphenylporphyrin on Au/SiO₂ as new catalyst for cyclohexane oxidation with air", *Catalysis Communications*, 11 :110–113.

- [89] Xiang, D., Liu, X., Sun, J., Xiao, F. ve Sun, J., (2009). "A novel route for synthesis of styrene carbonate using styrene and CO₂ as substrates over basic resin R201 supported Au catalyst", *Catalysis Today*, 148:383–388.
- [90] Zhang, X., Xamena, L.F.X. ve Corma, A., (2009). "Gold(III) – metal organic framework bridges the gap between homogeneous and heterogeneous gold catalysts", *Journal of Catalysis* 265 : 155–160.
- [91] Albonetti, S., Boneli, R., Delaigle, R., Femoni, C., Gaigneaux, E. M., Morandi, V., Ortolani, L., Tiozzo, C., Zacchini, S. ve Trifiro, F., (2010). "Catalytic combustion of toluene over cluster-derived gold/iron catalysts", *Applied Catalysis A: General*, 372 : 138–146.
- [92] Schreier, C.G. ve Reinhard, M., (1995). "Catalytic Hydrodehalogenation of Chlorinated Ethylenes Using Palladium and Hydrogen for the Treatment of Contaminated Water", *Chemosphere*, 31(6):3475-3487.
- [93] Schüth, C., Disser, S., Schüth, F. ve Reinhard, M., (2000). "Tailoring Catalysts for Hydrodechlorinating Chlorinated Hydrocarbon Contaminants in Groundwater", *Applied Catalysis B: Environmental*, 28:147–152.
- [94] Yakovlev, V.A., Terskikh, V.V., Simagina, V.I. ve Likholobov, V.A., (2000). "Liquid Phase Catalytic Hydrodechlorination of Chlorobenzene Over Supported Nickel and Palladium Catalysts: An NMR insight into Solvent Function", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 153:231–236.
- [95] Liu, Y., Yang, F., Yue, P.L. ve Chen, G., (2001). "Catalytic dechlorination of chlorophenols in water by palladium/iron ", *Wat. Res.*, 35- 8: 1887–1890.
- [96] Gomez-Sainero, L.M., Seoane, X.L. ve Arcoya, A., (2004). "Hydrodechlorination of Carbon Tetrachloride in The Liquid Phase on a Pd/Carbon Catalyst: Kinetic and Mechanistic Studies", *Applied Catalysis B: Environmental*, 53:101–110.
- [97] Legawiec-Jarzyna, M., Srebowata, A., Juszczyk, W. ve Karpinski, Z., (2004). "Hydrodechlorination of dichlorodifluoromethane (CFC-12) on Pd–Pt/Al₂O₃ catalysts", *Catalysis Today*, 88 :93–101.
- [98] Shekhar, S.C., Murthy, J.K., Rao P.K. ve Rao, K.S.R., (2004). "Studies on the modifications of Pd/Al₂O₃ and Pd/C systems to design highly active catalysts for hydrodechlorination of CFC-12 to HFC-32 ", *Applied Catalysis A: General*, 271 : 95–101.
- [99] Zinovyev, S.S., Shinkova, N.A., Perosa, A. ve Tundo, P., (2004). "Dechlorination of Lindane in The Multiphase Catalytic Reduction System with Pd/C, Pt/C And Raney-Ni", *Applied Catalysis B: Environmental*, 47:27–36.
- [100] Zinovyev, S.S., Shinkova, N.A., Perosa, A. ve Tundo, P., (2005). "Liquid Phase Hydrodechlorination of Dieldrin and DDT Over Pd/C And Raney-Ni", *Applied Catalysis B: Environmental*, 55:39–48.
- [101] Nutt, M.O., Hughes, J.B. ve Wong, M.S. (2005). "Designing Pd-on-Au Bimetallic Nanoparticle Catalysts for Trichloroethene Hydrodechlorination", *Environ. Sci. Technol.*, 39: 1346-1353.

- [102] Jujjuri, S., Ding, E., Hommel, E.L., Shore, S.G. ve Keane, M.A., (2006). "Synthesis and characterization of novel silica-supported Pd/Yb bimetallic catalysts: Application in gas-phase hydrodechlorination and hydrogenation", *Journal of Catalysis*, 239: 486–500.
- [103] Kawabata, T., Atake, I., Ohishi, Y., Shishido, T., Tian, Y., Takaki, K. ve Takehira, K. (2006). "Liquid phase catalytic hydrodechlorination of aryl chlorides over Pd–Al-MCM-41 catalyst", *Applied Catalysis B: Environmental*, 66:151–160.
- [104] Mackenzie, K., Frenzel, H. ve Kopinke, F.D., (2006). "Hydrodehalogenation of halogenated hydrocarbons in water with Pd catalysts: Reaction rates and surface competition", *Applied Catalysis B: Environmental*, 63 : 161–167.
- [105] Zhu, B-W., Lim, T-T. ve Feng, J., (2006). "Reductive dechlorination of 1,2,4-trichlorobenzene with palladized nanoscale FeO particles supported on chitosan and silica ", *Chemosphere*, 65 : 1137–1145.
- [106] Choi, J-H., Kim, Y-H. ve Choi, S.J., (2007). "Reductive dechlorination and biodegradation of 2,4,6-trichlorophenol using sequential permeable reactive barriers: Laboratory studies", *Chemosphere*, 67:1551–1557.
- [107] Patel, U.D. ve Suresh, S., (2007). "Dechlorination of chlorophenols using magnesium–palladium bimetallic system", *Journal of Hazardous Materials*, 147 : 431–438.
- [108] Srebowata, A., Juszczak, W., Kaszkur, Z. ve Karpinski, Z., (2007). "Hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane on active carbon supported palladium–nickel catalysts", *Catalysis Today*, 124 :28–35.
- [109] Cobo, M., Quintero, A. ve Correa, C.M., (2008). "Liquid phase dioxin hydrodechlorination over Pd/g–Al₂O₃", *Catalysis Today*, 133–135 : 509–519.
- [110] Ding, E., Jujjuri, S., Sturgeon, M., Shore, S.G. ve Keane, M.A (2008). "Novel one step preparation of silica supported Pd/Sr and Pd/Ba catalysts via an organometallic precursor: Application in hydrodechlorination and hydrogenation", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 294:51–60.
- [111] Calvo, L., Gilarranz, M.A., Casas, J.A., Mohedano, A.F. ve Rodriguez, J.J., (2009). "Hydrodechlorination of 4-chlorophenol in water with formic acid using a Pd/activated carbon catalyst", *Journal of Hazardous Materials*, 161: 842–847.
- [112] He, N., Li, P., Zhou, Y., Ren,, W., Fan, S. ve Verkhovskaya, V.A., (2009). "Catalytic dechlorination of polychlorinated biphenyls in soil by palladium–iron bimetallic catalyst", *Journal of Hazardous Materials*, 164:126–132.
- [113] Lin, C.J., Liou, Y.H ve Lo, S-L., (2009). "Supported Pd/Sn bimetallic nanoparticles for reductive dechlorination of aqueous trichloroethylene", *Chemosphere*, 74: 314–319.
- [114] Lv, B., Zhao, G., Li, D. ve Liang, C., (2009). "Dechlorination and oxidation for waste poly(vinylidene chloride) by hydrothermal catalytic oxidation on Pd/AC catalyst", *Polymer Degradation and Stability* 94 :1047–1052.

- [115] Meshesha, B.T., Chimentao, R.J., Medina, F., Sueiras, J.E. , Cesteros, Y. , Salagre, P. ve Figueras, F., (2009). "Catalytic hydrodechlorination of 1,2,4-trichlorobenzene over Pd/Mg(Al)O catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, 87 : 70–77.
- [116] Neri, G., Rizzo, G., De Luca, L. , Donato, A. , Musolino, M.G. ve Pietropaolo, R., (2009). "Supported Pd catalysts for the hydrogenation of campholenic aldehyde: Influence of support and preparation method", *Applied Catalysis A: General*, 356 : 113–120.
- [117] Rovik, A.K., Klitgaard, S.K., Dahl, S., Christensen, C.H ve Chorkendorff, I., (2009). "Effect of alloying on carbon formation during ethane dehydrogenation", *Applied Catalysis A: General*, 358 : 269–278.
- [118] Perera, M.D.N. ve Angelici, R.J., (1999). "Rhodium amine complexes tethered on silica-supported gold–palladium bimetal catalysts. Arene hydrogenation ", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 149 : 99–111.
- [119] Bonarowska, M., Burada, B., Juszczuk, W., Pielaszek, J., Kowalczyk, Z. ve Karpinski, Z.,(2001a). "Hydrodechlorination of CCl₂F₂ (CFC-12) over Pd-Au/C catalysts" ,*Applied Catalysis B: Environmental*, 35: 13-20.
- [120] Bonarowska, M., Malinowski, A., Juszczuk, W. ve Karpinski, Z.,(2001b). "Hydrodechlorination of CCl₂F₂ (CFC-12) over silica-supported palladium–gold catalysts" ,*Applied Catalysis B: Environmental* ,30 : 187–193.
- [121] Bonarowska, M., Pielaszek, J., Semikolenov, V.A. ve Karpinski, Z., (2002). "Pd–Au/Sibunit Carbon Catalysts: Characterization and Catalytic Activity in Hydrodechlorination of Dichlorodifluoromethane (CFC-12) ", *Journal of Catalysis*, 209: 528–538 .
- [122] Sarkany, A., Horvath, A. ve Beck, A., (2002). "Hydrogenation of acetylene over low loaded Pd and Pd-Au/SiO₂ catalysts ", *Applied Catalysis A: General*, 229 : 117–125.
- [123] Sarkany, A., Geszti, O. ve Safran, G., (2008). "Preparation of Pdshell–Aucore/SiO₂ catalyst and catalytic activity for acetylene hydrogenation ", *Applied Catalysis A: General*, 350 : 157–163.
- [124] Gucci, L., Beck, A., Horvath, A., Koppany, Zs., Stefler, G., Frey, K., Sajo, I., Geszti, O., Bazin, D. ve Lynch, J., (2003). "AuPd bimetallic nanoparticles on TiO: XRD, TEM, in situ EXAFS studies and catalytic activity in CO oxidation" *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* ,204–205 : 545–552.
- [125] Venezia, A.M. , Parola, V. L., Deganello, G., Pawelec, B. ve J.L.G. Fierro, (2003). "Synergetic effect of gold in Au/Pd catalysts during hydrodesulfurization reactions of model compounds", *Journal of Catalysis*, 215 : 317–325.
- [126] Venezia, A.M. , Parola, V.L., Pawelec, B. ve Fierro, J.L.G., (2004). "Hydrogenation of aromatics over Au-Pd/SiO₂-Al₂O₃ catalysts; support acidity effect", *Applied Catalysis A: General*, 264 : 43–51.

- [127] Kapoor, M.P., Ichihashi, Y., Nakamori, T. ve Matsumura, Y., (2004). "Chemical Promotional Effect of Gold Added to Palladium Supported on Cerium Oxide in Catalytic Methanol Decomposition" *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 213:251–255.
- [128] Pawelec, B., Cano-Serrano, E., Campos-Martin, J.M., Navarro, R.M, Thomas, S. ve Fierro, J.L.G., (2004). "Deep aromatics hydrogenation in the presence of DBT over Au–Pd/g-alumina catalysts ", *Applied Catalysis A: General*, 275 : 127–139.
- [129] Pawelec, B., Venezia, A.M. , La Parola, V. , Cano-Serrano, E. , Campos-Martin, J.M. ve Fierro, J.L.G., (2005). "AuPd alloy formation in Au-Pd/Al₂O₃ catalysts and its role on aromatics hydrogenation", *Applied Surface Science*, 242 : 380–391.
- [130] Dimitratos, N., Porta, F. ve Prati, L., (2005). "Au, Pd (mono and bimetallic) catalysts supported on graphite using the immobilisation method Synthesis and catalytic testing for liquid phase oxidation of glycerol ", *Applied Catalysis A: General*, 291: 210–214.
- [131] Edwards, J.K., Solsona, B.E., Landon, P., Carley, A.F., Herzing, A., Kiely, C.J. ve Hutchings, G.J., (2005). "Direct synthesis of hydrogen peroxide from H₂ and O₂ using TiO₂-supported Au–Pd catalysts ", *Journal of Catalysis*, 236 : 69–79.
- [132] Han, Y.F., Wang, J.H., Kumar, D., Yan, Z. ve Goodman D.W., (2005). "A kinetic study of vinyl acetate synthesis over Pd-based catalysts: kinetics of vinyl acetate synthesis over Pd–Au/SiO₂ and Pd/SiO₂ catalysts", *Journal of Catalysis*, 232 : 467–475.
- [133] Regan, M. R. ve Banerjee, I.A., (2006). "Preparation of Au–Pd bimetallic nanoparticles in porous germania nanospheres: A study of their morphology and catalytic activity", *Scripta Materialia*, 54 : 909–914.
- [134] Enache, D.I., Barker, D., Edwards, J.K., Taylor, S.H., Knight, D.W., Carley, A.F. ve Hutchings, G.J., (2007). "Solvent-Free Oxidation of Benzyl Alcohol Using Titania-Supported Gold–Palladium Catalysts: Effect of Au–Pd Ratio on Catalytic Performance" *Catalysis Today*, 122:407–411.
- [135] Li, G., Edwards, J., Carley, A.F. ve Hutchings G.J., (2007). "Direct synthesis of hydrogen peroxide from H₂ and O₂ using zeolite-supported Au-Pd catalysts", *Catalysis Today*, 122 : 361–364.
- [136] Conte, M., Carley, A.F., Attard, G., Herzing, A.A., Kiely, C.J. ve Hutchings, G.J., (2008). "Hydrochlorination of acetylene using supported bimetallic Au-based catalysts ", *Journal of Catalysis*, 257 : 190–198.
- [137] Menegazzo, F., Canton, P., Pinna, F. ve Pernicone, N., (2008). "Bimetallic Pd–Au catalysts for benzaldehyde hydrogenation: Effects of preparation and of sulfur poisoning ", *Catalysis Communications*, 9 : 2353–2356.
- [138] Menegazzo, F., Signoretti, M., Manzoli, M., Boccuzzi, F., Cruciani, G, Pinna, F. ve Strukul, G., (2009). "Influence of the preparation method on the morphological and composition properties of Pd–Au/ZrO₂ catalysts and their

effect on the direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen”, *Journal of Catalysis*, 268 : 122–130.

- [139] Cardenas-Lizana, F., Gomez-Quero, S., Hugon, A., Delannoy, L., Louis, C ve Keane, M.A. (2009b), “Pd-promoted selective gas phase hydrogenation of *p*-chloronitrobenzene over alumina supported Au”, *Journal of Catalysis*, 262 : 235–243.
- [140] Park, S.Y., Lee, D.W., Park, I.S., Hong, Y.K., Park, Y.M.ve Lee, K.Y., (2010). “The effective bimetallic component of Pd–Au/C for electrochemical oxidation of borohydrides”, *Current Applied Physics*, 10, 2, S40-S43.
- [141] Villa, A., Janjic, N., Spontoni, P., Wang, D., Su, D.S. ve Prati, L, (2009). “Au–Pd/AC as catalysts for alcohol oxidation: Effect of reaction parameters on catalytic activity and selectivity”, *Applied Catalysis A: General*, 364: 221–228.
- [142] Garcia, T., Solsona, B. ve Taylor, S.H.,(2006). “Naphthalene total oxidation over metal oxide catalysts” *Applied Catalysis B: Environmental*, 66: 92–99.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı :Nurgül AKÇİN ÖNEL
Doğum Tarihi ve Yeri :01.11.1979- Giresun
Yabancı Dili :İngilizce
E-posta :nurgulakcin79@yahoo.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Analitik Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2004
Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2002
Lise	Fen-Matematik	Haydarpaşa Süper Lisesi	1997

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2004-	Yıldız Teknik Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
2007-2008	Rice University	Misafir Araştırmacı

YAYINLARI

Makale

1. M.S. Wong, P. J.J. Alvarez, Y.L. Fang, **N. Akcin**, M. O. Nutt, J. T. Miller, K. N.Heck "Cleaner Water using Bimetallic Nanoparticle Catalysts" J. Chem. Tech. & Biotech, **84**,158-166(2009).
2. İkbāl Koyuncu, **Nurgul Akcin** Goksel Akcin, K.Fatih Mutlu "Comparative Study of Ion-exchange and Flotation Processes for the Removal of Cu²⁺ and Pb²⁺ Ions from Natural Waters" Reviews in Analytical Chemistry, 29, 2, 93-106 (2010).
3. **Nurgul Akcin**, İkbāl Koyuncu, Goksel Akcin "Determination of Zinc, Nickel and Cadmium in Natural Water Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry after Preconcentration with Ion Exchange and Flotation Techniques" Accepted, Reviews in Analytical Chemistry(2011)

Bildiri

1. **Nurgul Akcin** , Yu-Lun Fang, Kimberly Heck, Pedro J. J. Alvarez, Goksel Akcin and Michael S.Wong "Hydrodechlorination of Dissolved Chloroform Using Palladium-Gold Nanocatalysts" 9-12 October 2008, 6th AACD Conference Pamukkale, Denizli.p.142.(2008)
2. G.Akcin, **N.Akcin**, "Removal of Pollutants From Aquatic System with Nanocatalysts" 2-5 June 2009, EuroNanoForum2009, Nanotechnology For Sustainable Economy European And International Forum On Nanotechnology, Prague, Czech Republic.p.213.(2009)
3. **Nurgul Akcin**, Goksel Akcin, Michael S.Wong "Hydrodechlorination Of Chloroform Using Nanoparticle Supported Catalyst" NanoTRIV Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansi 9-13 Haziran 2008.s.266.Istanbul-Turkey(2008).
4. **Nurgül Akçin Önel**, Göksele Akçin, Michael S.Wong, "Hydrodechlorination Of Halogenated OrganicCompounds With Supported Bimetallic Nanocatalysts" 27-29 October 2010, International Science and Technology Conference, Cyprus, Proceeding Book, 362-367
5. Yu-Lun Fang, **Nurgul Akcin**, Kimberly N. Heck, Michael O. Nutt, Pedro J. J. Alvarez and Michael S. Wong,"Immobilization of Pd-on-Au Nanoparticle Catalysts for Aqueous-phase Trichloroethene and Chloroform Hydrodechlorination" North American Catalysis Society 20th North American Meeting, June 17-22, 2007.
6. İ.Koyuncu, **N.Akcin**, U. Ay, G.Akçin, K.Cundeva, T.Stafilov "Preconcentration And Determination Of Trace Metals In Fresh Water By Flotation With Hexamethylenedithiocarbamate As Complexing Agent"3rd Black sea Basin Conference on Analytical

- Chemistry, 12th-14th of September 2005 Constanta, ROMANIA
7. **N.Akcin**, İ.Koyuncu, G.Akçin, K.Cundeva, U. Ay, T.Stafilov, "Preconcentration And Determination Of Zinc And Nickel In Water Samples By Chelating Type Ion Exchanger" 3rd Black sea Basin Conference on Analytical Chemistry, 12th-14th of September 2005 Constanta, ROMANIA
 8. İ.Koyuncu, **N.Akçin**, G. Akçin, K. Cundeva, T. Stafilov "Sulu Ortamda Kadmiyumun Zenginleştirilmesi ve Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Tayini" IX.National Spectroscopy congress, Bilkent University, June 2005,Bilkent-Ankara.
 9. Y.Kutmen Kalpaklı, İ.Koyuncu, **N.Akcin**,"Determination of Copper For Optimization of Conditions In Wastewater Samples By Atomic Absorption Spectrophotometry" 4th Aegean Analytical Chemistry Days, 29 September- 3 October 2004 Kuşadası/Aydın-TURKEY
 10. İ.Koyuncu, Y.Kutmen Kalpaklı, **N.Akcin** "Determination of Copper in Water Sample Using Preconcentration With Commercial Active Carbon By Atomic Absorption Spectrophotometry" 4th Aegean Analytical Chemistry Days, 29 September- 3 October 2004 Kuşadası/Aydın-TURKEY
 11. Y.Kutmen Kalpaklı, İ.Koyuncu, **N.Akcin** "Effect of Process Parametres on Removal of Copper Using Citric Acid Activation of Commercial Active Carbon"4th Aegean Analytical Chemistry Days, 29 September- 3 October 2004 Kuşadası/Aydın-TURKEY

Proje

1. Nanoboyutta katalizör kullanımıyla Trihalometanların (THM) Sulu Ortamdan Giderilmesi" Yıldız Technical University Research Funding
Researcher
2. "Efficient Management of Wastewater, its treatment and reuse in the Mediterranean Countries" European Commission
(MEDAProject)
Project Assistant
3. "Development of new methods for heavy metals enrichments in water analysis". Institute of Chemistry, Faculty of Science, Sts. Cyril and Methodius University, Skopje/ Yıldız Technical University-Scientific Research Council of Turkey. Macedonia
Researcher