T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HETEROYAPILI BİFONKSİYONEL NANOKOMPOZİTLER VARLIĞINDA ALDEHİTLERİN SEÇİCİ HİDROJENASYONUNUN İNCELENMESİ

Yaşar ZENGİN

DANIŞMAN
Prof. Dr. Gülin Selda POZAN SOYLU

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı Programı

İSTANBUL-2019

Bu çalışma 02.01.2019 Tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Proses ve Reaktör Tasarımı Programı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

TEZ JÜRİSİ

Prof. Dr. Gülin Selda POZAN SOYLU
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. İsmail AYDIN
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Bahire Filiz ŞENKAL
İstanbul Teknik Üniversitesi
Fen Edebiyat Fakültesi

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa'nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 59742 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Tez çalışmam öncesinde ve sonrasında deneyim ve birikimleri ile yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen ve her konuda destekçi olan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Gülin S. POZAN SOYLU'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalar boyunca her türlü laboratuvar imkanlarını sağlayan, bilgi ve birikimleri ile desteklerini esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Zehra Tuba ŞİŞMANOĞLU'ya teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde her zaman en büyük destekçilerim olan, hayatım boyunca ve koşulsuz şekilde maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen ve esirgemeyecek olan çok kıymetli aileme Ali KÖROĞLU, Mustafa KÖROĞLU ve Mahmut ZENGİN'e,

Tez çalışmasına başlamadan önce laboratuvar ortamına ve cihazlara adaptasyonumu sağlayan ve desteklerini esirgemeyen Esra SEZGİN, Meltem İŞLEYEN ve Eda SINIRTAŞ İLKME'ye,

Kıymetli iş arkadaşım Murat SARIGÜL'e ve çalışmam süresince arkadaşlığını esirgemeyen Fatih DURAK'a ve adını sayamadığım diğer bütün dost ve sevdiklerime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ocak 2019 Yaşar ZENGİN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **iv**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **viii**
TABLO LİSTESİ ..... **x**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xi**
ÖZET ..... **xiii**
SUMMARY ..... **xiv**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL KISIMLAR **2**
2.1. KATALİTİK HİDROJENASYON 2
2.1.1. Katalitik Hidrojenasyon Mekanizması ve Stereokimyası 5
2.1.2. Katalitik Hidrojenasyonda Kullanılar Katalizörler 6
2.1.2.1. Platin 8
2.1.2.2. Paladyum 9
2.1.2.3. Rodyum, Rutenyum ve Renyum 9
2.1.2.4. Nikel 10
2.1.2.5. Diğer Katalizörler 10
2.1.3. Aktivatör ve Deaktivatörler 11
2.1.4. Hidrojenasyon üzerine Katalizör Miktarı, Çözücü, Sıcaklık ve Basınç Etkisi 12
2.1.5. Katalitik Hidrojenasyon için Optimal Proses Parametrelerinin Belirlenmesi 14
2.1.6. Katalitik Transfer Hidrojenasyonu 15
2.1.6.1. Transfer Hidrojenasyonunda Hidrojen Kaynakları 17
2.1.6.2. Hidrojen Sunucu Alkollerin Yapılarının Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonları Üzerindeki Etkisi 19
2.1.6.3. Transfer Hidrojenasyonda Kullanılan Katalizör Aktive Edicileri 19
2.2. ALDEHİTLERİN HİDROJENASYONU (İNDİRGENMESİ) 19
2.2.1. Alifatik Aldehitlerin Hidrojenasyonu 20
2.2.2. Aromatik Aldehitlerin Hidrojenasyonu 22

2.2.3. Benzaldehit Hidrojenasyonu……25
2.2.3.1. Benzaldehit Hidrojenasyonunda Katalizör Etkisi……..26
2.2.3.2. Benzaldehit Hidrojenasyonu için Zeolit Destek Malzemeleri……28
2.2.3.3. Benzaldehit hidrojenasyonu için muhtemel mekanizma ve kinetik model belirlenmesi…….34
2.2.3.4. Tez Kapsamı…….....41
3. MALZEME VE YÖNTEM.....42
3.1. MALZEME……... 42
3.2. YÖNTEM……..43
3.2.1. Doğal Klinoptilolitin İşlenmesi ve Aminosilan Grupları ile Yüzeylerinin Aktif Hale Getirilmesi…….43
3.2.1.1. CLT zeolitin sentezi ve amin katkısı ile fonksiyonelleştirilmesi……..43
3.2.1.2. Platin, Paladyum ve Rodyum tuzlarının $NaBH_4$ ile indirgenmesi ve amin fonksiyonel klinoptilolit yüzeyleri üzerine immobilizasyonları…….....44
3.2.1.3. Klinoptilolitin İyon Değişimi Yönteminde NH_4NO_3 ile Asidik Forma Dönüştürülmesi…….....46
3.2.2. Brunauer-Emmet-Teller (BET) Yüzey Alanı Analizi…….....46
3.2.3. Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR) Analizi…….....49
3.2.4. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)…….....49
3.2.5. X-Işını Kırınımı (XRD) ile Kristal Yapıların Tayini……50
3.2.6. TGA: Katalizör Yüzey Asitlik Tayini……..51
3.2.7. Reaksiyon Düzeneği ve Gaz Kromotografisi (GC) Cihazında Kalibrasyon Çalışmaları…….52
3.2.7.1. Gaz Akış Ölçer Cihazının Kalibrasyonu……52
3.2.7.2. Gaz Kromotografisinde (GC) Kullanılan Metot için Kalibrasyon Eğrisi…….....52
3.2.7.3. Reaksiyon Sisteminin Termal Kontrolü……..54
3.2.7.4. Reaksiyon sisteminde kullanılan halojen lamba kalibrasyonu…….....54
3.2.8. Reaksiyon Düzeneğinin Kurulumu……..55
4. BULGULAR.....57
4.1. KATALİZÖR KARAKTERİZASYONU…….....57
4.1.1. BET Yüzey Analizi Sonuçları……..57
4.1.2. Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR) Analiz Sonuçları……58
4.1.3. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) Analizi Sonuçları……..61

4.1.4. X-Işını Kırınımı (XRD) ile Kristal Yapıların Tayini Sonuçları……64
4.1.5. TGA: Asitlik Tayini Sonuçları……69
4.2. BENZALDEHİT HİDROJENASYONU KATALİTİK AKTİVİTE SONUÇLARI….70
4.2.1. Farklı Başlangıç Konsantrasyonlarının Benzaldehit Hidrojenasyonu Üzerindeki Etkisi……..73
4.2.2. H_2 Konsantrasyon Değişiminin Benzaldehit Hidrojenasyonu Üzerindeki Etkisi……..76
4.2.3. Zeolit Yüzeyine Bağlanan Aminosilan Gruplarının Değişiminin Benzaldehit Hidrojenasyonu Üzerindeki etkisi……..78
4.2.4. Farklı Pd^0 Yüzdeleri ile Hazırlanan Katalizörlerin Benzaldehit Hidrojenasyonu Üzerindeki Etkisi ……...79
4.2.5. Sıcaklığın Benzaldehit Hidrojenasyonu Üzerine Etkisi……...81
4.2.6. Katalizör Miktarının Benzaldehit Hidrojenasyonu Üzerindeki Etkisi……..83
4.2.7. Zeolit Yüzeyine Farklı Metal Grupları (Rh, Pt) İmmobilizasyonunun Aktivite Üzerindeki Etkileri…….85
4.2.8. Katalizör Destek Maddesinin Benzaldehit Hidrojenasyonuna Etkisi….....87
4.2.9. Blanck Testlerinin Benzaldehit Hidrojenasyonu Prosesine Etkisi……...88
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 91
KAYNAKLAR.....99
EKLER.....112
ÖZGEÇMİŞ.....113

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Atmosferik basınç koşullarında hidrojenasyon reaksiyonu düzeneği…….....2
Şekil 2.2: Hidrojen kaynağı olarak $NaBH_4$ kullanılan hidrojenasyon düzeneği……..……3
Şekil 2.3: Yüksek basınç hidrojenasyon düzeneği……...4
Şekil 2.4: Hidrojen vericisi olan DH_2'den A substratına hidrür transferi……..……...16
Şekil 2.5: Meerwein-Poondorf-Verlay (MPV) yöntemi……16
Şekil 2.6: Oppenauer Yöntemi……...16
Şekil 2.7: Çoklu bağların transfer hidrojenasyonla indirgenmesi…….....17
Şekil 2.8: İzopropanolün hidrojen kaynağı olarak kullanımı……18
Şekil 2.9: Formik asitin hidrojen kaynağı olarak kullanımı……...19
Şekil 2.10: $B(OEt)_3$ varlığında alifatik aldehitlerin MVP mekanizmasına göre indirgenmesi…….20
Şekil 2.11: Alifatik aldehitler için Clemmensen indirgenme mekanizması…….20
Şekil 2.12: Alifatik aldehitlerin borinik esterlere ATH ile indirgenme mekanizması…….21
Şekil 2.13: Sinamik aldehitin muhtemel hidrojenasyon reaksiyonu mekanizması…….....23
Şekil 2.14: Tek basamakta nitro bileşiklerin transfer hidrojenasyonu……25
Şekil 2.15: Birincil yapı üniteleri ve bunların birleşmesi ile tek ve çift halkalı ikincil yapı üniteleri ve SiO_2 tetraederlerinden oluşan kafes yapısı…….29
Şekil 2.16: Zeolitin polihedral yapısının şematik gösterimi: SiO_4 molekülleri sarı tetrahedral yapılar; AlO_4…….30
Şekil 2.17: Şematik klinoptilolit yapısı……...31
Şekil 2.18: Benzaldehidin muhtemel bozunma reaksiyonu……..…….....34
Şekil 2.19: Gaz fazında gerçekleşen BALD hidrojenasyonu sonucu varsayılan reaksiyon mekanizması…….35
Şekil 2.20: Benzaldehitin Cannizzaro mekanizması üzerinden hidrojenasyon reaksiyonu…….36
Şekil 2.21: Benzaldehit Meerwein-Ponddorf-Verley mekanizması üzerinden hidrojenasyon reaksiyonu…….37
Şekil 2.22: Heterojen katalizör kullanılan sistemlerde gerçekleşen aşamalar…….37
Şekil 3.1: Zeolit yüzeyindeki hidroksil gruplarına aminosilanların bağlanması…….44
Şekil 3.2: Modifiye zeolit katalizörlerin sentez yöntemi…….45
Şekil 3.3: Katyon değişimi sonrası klinoptilolitin yapısında meydana gelen değişim…….46
Şekil 3.4: GC benzaldehit konsantrasyonu (C_{BALD}) kalibrasyon eğrisi…….....53
Şekil 3.5: GC benzilalkol konsantrasyonu (C_{BAL}) kalibrasyon eğrisi…….....53
Şekil 3.6: Deney ve analiz düzeneğinin şematik gösterimi…….55

Şekil 4.1: Pd immobilizasyonu sonrası APTMSCLT destek FTIR değişimi……...58
Şekil 4.2: Farklı amin gruplarının bağlı olduğu Pd içerikli zeolitlerin FTIR spektrumu…….59
Şekil 4.3: Aminosilan gruplarının değişiminin Pd^0 fiziksel bağlanması üzerindeki etkisi…..60
Şekil 4.4: Referans katalizör ve sentezlenen katalizörlere ait SEM fotoğrafları…….....61
Şekil 4.5: Farklı metal grupları ve ikili metal immobilizasyonu sonrası SEM fotoğrafları…..62
Şekil 4.6: Farklı destek maddeleri ile hazırlanan Pd^0 katalizörlerin SEM görüntüleri…….63
Şekil 4.7: Metal immobilizasyonu öncesi ve sonrası farklı amin gruplarına ait XRD difraktogramları……65
Şekil 4.8: APTMSCLT destek üzerine farklı metal gruplarının immabilizasyonu sonrası XRD difraktogramları……66
Şekil 4.9: HCLT ve APTMSCLT destek maddeleri ile hazırlanan katalizörlerin XRD kristal yapı karşılaştırması……...67
Şekil 4.10: Benzaldehidin Cannizzaro mekanizması üzerinden benzilalkole dönüşümü……72
Şekil 4.11: Farklı başlangıç konsantrasyonlarında benzaldehit hidrojenasyonu…….74
Şekil 4.12: İntegral verilerden birinci mertebe reaksiyon hız sabitinin belirlenmesi……...75
Şekil 4.13: Farklı H2 akış hızlarında benzaldehit hidrojenasyonu…….....76
Şekil 4.14: Aminosilan gruplarının değişiminin katalitik aktivite üzerindeki etkisi……....78
Şekil 4.15: Pd^0 yüzde miktarlarının değişiminin katalitik aktivite üzerindeki etkisi……...80
Şekil 4.16: Farklı sıcaklıklarda benzaldehit hidrojenasyonu dönüşüm grafiği……81
Şekil 4.17: Katalizör miktarının hidrojenasyon aktivitesi üzerindeki etkisi……84
Şekil 4.18: Farklı metal grupları ile hazırlanan APTMSCLT gruplarının katalitik aktivite üzerindeki etkisi……85
Şekil 4.19: Katalitik aktiviteleri kanıtlanmış destek maddeleri ile hazırlanmış katalizörlerin aktivite karşılaştırması……..87
Şekil 4.20: Reaksiyon genel yürütme parametrelerinin yokluğunda (Blanck test) hidrojenasyon etkinliği……88

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Farklı tipte bileşiklerin katalitik hidrojenasyonu için optimal reaksiyon koşulları……..7
Tablo 2.2: Kimyasal seçimli olarak aromatik aldehitlerin Ru nanopartiküller 1[a] ile indirgenmesi…….24
Tablo 2.3: Benzaldehit hidrojenasyon çalışmalarında kullanılan katalizörler……28
Tablo 2.4: Çalışmalarda kullanılan klinoptilolitin kimyasal içeriği……32
Tablo 3.1: GC analizinde kullanılan standart çözelti konsantrasyon ve % bileşimleri……52
Tablo 4.1: Katalizörlerin yüzey alanlarının aktivite üzerine etkisi…….57
Tablo 4.2: Farklı destek maddeleri ile hazırlanan katalizörlerin kristal boyut ve kristalinite değerleri……68
Tablo 4.3: Sentezlenen katalizörlere ait kristal boyutlar ve kristalinite değerleri……...68
Tablo 4.4: DTG-T verilerinden elde edilen toplam yüzey asitlik değerleri……69
Tablo 4.5: Reaksiyon parametrelerine ait fraksiyonel-faktöriyel deney tasarımı……...71
Tablo 4.6: Fraksiyonel faktöryel ve Plackett-Burman deney tasarımında değişkenlere ait hedeflenen minimum ve maksimum değerler……...71
Tablo 4.7: Başlangıç konsantrasyonu (C_{BALD0}) değişiminin reaksiyon kinetiği üzerindeki etkisi…….....75
Tablo 4.8 Hidrojen akış hızının reaksiyon kinetiği üzerindeki etkisi…….....77
Tablo 4.9: Zeolit yüzey modifikasyonunun reaksiyon kinetiği üzerindeki etkisi……79
Tablo 4.10: APTMSCLT üzerindeki Pd^0 (%) değişiminin reaksiyon kinetiğine etkisi…….80
Tablo 4.11: Sıcaklık değişiminin kinetik veriler üzerindeki etkisi ……83
Tablo 4.12: Farklı katalizör yüklemelerinde aktivite değişimi……...84
Tablo 4.13: Zeolit yüzeyindeki metal gruplarının reaksiyon kinetiğine etkisi……86
Tablo 4.14: Katalitik aktiviteleri kanıtlanmış farklı destek maddelerinin reaksiyon kinetik verileri üzerindeki etkisi……88
Tablo 4.15: Blank test denemelerinin benzaldehit hidrojenasyonu reaksiyon kinetiği üzerine etkisi…….90
Tablo 5.1: Literatür çalışmaları ile tez çalışması karşılaştırması……92
Tablo 5.2: Farklı destek maddelerinin karşılaştırmalı kristal boyut ve reaksiyon hızları……94
Tablo 5.3: Katalizörlerin karşılaştırmalı kristal boyut ve reaksiyon hızları……94

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
E_a	: Aktivasyon enerjisi
k_r	: Reaksiyon hız sabiti
T	: Sıcaklık
P	: Basınç
R	: Gaz sabiti
X_0	: Başlangıç fraksiyonel konsantrasyon
θ	: Aktif site konsantrasyonu
θ^*	: Boş aktif sitelerin konsantrasyonu
C_{BALD}	: Benzaldehit konsantrasyonu
C_{BAL}	: Benzil alkol konsantrasyonu
C_{H_2}	: Hidrojen konsantrasyonu
S_{BAL}	: Benzilalkol seçimliliği
λ	: Dalga boyu
ρ_{Kat}	: Katalizör yoğunluğu
S	: Spesifik alan
β	: Yarı maksimum yükseklikteki pik genişliği
δ	: Yüzey asit siteleri konsantrasyonu
r_{BAL}	: Benzil alkol oluşum hızı
$-r_{BALD}$	: Benzaldehit yok olma hızı
C_{BALD}^*	: Benzaldehit aktif site konsantrasyonu
F_0	: Molar akış hızı

Kısaltmalar **Açıklama**

APDEMS : 3-Aminopropil(dietoksi)metilsilan
APTES : (3-Aminopropil)trietoksisilan
APTMS : (3-Aminopropil)trimetoksisilan
ATH : Asimetrik Transfer Hidrojenasyonu
BAL : Benzilalkol
BALD : Benzaldehit
BET : Brunauner-Emmet-Teller
BSE : Geri Saçınımlı Elektron
$BMIMBF_4$: 1-butil-2,3-dimetilimidazolat
CLT : Klinoptilolit
DCLT : Doğal Klinoptilolit
DCM : Diklorometan
EtOH : Etanol
FTIR : Foruier Transfer İnfrared SPektroskopisi
GC : Gaz Kromatografisi
HCLT : H formunda Klinoptilolit
LHHW : Langmuir-Hinshelwood-Haugen-Watson
MPW : Meervein-Ponddorff-Verley
NHC : N-hetero Karben
NBA : N-bütilamin
PrOH : İzopropanol
PTFE : Politetrafloretilen
SEM : Taramalı Elektron Mikroskopisi
TGA : Termo Gravimetrik Analiz
THF : Tetrahidrofuran
TOF : Turn over frequency
UOL : Krotilalkol
XRD : X-ışını Kırınım Spektroskopisi

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HETEROYAPILI BİFONKSİYONEL NANOKOMPOZİTLER VARLIĞINDA ALDEHİTLERİN SEÇİCİ HİDROJENASYONUNUN İNCELENMESİ

Yaşar ZENGİN

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Gülin Selda POZAN SOYLU

Tez kapsamında, aromatik aldehitlerin indirgenmesinde model aldehit olarak seçilen benzaldehidin hidrojenasyonu için optimal proses parametrelerinde en iyi dönüşüm ve seçimlilikte katalizör geliştirilmeye çalışılmıştır. Bu kapsamda literatür taraması yapılmış ve güncel gelişmeler ışığında farklı destek malzemeleri üzerinde heteroyapılı bifonksiyonel katalizörler sentezlenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin karakterizasyonu, katalizörlerin yapılarını aydınlatmak için XRD, yüzey alanını belirlemek için BET yüzey alan analizi, hidroksil iyonlarının varlığını belirlemek için FT-IR, toplam yüzey asiyliği TGA, partikül büyüklüğünü ve şeklini belirlemek için SEM ve TEM analizi yapılmıştır. Son ürün konsantrasyonları ise gaz kromatografisinde (GC) tayin edilmiştir. Katalitik hidrojenasyon denemelerinde farklı yüzdelerde ve metal içeriklerinde M°/APTESCLT, M°/APDEMSCLT ve M°/APTMSCLT (M°: Pd, Pt, Rh, PdRh ve PdPt) katalizörler kullanılmıştır. Bu katalizörler metal tuzlarının immobilizasyonu ile amin fonksiyonel zeolitlerin üzerine emdirilmesi yoluyla sentezlenmiştir. Proses optimizasyonu sıcaklık, katalizör miktarı ve hidrojen miktarı gibi parametreler değiştirilerek sağlanmıştır. Optimize edilen bu proseste, 2 Pd/APTMSCLT katalizörü 20 dakikada benzilalkole (BAL) tam dönüşüm sağlamıştır.

Aralık 2018, 127 sayfa.

Anahtar kelimeler: Hidrojenasyon, benzaldehit, zeolit, indirgeme, benzilalkol

SUMMARY

M.Sc. THESIS

INVESTIGATION OF THE SELECTIVE HYDROGENATION OF ALDEHYDE BY HETEROSTRUCTURE BIFUNCTIONAL NANOCOMPOSITES

Yaşar ZENGİN

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Gülin Selda POZAN SOYLU

In this thesis, we developed a strategy that catalytic processes suitable for the selective hydrogenation of aldehydes, and that the heterogeneous catalyst suitable for this processes. In this point, the literature was surveyed and developed a new strategy under this improvement for synthesizing the hetero structure bifunctional catalysts. These preparing catalysts were characterized by using different analysis techniques, including XRD to elucidate the structure of the catalyst, BET surface area analysis to determine the surface area, FT-IR to determine the presence of hydroxyl ion, TGA analysis for determining the total surface acidity, SEM/TEM to determine the particle size and structure. The final product concentrations were determined in the gas chromatography (GC). The catalytic hydrogenation studies of benzaldehyde were used M°/APTESCLT, M°/APDEMSCLT and M°/APTMSCLT (M°: Pd, Pt, Rh, PdRh ve PdPt) catalysts with the different percentages and metal contents. This catalysts were prepared by the facile wet impregnation method with the immobilization of the metal salts. The optimization of process was provided by changing the reaction parameters including temperature, the amount of catalysts and hydrogen amount. In this optimizing process, 2 Pd/APTMSCLT catalyst showed the highest hydrogenation activity to BAL in 20 min.
December 2018, 127 pages.

Keywords: Hydrogenation, benzaldehyde, zeolite, reduction, benzylalcohol

1. GİRİŞ

Organik kimyada indirgemelerin gelişmesinde çinko, demir ve hidrojen sülfitler 1940'lardan beri kullanılan en eski indirgeyici ajanlar arasındadırlar. Katalitik hidrojenasyon (1897) ve metal hidritler ile indirgeme (1947), organik kimyada çoklu bağ içeren bileşiklerin indirgenerek endüstriyel değere sahip bileşikler elde edilmesini sağlayan yöntemler arasında mihenk taşları olarak gösterilebilecek iki önemli keşiftir. Herbiri bütün indirgeme reaksiyonlarının dörtte birine denk gelir, geriye kalan indirgeme reaksiyonlarını ise elektro indirgeme ve metal, metal tuzları ve organik bileşiklerin yanında inorganik bileşiklerinde indirgenmesi oluşturur.

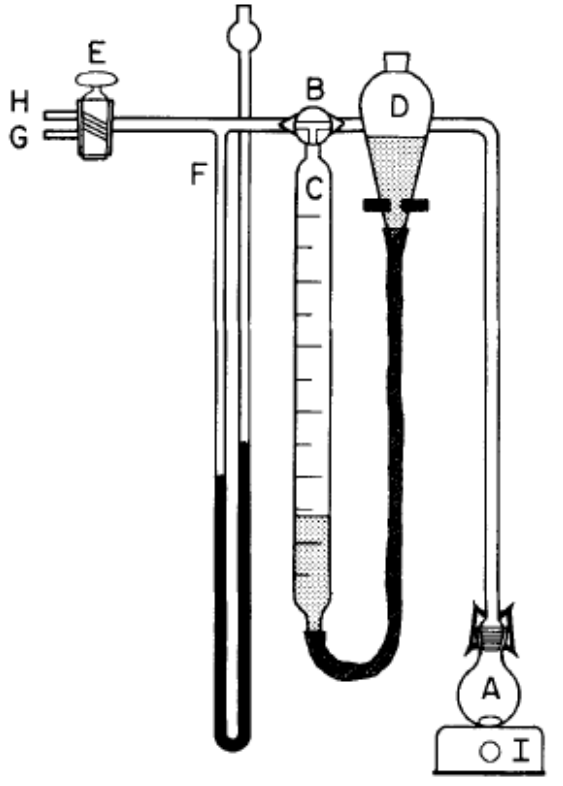
Literatürde tanımlanan organik bileşiklerin indirgenmesi çalışmalarının oldukça fazla sayıda olması kapsamlı bir araştırmayı oldukça zor hale getirmektedir. İndirgenme reaksiyonları üzerine yapılan çoğu çalışmalar ya katalitik hidrojenasyon gibi belirli bir metot yada kompleks hidratlar, metaller gibi belirli indirgeyici ajanlar üzerinedir. Tez kapsamında bu iki tema arasında bir geçiş noktası sunmak hedeflemektedir. İndirgenme reaksiyonları hangi bağ ya da fonksiyonel grubun hangi farklı reaktif tarafından indirgendiği üzerinden incelenecektir. Bu yönde temel hedef aynı moleküldeki diğer yapıları etkilemeksizin belirli bir bağ ya da fonksiyonel grubu direkt olarak indirgeyen stereo-selektif hidrojenasyon reaksiyonlarını aydınlatmak olacaktır. Mümkün oldukça, reaksiyonların stereo kimyasından bahsedilecektir.

Bağ ve fonksiyonel grupların indirgenmesinin sistematik tanımlanması metotlar, mekanizmalar ve indirgeyici reaktif kapsamı tartışılarak yapılacaktır. Korelasyon tabloları hangi reaktifin birtakım bileşen tiplerinin onların indirgenme ürünlerine dönüşümünde en uygun olduğunu göstermektedir. Daha detaylı reaksiyon koşulları şema ve eşitlikler ile gösterilecektir ve seçilen laboratuvar koşullarında temel indirgeme teknikleri gösterilecek, böylece kendi deneysel prosedürümüz ile kıyaslamanın daha açık olması sağlanacaktır.

2. GENEL KISIMLAR

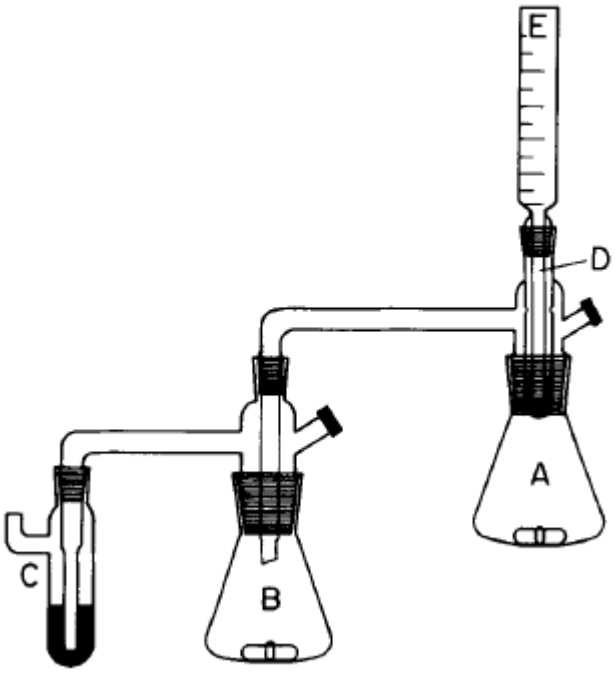
2.1. KATALİTİK HİDROJENASYON

Literatür taramalarında karşımıza çıkan ilk katalitik hidrojenasyon çalışması Von Wilde tarafından 1874'te platin siyahı kullanarak asetilen ve etilenin etana indirgenmesidir [1]. Buna rağmen, katalitik hidrojenasyonun yaygın olarak kullanılması 1894'leri bulmuştur. Bu tarihte, Fransız kimyacı Paul Sabatier ve arkadaşları hidrojen ve organik bileşikler arasında reaksiyondan evrensel bir indirgenme metodu geliştirmişlerdir (1912 Nobel ödülü) [2]. Orijinal çalışmada hidrojen ve organik bileşiklerin buharları bakır ve nikel katalizörler üzerinden 100-300°C sıcaklıklarda geçirilmiştir. Bu uygulanan ilk hidrojenasyon metodu şimdilerde yerini daha gelişmiş teçhizatlar ile gerçekleştirilen yöntemlere bırakmıştır. Ayrıca indirgenecek olan bileşenin bir çözelti yoluyla hidrojen geçirilerek hala yapılan hidrojenasyon reaksiyonunun mevcut olup Rosenmund indirgenmesi bunlara örnektir.



Şekil 2.1: Atmosferik basınç koşullarında hidrojenasyon reaksiyonu düzeneği.

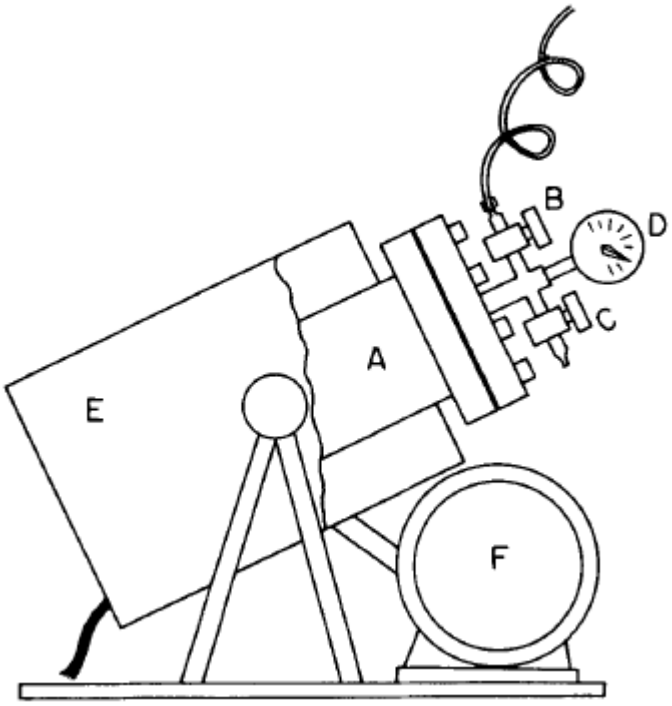
Katalitik hidrojenasyon keşfedildiği ilk tarihten günümüze çeşitli iyileştirme aşamalarından geçtikten sonra şimdi esas olarak iki yol ile yürütülmektedir: 100°C dolaylarında sıcaklık ve 1-4 atmosfer basınçlarda cam teçhizatta düşük sıcaklık düşük basınç hidrojenasyon ve 20-400°C sıcaklık ve birkaç atmosferden birkaç yüz (350) atmosferlere basınçta yürütülen yüksek basınç prosesler. (İlk yüksek basınç katalitik hidrojenasyon Ipatieff tarafından demir ve nikel oksitler üzerinde gerçekleştirilmiştir [3].) Düşük basınç hidrojenasyon çalışmalarında kullanılan düzenek, genellikle bir hidrojen kaynağına ve sıvı (su, cıva vb.) ile dolu bir hazneye bağlı dereceli bir kaba tutturulmuş cam reaktörden oluşur (Şekil 2.1). Bu düzenekte hidrojenasyon reaksiyonunun ilerleyişi reaksiyonda kullanılan hidrojen hacmi hesaplanarak takip edilebilmektedir.



Şekil 2.2: Hidrojen kaynağı olarak $NaBH_4$ kullanılan hidrojenasyon düzeneği.

Şekil 2.2 de görülen ve özel bir sisteme sahip cam teçhizattan oluşan proses tasarımı sodyum borhidrür ($NaBH_4$) ayrışması yoluyla dönüşen hidrojenin kullanıldığı katalitik hidrojenasyon prosesleri için kullanılmaktadır. Bu sistem birbiri ardına dizilmiş iki adet erlenmayer cam kaptan oluşmaktadır. Sodyum borhidrürün sulu çözeltisinin asit ile ayrışması neticesinde ilk cam kapta üretilen hidrojen, etanol içeren çözeltide indirgenebilen bir bileşik ve bu çözeltide çözünebilen bir katalizör tuzu içeren ikinci cam kaba aktarılmaktadır. Üretilen hidrojen ilk

olarak bu tuzu hidrojenasyonu gerçekleştirecek element metal haline indirger. Buna ek olarak, hidrojenasyon sadece ilk erlenmayer cam kap kullanılarak bu erlen içerisinde gerçekleştirilebilir. Bu durumda cam kapta sodyum borhidrürün konsantre hidroklorik asit veya asetik asit ve reaktan içeren etanollü çözeltisi, katalitik tuzun etanol içeren çözeltisine eklenerek reaksiyon başlatılır.



Şekil 2.3: Yüksek basınç hidrojenasyon düzeneği.

A, otoklav; B, hidrojen giriş vanası; C, basınç tahliye vanansı; D, basınç göstergesi; E, yalıtım ceketi; F, karıştırma cihazı.

Yüksek basınç hidrojenasyon yaklaşık 350 atm basınca dayanabilen, ısıtılabilen ve mekanik olarak karıştırılabilen oldukça karmaşık ve pahalı bir teçhizat olan otoklav düzeneğine gereksinim duyar. Ortalama basınç küçük ölçekli hidrojenasyonlar laboratuvar koşullarında kullanılmaya oldukça uygundur ve yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu sistemlerde basit bir teçhizat bakır ya da paslanmaz çelik tüpler ve 3 yollu vanalar ve bağlantılar vasıtasıyla bir hidrojen tankına ve basınç göstergesine bağlı paslanmaz çelik silindirler (30,75 ve 300 ml hacimli) ile oluşturulabilir. Karıştırma manyetik karıştırıcı ile ve ısıtmada yağ banyosu ile sağlanır. Böyle teçhizatlar yaklaşık 125 atm kadar bir basınca dayanabilir. Reaksiyonun ilerleyişi hidrojen basıncındaki azalmanın ölçülmesi ile kontrol edilir.

2.1.1. Katalitik Hidrojenasyon Mekanizması ve Stereokimyası

Organolityum bileşiklerin indirgenmesi gibi göz ardı edilebilir sayıdaki istisnalar haricinde elementel hidrojen 480°C'nin altındaki sıcaklıklarda organik bileşikler ile reaksiyon vermezler. Gaz fazında hidrojen ve organik bir bileşik arasındaki reaksiyon sadece hidrojen ve organik molekülü birlikte adsorplayan ve böylece temaslarını etkinleştiren bir katalizör yüzeyinde gerçekleşir. Bu koşullar altında dahi reaksiyon hidrojen ve propen arasında gerçekleşen reaksiyonda kullanılan periyodik tablonun VIII grubunda yer alan çoğu geçiş metalleri için ölçülen aktivasyon enerjileri 6.5-16 kcal/mol aralığındadır [4]. Bu reaksiyon için geçiş metallerinin katalitik aktiviteleri aşağıda gösterilen sırada azalmaktadır ve aktivasyon enerjileri (kcal/mol) tam olarak eşleşmemektedir.

Rh > Ir > Ru > Pt > Pd > Ni > Fe > Co > Os

13.0 15.0 6.5 16.0 11.0 13.0 10.0 8.1 7.4

Bu elementlerin tamamı hidrojenasyonda katalizör olarak kullanılmasına karşın, son çalışmalar sadece platin, paladyum, rodyum, rutenyum ve nikel üzerine yoğunlaşmıştır. Buna ek olarak bazı diğer element ve bileşikler katalitik hidrojenasyon için faydalı olarak görülmektedir: bakır (oldukça sınırlı kapsamda), krom oksit-çinko oksit ikilisi ve bakır oksit, renyum heptoksit, heptasülfit ve heptaselenit ve kobalt, molibden ve tungsten sülfitler bunlardan bazılarıdır.

Organik bileşiklerin bir katalizör yüzeyinde yarı hidrojenlenmiş bir ara ürün vasıtasıyla etkili bir şekilde bağlanmış ayrık hidrojen atomları ile reaksiyon verdiği düşünülmektedir [5]. Bu bağlanma belirli zaman aralıkları ile gerçekleştiği için hidrojen-hidrojen değişimi, cis-trans izomerizasyon ve hatta allilik bağ değişimleri gibi reaksiyonlar meydana gelmektedir. Bununla beraber katalitik hidrojenasyon sıklıkla stereo seçimli olduğu ve genellikle de hidrojenin moleküle en kolay bağlanacağı açıdan yaklaşmasının sonucu baskın şekilde cis ürünler verdiği için iki hidrojen atomunun birbirine bağlanması arasındaki zaman aralıkları oldukça kısa olmalıdır. Ancak, farklı ve bazen de çelişkili sonuçlar farklı katalizörlerin kullanıldığı farklı koşullar altında elde edilmiştir [6,7,8].

Katalitik hidrojenasyon daha az atom içeren moleküllerde çeşitli derecelerde sterik (yapısal) etkilere maruz kalması sonucu daha hızlı şekilde gerçekleşmektedir. Alkenlerin hidrojenasyon hızı çift bağlardaki dallanmalar arttıkça azalmakta ve böylece hidrojenasyon ısıları artmaktadır

[9]. Elektronik etkiler katalitik hidrojenasyonu çok güçlü şekilde etkilemez, ancak bu etkiler bazı sonuçlar doğurabilir: stiren hidrojenasyonu siklohekzen hidrojenasyonundan yaklaşık üç kat daha hızlıdır [10].

	$CH_2=CHC_3H_7$	$CH_2=C(-CH_3)C_2H_5$	$CH_3C(-CH_3)=CHCH_3$	$CH3C(-CH_3)=(-CH_3)\ CCH_3$
kr:	1.00	0.62	0.06	0.02
Ea:	30.1	28.5	26.9	26.6

Endüstriyel olarak yaygın kullanımı olan bileşikler veren çiftli bağ içeren karbonil bileşikleri gibi organik bileşiklerin katalitik hidrojenasyonu reaksiyonları diaminodifosfin gibi aminofosfin ligandları ile kompleks yapılar oluşturabilen değerli metal (Pd, Rh, Ir…) katalizörleri ile gerçekleştirilmiş ve yüksek verimlerde (>%90) ve TOF değerlerinde (400 h^{-1}) sonuçlar elde edilmiştir [11-14]. Homojen bu metal-aminofosfin kompleksler ile kabul edilebilir sonuçlar elde edilmiş ancak sistemden uzaklaştırılması zor olduğu için heterojen yapıların geliştirilmesi kaçınılmazdır.

Katalitik hidrojenasyon için daha genel açıklamalar yapmak gerçekleşen reaksiyonun stereo kimyası; katalizör, katalizör desteği, onun aktivatör veya inhibitörü, çözücüler [15], ortam pH'ı [16] (Auwers-Skita kanunu: asidik ortamlar cis ürünlere olan seçimliliği arttırır); nötral veya alkali ortamlar trans ürünlere olan seçimliliği arttırır) ve belirli bir derecede sıcaklık ve basınç gibi birçok etmen tarafından etkilendiği için zordur.

2.1.2. Katalitik Hidrojenasyonda Kullanılar Katalizörler

Birçok katalizör, özellikle platin, paladyum, rodyum, rutenyum, nikel, Raney nikel gibi en yaygın olarak kullanılan katalizörler ve tri(trifenilfosfin)rodyum klorür gibi homojen hidrojenasyon katalizörleri şimdi ticari olarak mevcuttur. Katalizör hazırlama prosedürleri bazı pek yaygın olarak kullanılmayanlar dışında detaylı şekilde ileride açıklanacaktır. Katalizör dozajları ve kullanım prensipleri Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1: Farklı tipte bileşiklerin katalitik hidrojenasyonu için optimal reaksiyon koşulları.

Başlangıç Bileşiği	**Ürün**	**Katalizör**	**Kütlece Katalizör/Ağırlık Oranı (%)**	**Sıcaklık (ºC)**	**Basınç (atm)**
Alken	Alkan	%5 PdC	% 5-10	25	1-3
		PtO_2	% 0,5-3	25	1-3
		Raney Ni	%30-200, %10	25	50
Alkin	Alken	%0.3 Pd($CaCO_3$)	%8	25	1
		%5 Pd($BaSO_4$) *Lindlar kat.*	%2+%2kinolin	20	1
	Alkan	PtO_2	%3	25	1
		Raney Ni	%20	25	1-4
Karboksilik	Hidro	PtO_2	%6-20 AcOH	25	1-3
Aromatik	Aromatik	%5 Rh(Al_2O_3)	%40-60	25	1-3
		Raney Ni	%10	75-100	70-100
Heterosiklik	Hidro	PtO_2	%4-7 AcOH	25	1-4
Aromatik	Aromatik	%5 RhC	%20HCI/MeOH	25	1-4
		Raney Ni	%2	65-200	130
Aldehit, Keton	Alkol	PtO_2	%2-4	25	1
		%5 PdC	%3-5	25	1-4
		Raney Ni	%30-100	25	1
Halojenür	Hidro-	%5 PdC	%1-10 KOH	25	1
	karbon	%5 Pd($BaSO_4$)	%30-100 KOH	25	1
		Raney Ni	%10-20 KOH	25	1
Nitro	Amin	PtO_2	%1-5	25	1
Bileşikler		%5 PdC	%4-8	25	1
		Raney Ni	%10-80	25	1-3

2.1.2.1. Platin

Kloroplatinik asit ve sodyum nitratın eritilmesi ile hazırlanan platin oksit (PtO_2) (Adams katalizörleri) [17,18] en güçlü katalizörler arasında gösterilmektedir. Normalde kahverengi, kararlı ve non-piroforik (kıvılcımlanmayan) bir metaldir, hidrojenasyon ortamında ise ilk olarak oldukça aktif platin olan siyah renge dönüşür. Bu katalizörün her molekülü iki molekül hidrojene ihtiyaç duyar ve bu miktar mutlak hidrojenasyonda kullanılan hidrojen son hacmi baz alınarak hesaplanmalıdır. Çoğu hidrojenasyonda reaksiyon için gerekli olan platin oksit miktarı oldukça küçük (1-3%) olduğu için farklılıklar çok küçüktür. Platin oksit neredeyse bütün hidrojenasyon reaksiyonları için kullanılabilir. Platin oksit, başta kalay klorür ($SnCl_2$) ve demir klorür ($FeCl_3$) olmak üzere bazı metal tuzları ile oldukça iyi etkileşime girer ve aktivasyonunda bir artış meydana gelir [19]. Güçlü organikler ve mineral asitlere karşı kolaylıkla direnç gösterebilir. Bu yüzden aromatik halkalı ve heterohalkalı bileşiklerin hidrojenasyonunda kullanımı oldukça yaygındır.

Oldukça aktif element halde platinin başka bir formu etanol içerikli çözeltide sodyum borhidrür ($NaBH_4$) tarafından potasyum tetrabromoplatinatın indirgenmesi yoluyla elde edilir. Bu yöntem ile indirgenmiş platin (Pt^0) alken ve ketonların hidrojenasyonunda çözücüsüz reaksiyon ortamında yüksek aktivite göstermektedir [20,21].

Hidrojen ile katalizörün ve hidrojen bağlanmış olan platin gibi diğer değerli metaller ile organik bileşiğin temasını arttırmak için aktif karbon, silika jel, alüminyum oksit, seryum dioksit ve çinko oksit gibi geniş yüzey alana sahip materyaller katalizör destek maddesi olarak kullanılmaktadır. Bu formda destekli katalizörler aktif karbon ya da diğer katı substratların sulu çözeltilerinde kloroplatinik asit gibi metal tuzu çözeltilerinin hidrojenlenmesi yoluyla hazırlanır [22]. Genellikle ağırlıkça %5, 10 veya 30 platin içeren destekli katalizörler oldukça aktiftir ve sıklıkla piroforiktir (kıvılcımlanan).

Destek malzemesi hidrojenasyon üzerine belli bir etki uygular, bu etki özellikle reaksiyon hızı üzerine olmakla beraber bazen de reaksiyon seçimliğini de etkiler. Bu yüzden tekrar deneylerinde aynı tipte katalizör kullanmak önemli bir parametredir.

Platin katalizörler oda sıcaklığında ve atmosferik veya biraz daha arttırılmış basınçlarda (1-4 atm) neredeyse her tip bileşiğin hidrojenasyonunda oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu katalizörler genellikle benzil-tipi kalıntıların hidrojenle ayrışmasında kullanılmazlar ve asit

veya esterlerin alkollere indirgenmesinde tamamen etkisiz kalmaktadırlar. Yüksek basınçlarda (70-210 atm) ve oda sıcaklığında platin oksit aromatikleri perhidroaromatiklere oldukça hızlı bir şekilde dönüştürür [23].

2.1.2.2. Paladyum

Paladyum katalizörler platin katalizörlere oldukça benzerdirler. Paladyum oksit (PdO) konvansiyonel metoda göre 575-600°C sıcaklıklarda paladyum nitratın eritilmesi yoluyla veya mikrodalga ışıma gibi bir takım yeni metotlar ile sentezlenmektedir [24,25]. Element halde paladyum (Pd^0) ise sodyum bor hidrür ile paladyum klorürün indirgenmesi yoluyla elde edilir [21,26]. Destekli paladyum katalizörler aktif karbon, kalsiyum karbonat ve baryum sülfat üzerine %5 veya 10 paladyum içeriği ile hazırlanır [23]. Bazen özel bir destek kullanımı paladyumun seçimliliğini arttırabilir. Polimer-yüzey aktif kompleks destek malzemesi üzerinde paladyum (%1) α,β,γ,α-doymamış halkalı ketonların kullanıldığı bir reaksiyonda sadece γ, α -çift bağlarının indirgenmesinde etkili bir şekilde kullanılmıştır [26,27].

Paladyum katalizörler platin katalizörlere göre belirli seçimlilikler elde etmek için daha sıklıkla değiştirilir. Paladyum klorürün sodyum bor hidrür ile indirgenmesinden elde edilen paladyum doymamış aldehitlerin doymuş aldehitlere indirgenmesi için uygun bir katalizördür [28]. Sülfür bileşikleri (sülfür ile kinolin kaynaması ile elde edilen sözde kinolin-S) ile deaktive olmuş $BaSO_4$ destekli Pd [29] katalizörleri Rusenmund indirgenmesi için elverişli katalizörlerdir [30].

Paladyum katalizörler asidik ortamda daha fazla olmak üzere bazik ortamda da kullanılmaktadırlar ve özellikle benzil-tip bağların ayrılması gibi hidrojenoliz reaksiyonlarında aktiftirler.

2.1.2.3. Rodyum, Rutenyum ve Renyum

Oldukça aktif olan metalik rodyum, rodyum klorürün sodyum bor hidrür ile indirgenmesi yoluyla elde edilir [31]. Aktif karbon ve alüminyum oksit destekli rodyum (~%1 ağırlıkça) katalizörler özellikle asetofenon gibi aromatik bileşiklerin hidrojenasyonunda oldukça aktiftirler. [32]. Rodyum ve platin oksit belirli oranda ikili karışımı Al_2O_3 destek üzerine sentezlenerek aromatik bileşiklerin hidrojenasyonunda kullanılmış ve tek başına metalik denemelerden daha iyi sonuçlar alınmıştır [33].

Hidrojenasyon reaksiyonlarında rutenyum katalizör [34] ve renyum heptoksit [35] kullanımı pek yaygın değildir. Bu katalizörlerin özellikle serbest karboksilik asitlerin alkollere indirgenmesinde aktiftirler.

2.1.2.4. Nikel

Pavlic ve Adkins [36] tarafından bulunan Raney prosesi ile yüksek aktivitede nikel katalizörler elde edilmektedir. Bu prosese göre %50 nikel ve %50 alüminyum içeren bir alaşım 50-100 °C'de %20-25 sulu sodyum hidroksit ile ısıtılır. Alüminyum çözünür ve nikelin oldukça ince partiküller halinde şekil almasını sağlar. Daha sonra bolca distile su ile yıkanır ve etanol ile yıkama işlemi tamamlanır. Çözünme sıcaklığına, alüminyum içeriğine ve yıkama metoduna bağlı olarak, farklı aktivitelerde Raney nikeller üretilebilir.

Raney nikel birçok indirgenme reaksiyonlarında pratik olarak kullanılmaktadır. Birçok hidrojenasyon oda sıcaklığında atmosferik ve/veya biraz daha arttırılmış basınçlarda (1-3atm) yürütülebilmektedir [37]. Yüksek sıcaklık ve basınçlar da yürütülen proseslerde ise indirgenmesi zor olan asit ve esterler bile alkollere indirgenebilir [36]. Raney nikel diğer katalizörler gibi ortamda sülfür bulunduğunda deaktive olmamaktadır ve sülfür içeren bileşiklerden sülfür giderilmesinde kullanılmaktadır [38]. Raney nikel katalizörlerin dezavantajları ise reaksiyonda kullanılacak sitokiyometrik miktarının belirlenmesinin zor olması (genellikle süspansiyon olarak hesap yapılır) ve manyetik karıştırma işlemini kısıtlayan ferromanyetik özelliklerinin olmasıdır.

2.1.2.5. Diğer Katalizörler

Adkins katalizörleri olarak bilinen bakır, krom ve çinko oksit gibi metal oksitler karbon-oksijen bağlarının indirgenmesinde yüksek seçimli olarak sonuç vermektedir. Termal bozunma yoluyla hazırlanan çinko ve bakır kromitler doymamış asit ve esterlerin doymamış alkollere indirgenmesinde aktif katalizörlerdir [39,40]. Bu katalizörler karbonil ve karboksil gruplarını içeren bileşiklerin alkollere indirgenmesinde sıklıkla kullanılmaktadır [40]. Aldehit ve ketonlar 150-200 °C sıcaklıkta ve 100-150 atm basınçta indirgenebilmektedir. Buna karşılık asit ve esterler 300 °C sıcaklık ve 350 atm basınçta ancak indirgenebilmektedirler. Böyle koşullar özel ekipmanlar gerektirdiği için ve bakır kromit katalizörler ile gerçekleştirilebilen bütün indirgeme reaksiyonları hidrat ve kompleks hidratlar ile de gerçekleştirilebildiği için laboratuvar koşullarında Adkins katalizörlerinin kullanımı oldukça kısıtlıdır.

Şimdiye kadar tanımlanan bütün katalizörler heterojen katalitik hidrojenasyon reaksiyonlarında kullanılmaktadır. Buna paralel olarak son yıllarda organik çözücülerde çözünebilen bileşiklerin katalizör olarak kullanıldığı homojen hidrojenasyon da tercih edilen bir indirgeme yöntemidir. Değerli metal komplekslerinin oluşturduğu tris(trifenilfosfin)rodyum klorür şimdilerde sıklıkla kullanılmaktadır ve ticari olarak üretimi de söz konusudur [41,42]. Homojen katalitik hidrojenasyon genellikle oda sıcaklığı ve atmosferik basınçta gerçekleştirilmektedir ve nadiren 100 °C üzerinde sıcaklıkta ve 100 bar üzerinde basınçta gerçekleştirilir. Homojen sistemler heterojen hidrojenasyonlara göre daha seçimli prosesler olmasına karşın etkinlikleri yeterli seviyede değildir ve bu yüzden α,β-doymamış aldehitlerin doymuş aldehitlere dönüşümü gibi polifonksiyonel bileşiklerin seçimli hidrojenasyonu için uygundurlar [41]. Ayrıca homojen sistemler daha az yeniden düzenlemeler ve izotop dönüşümüne neden olduğu için döytoryumlamalarda kullanıma elverişlidir. Kiral katalizörlerin hazırlanması muhtemel olduğu için homojen hidrojenasyon asimetrik transfer hidrojenasyonlarında aktiftir [43]. Homojen hidrojenasyonun dezavantajları homojen katalizörlerin kullanılabilirliklerinin kısıtlı olması ve ürünlerin ortamdan izole edilmesinin kompleks işlemler gerektirebilmesidir.

2.1.3. Aktivatör ve Deaktivatörler

Bir katalizörün aktivitesi bazı bileşiklerin varlığı tarafından etkilenebilir. Özellikle değerli metal katalizörlerin kullanıldığı durumda, oldukça düşük miktarlarda yabancı karışımlar bile hidrojenasyon reaksiyonu hızını arttırıp azaltabilir ve hatta bazı durumlarda hidrojenasyonu tamamen durdurabilir. Dahası, bazı bileşikler bir katalizörün seçimliliği üzerinde bile etkili olabilmektedir.

Ni-Cu ikili hidrotalkitten elde edilmiş karışık oksit katalizör az miktarları doymamış aldehitlerdeki karbonil grupların hidrojenasyonunu geliştirmektedir ve doymamış alkollere tercihli hidrojenasyon gerçekleşmesini sağlamaktadır [44]. SiO_2, ZnO ve CeO_2 gibi metal oksit destekler kullanılarak hazırlanan Pt içerikli katalizörler ile gerçekleştirilen furfural hidrojenasyonunda reaksiyon ortamı karakteristiği değiştirilerek denemeler yapılmış ve hekzan gibi non-polar çözücülerde furfuril alkol seçimliliğinin oldukça düştüğü tespit edilmiştir [22]. Kalay klorürün karışımı (ağırlıkça %2,3 oranında platin dioksit) krotonaldehitin hidrojenasyon hızını ve doymamış alkole olan seçimliği arttırmaktadır [19].

Öte yandan, bazı bileşikler hidrojen alımını yavaşlatmaktadır ve hidrojenasyonun belli bir aşamasında reaksiyonun ilerleyişini durdurabilir. Kalsiyum karbonat destekli paladyum katalizöre kinolin ilavesi neticesinde üçlü bağların ikili bağlara seçimli hidrojenasyonunda etkin bir katalizör elde edilebilir (Lindlar katalizör) [45].

Değerli metal katalizörlerin en güçlü inhibitörleri sülfür ve çoğu sülfür içeren bileşiklerdir. Aktif karbon ve baryum sülfat destekli paladyum katalizörler kemoselektif-hidrojenasyon yöntemi ile katalizör aktivitesini engelleyen sülfür bileşikleri gibi zararlı kimyasalların oluşmasını engelleyerek Rosenmund indirgemelerinde aktiviteyi nominal seviyelere getirmektedir [46,47]. Sülfürik asit ve sülfonik asitler gibi hekzakovalent sülfür bileşiklerinin dışında, çoğu sülfür içeren bileşikler katalitik zehirlerdir ve oldukça etkili şekilde hidrojenasyonu deaktive edebilirler. Böyle bileşikler safsızlık olarak ortamda bulunursa bu safsızlıklar sülfürün herhangi bir formuyla birleşip nikel sülfit oluşturan Raney nikel ile temas sonucu uzaklaştırılabilirler. Raney nikel ile sülfür içeren kirleticiler ile safsızlaştırılmış bir bileşiğin karıştırılması veya çırpılması değerli metal katalizörler üzerine sonradan gelen hidrojenasyonu olanaklı kılar.

Ortamın asitlik ve alkalilik derecesi de hidrojenasyonda oldukça önemli rol oynamaktadır. Platin katalizör ile aromatik halkaların hidrojenasyonunda asidik ortam gereklidir. En iyi dönüşüm değerlerine çözücü olarak asetik asit kullanıldığında elde edilmektedir. Sülfürik veya perklorik asit ilavesi bir avantajdır ve yine bu asitlerin piridin bileşiklerinin hidrojenasyonunda da kullanımı gereklidir. Zayıf bazik piridin ve piridin türevlerinin denk gelen güçlü bazik piperidinlere indirgenmesi sonucu katalitik zehirler ortaya çıkar.

2.1.4. Hidrojenasyon üzerine Katalizör Miktarı, Çözücü, Sıcaklık ve Basınç Etkisi

Katalizörün hidrojenle işleme sokulacak bileşiğe oranı belirli koşullar altında hidrojenasyon hızı üzerine oldukça güçlü bir etkiye sahiptir. Platin grubu katalizörler metalik ağırlıkça %1-3 miktarlarda kullanılırken Raney nikel katalizörler daha yüksek miktarlar gerektirmektedir. Keten çekirdeği yağının hidrojenasyonunda farklı kütle oranlarında alkali metallerin kullanıldığı mikro dalga yönteminde katalizörün reaktana yüzdesi %0.5'ten %1.5'e çıkarıldığında reaksiyon hızı da orantısal olarak artmıştır [48]. Kullanılan sitral miktarının %0,33-1 oranlarında kullanılan doğal zeolit destekli Pd ile sitral hidrojenasyonu 80-120°C sıcaklıklarda gerçekleştirildiğinde bile sitranellol oluşumunda gözle görülür bir değişim

sağlanamamıştır. Katalizörün reaktana oranı arttırıldığında ise 80 °C'de gerçekleştirilen reaksiyonda başlangıç reaksiyon hızının ilk duruma göre hidrojenasyon hızı %10 oranında artmıştır [49].

Reaksiyon ortamında bulunan sıvı hidrojen için en iyi çözücüler olan pentan, hekzan gibi maddeler reaktifler için her zaman iyi çözücüler değildirler. Bahsedilen hidrokarbonların çözünmesi ile hidrojen miktarının sadece üçte birini çözebilen metanol ve etanol oldukça sıklıkla kullanılmaktadır. Hidrojenasyon için diğer çözücüler eter, tiyofen içermeyen benzen, siklohekzan, dioksan ve asetik asittir (platin katalizör kullanıldığında aromatiklerin katalitik hidrojenasyonunda özellikle tercih edilen bir çözücüdür). Uçuculuğu çok yüksek olan çözücüler genellikle tercih edilmez. Atmosferik basınçta yürütülen hidrojenasyonda bu çözücüler reaksiyon boyunca tüketilen hidrojen miktarının tam olarak belirlenmesinin meşakkatli ve yüksek sapmalarda olmasına neden olur ve yüksek sıcaklık ve yüksek basınç hidrojenasyonlarda ise otoklav basıncına ekstra katkıda bulunurlar.

Su çoğu organik bileşiğin çözünmesinde iyi değildir ancak özellikle asit ve asit tuzlarının çözünmesinde bir çözücü olarak kullanılabilir. Çözücü olarak su kullanımı beraberinde, vinilik halojenlerin hidrojenolizinin artması [50] gibi zararlı etkileride getirmektedir.

Çözelti pH değeri reaksiyonun yapısal sonucunda önemli bir rol oynamaktadır. Asidik reaksiyon ortamında hidrojenin eklenmesi yapının cis izomerine, bazik koşullarda ise trans izomerine kaymasına sebebiyet verir [51].

Sıcaklığın reaksiyon hızına etkisi de hidrojenasyon reaksiyonlarında göz ardı edilemez ama bu etki diğer kimyasal reaksiyonlarda olduğu kadar olağan bir etki değildir. Sıcaklığın 5 °C'den 45 °C'ye ve 25 °C'den 45 °C arttırıldığı bir hekzaklorobenzen(HCB) hidrojenasyonu reaksiyonunda nano buyutlu Fe^0 katalizör ile reaksiyon hızları sırasıyla %140 ve %60 oranında artmıştır [51]. Hidrojenasyonda arttırılmış reaksiyon hızı belirli katalizörlerin seçimliğini düşürmektedir.

Hidrojen basıncı beklendiği gibi hidrojenasyon hızını kayda değer biçimde arttırmaktadır ama bu durum bütün bileşikler için geçerli değildir. Farklı metal oksit katalizörlerin kullanıldığı benzaldehit hidrojenasyonunda $H_2(g)$ basıncı 0 atm den 1 atm e her defasında % 25 oranda arttırılarak çıkarıldığında $\alpha(Cr_2O_3)$ ile reaksiyon hızı iki buçuk katına çıkmıştır [52]. Bentonit destekli Pd katalizör ile 100 °C de benzaldehitin basınçlı kapta gerçekleştirilen 5 saatlik

hidrojenasyon reaksiyonunda iki farklı basınçta denemeler yapılmış ve 2,5 atm basınçta % 90 ve 5 atm basınçta % 97 bir dönüşüm sağlanmıştır [53]. Yüksek basınçlarda çalışmak cis hidrojenasyonu kolaylaştırırken stereoseçiciliği düşürmektedir.

Reaksiyon ortamında uygulanan karıştırmanın görünen çevresel etkileri göz ardı edilmemelidir. Hidrojenasyon ve özellikle heterojen hidrojenasyon üç fazlı bir reaksiyon olduğu için sadece gaz ve sıvı arasında değil aynı zamanda hidrojen ve katalizör arasındaki temasında mümkün olan en iyi koşullarda sağlanması gerekmektedir. Bu yüzden hızlı karıştırma altında reaksiyonu yürütmek veya daha da iyisi katalizör ve gaz arasındaki teması sürekli kılmak oldukça önemlidir. Sallama ve hızlı manyetik karıştırma yavaş sallamaya tercih edilir [53].

2.1.5. Katalitik Hidrojenasyon için Optimal Proses Parametrelerinin Belirlenmesi

Hangi tip hidrojenasyon, hangi tür katalizör ve hangi tip çözücü kullanılacağına karar verildikten sonra, katalitik hidrojenasyon reaksiyonunu başlatmadan önce dikkatli hesaplamaların yapılması gerekmektedir.

Atmosferik veya düşük basınç hidrojenasyonlarda kısmi yada tam indirgeme için gerekli olan hidrojen hacmi hesaplanmalıdır. Bu durum gerekli olan hidrojen hacmi absorbe edildikten sonra indirgeme durdurulmak zorunda olduğunda kısmi hidrojenasyonlar için bir zorunluluktur. Kullanılan çözeltinin buhar basıncının da tam ve doğru olarak hesaplanması ayrıca gerekmektedir. Çünkü çözeltinin buhar basıncı da kullanılan reaktörün toplam basıncını arttıracaktır. Metal oksit tipi katalizörler kullanıldığı zaman metal oksitlerin metalik hale indirgenmesi için gerekli olan hidrojen miktarı da hesaplamalarda dikkate alınmalıdır.

Yüksek basınç hidrojenasyonda optimizasyon çalışmaları daha da önem kazanmaktadır. Ayrıca belirli bir sıcaklıkta karıştırılan reaksiyonun ısıtılmasından kaynaklanan ekstra basınç ve hidrojenasyon işleminin kayda değer ısısı (her bir çift bağ için yaklaşık olarak 30 kcal/mol) dolayısıyla artan sıcaklığın neden olduğu basınç artışı da hesaba katılması gereken hususlardır. Düşük kaynama noktalı çözücülerde yüksek konsantrasyondaki bileşiklerin hidrojenasyonunda, reaksiyon ısısı karışımdaki bileşiklerin kritik noktalarının üstünde bir sıcaklıkta otoklavın çalışmasına neden olabilir. Böyle bir durumda, karışımdaki bir yada daha fazla bileşik gaz formuna geçtiğinde, reaktörün içindeki basınç oldukça artar ve hatta reaktörün maksimum basınç değerini bile aşabilir. Böyle potansiyel veya kazaen olan basınç artışları için yeterli bir hareket alanının güvence altına alınması gerekmektedir [54].

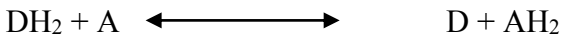
Katalizör, reaktif ve çözücünün (eğer gerekliyse) hesaplanan miktarları daha sonra hidrojenasyon yapılacak tanka alınır. Piroforik katalizörler ile yapılan reaksiyonlarda, özellikle de metanol, etanol, siklohekzan veya benzen gibi oldukça uçucu ve yanıcı çözücüler kullanıldığında hidrojenin tanka yüklenmesine azami özen gösterilmelidir. Çözelti reaktördeki katalizör üzerine ilave edilmelidir. Eğer katalizör çözelti üstüne eklenecekse bu işlem potansiyel ateşlemenin önüne geçmek için bir inert gaz atmosferinde yapılmalıdır. Hidrojenasyon tankı hidrojen kaynağına bağlanır, vakumlanır, ortamdaki havayı uzaklaştırmak için (oksijen bazı katalizörleri inhibe edebilir) hidrojen ile bir veya iki defa çalkalanır, hidrojen ile basınçlandırılır, hidrojen kaynağı kapatılır ve karıştırılır ve ardından ısıtma (eğer gerekliyse) işlemi başlatılır.

Hidrojenasyon işlemi bittikten ve kullanılan aparatlar soğuduktan sonra reaktördeki basınçlı gaz tahliye edilir. Dayanıklı otoklavlarda yürütülen yüksek basınç yüksek sıcaklık hidrojenasyonlarda soğuma işlemi daha uzun sürmektedir. Nihai basıncın tam tahmininin gerektiği durumlarda otoklavın gece boyu soğumaya bırakılması yararımıza olacaktır.

Ürünlerin reaksiyon ortamından izole edilmesinde genellikle filtrasyon işlemi uygulanmaktadır. Vakumlu filtrasyon daha hızlıdır ve yerçekimi etkili filtrasyona göre daha çok tercih edilir. Piroforik değerli metal katalizörler ve Raney nikel katalizörler vakum ile filtre edildiğinde filtrasyon filtre kağıdı üzerindeki katalizör kurumadan önce durdurulmalıdır. Aksi halde katalizör alevlenebilir ve yanmaya neden olabilir. Katalizör ayrıştırmada sisteme uygun olan santrifüj ve çökelme işlemi tercih edilmelidir. Bazen süzüntü filtre kağıdından geçebilen kolloidal katalizörleri içermektedir. Böyle süzüntüleri aktif karbon ile karıştırıp tekrardan filtre etmek genellikle bu problemi çözmektedir. Süzüntünün evaporasyonu ve kalıntıların distilasyonu veya kristalizasyonu izolasyonu tamamlar.

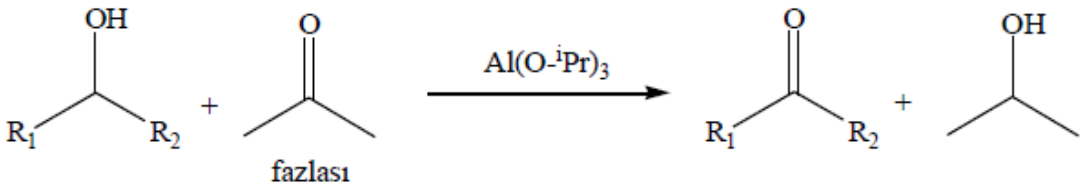
2.1.6. Katalitik Transfer Hidrojenasyonu

Yapısında bulunan hidrojeni bağışlayan bir hidrojen donörü ve katalizör ile bir çözeltide hidrojen beslenecek reaktan bileşiğin ısıtılması ile gerçekleştirilen katalitik transfer hidrojenasyonu özel tür bir hidrojenasyondur. Hidrojen donörleri hidrazin [55,56], izopropanol [57], trietilamonyum format, siklohekzen, siklohekzadien, tetralin, pirolidin, indolin, tetrahidrokinolin, tetrasilan ve diğerleridir [58]. Katalizör olarak ise paladyum, platin ve Raney nikel sıklıkla kullanılmaktadır [52].

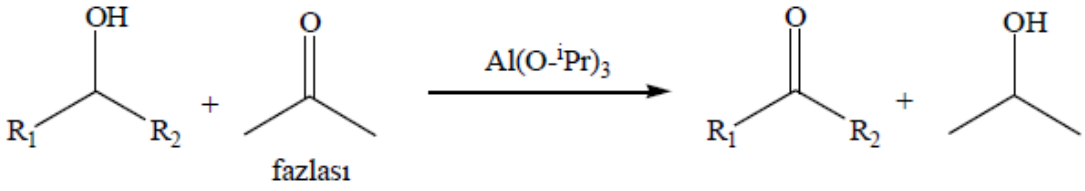


Şekil 2.4: Hidrojen vericisi olan DH_2'den A substratına hidrür transferi

Transfer hidrojenasyon reaksiyonu 19. yüzyıl başlarından itibaren kullanılmaya başlanılan bir indirgeme yöntemidir. Knoevenagel [59], 1903 yılında paladyum siyahı kullanılarak hidrojen transferinin belli bir donör ve alıcı arasında gerçekleştiği dimetil 1,4-dihidro teraftalatın dimetil teraftalat ve *cis*-dihidro teraftalata dönüşümünde ilk olarak bu yöntemi denemiştir. *Braude ve Linstead* transfer hidrojenasyonu reaksiyonlarını üç tipe ayırmıştır: *(i)* bir molekül içerisinde gerçekleşen hidrojen göçü, *(ii)* belirli bir donör ve alıcı ünite arasında transferi içeren hidrojen reaksiyonu ve *(iii)* birbirine benzemeyen donör ve alıcı üniteleri arasındaki TH-dehidrojenasyonudur. Bu yöntemlerin arasında, TH-dehidrojenasyonu (TH) diğer yöntemlere göre çok daha yaygın olarak kullanılan önemli bir alt başlıktır. TH reaksiyonları Meerwein-Ponndorf-Verley (MVP) indirgemelerinde, geçiş metali katalizörlü reaksiyonlarda, organokatalitik, enzim katalizörlü, termal, bazik katalizörlü ve katalizörsüz proseslerde kullanılan katalizör tipine göre ayrılırlar. *Meerwein ve Schmidt*, 1925 yılında gerçekleştirdiği keton hidrojenasyonunda alüminyum izopropoksit katalizör ile izopropanol kullanarak yaptığı denemelerden sonra literatüre MVP indirgemelerini kazandırmıştır. Bu reaksiyonun tersi aynı katalizör kullanılarak 1937 yılında *Oppenauer* tarafından gerçekleştirilmiştir.



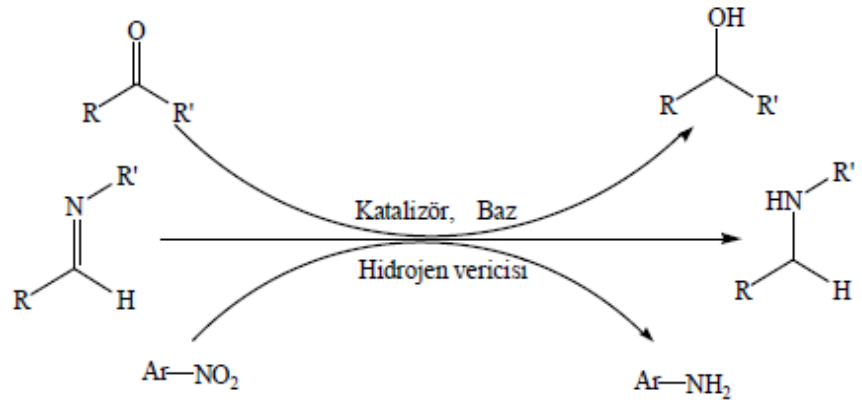
Şekil 2.5: Meerwein-Poondorf-Verlay (MPV) yöntemi.



Şekil 2.6: Oppenauer Yöntemi.

Katalitik transfer hidrojenasyonu genellikle hidrojenin cis(syn) ilavesine dönüşümü sağlamaktadır ve bazen hidrojen gazı ile yapılan moleküler hidrojenasyondan daha iyi seçimlikte sonuçlanmaktadır.

Tersinir reaksiyonlar olan transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında, kullanılan substrat olan alkol veya ketonun fazla kullanılması durumuna göre tepkime yönünü değişmektedir. Bu nedenle ketonların MPV indirgenmesine örnek olarak transfer hidrojenasyonunda 2-propanolün fazlası kullanılır. Buna kıyasla Oppenauer yükseltgenmesinde ise keton olarak asetonun fazlası kullanılarak reaksiyonu istenilen yönde etkiler [60].



Şekil 2.7: Çoklu bağların transfer hidrojenasyonla indirgenmesi.

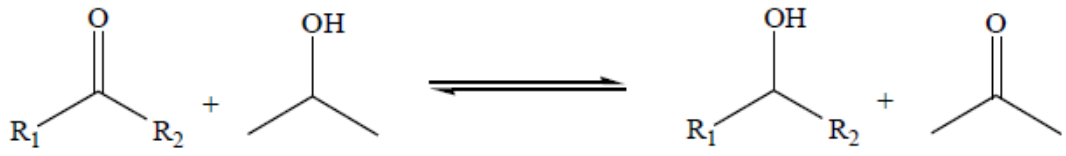
Katalizör: metal kompleksi; Baz: K_2CO_3, NaOH, KOH, *t*BuOK, Hidrojen vericisi: 2-Propanol, HCO_2H/NEt_3 [61].

Transfer hidrojenasyonun çok tercih edilmesinin nedeni; kolay bulunabilir alkollerin çok sayıda olması ve bu tür reaksiyonları ekonomik ve çevre dostu yapan ılımlı reaksiyon koşullarına bağlı olmasıdır. Yüksek saflıkta kimyasallar ve ilaç sektörü için değerli ara ürün sınıflarını oluşturan optikçe aktif sekonder alkollerin sentezlenmesinde ketonların asimetrik transfer hidrojenasyonu (ATH) oldukça önemlidir.

2.1.6.1. Transfer Hidrojenasyonunda Hidrojen Kaynakları

Karbonil bileşiklerin indirgenmesi yönteminde başlangıçta klasik yöntem olan moleküler hidrojen ile indigeme oldukça fazla kullanılmaktaydı. Ancak moleküler hidrojen kullanılan yüksek basınç ve sıcaklık altında gerçekleştirilen klasik indirgeme yönteminde, maliyet ve risk yüzünden yönteme alternatif olacak ve moleküler hidrojen yerine hidrojen donörü olarak

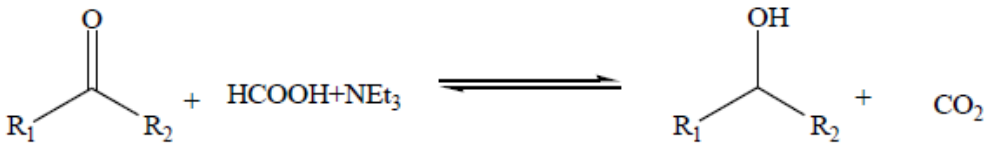
formikasit-trietilamin (HCO_2H/Et_3N) veya izopropanol kullanıldığı hidrojen transfer reaksiyonları geliştirilmiştir.



Şekil 2.8 İzopropanolün hidrojen kaynağı olarak kullanımı.

İzopropanolün ekonomik, kolay ulaşılabilir, çevreci bir kimyasal olması ve çözücülerin pH' ını çok az etkilemesi gibi avantajları vardır. Hidrojenasyon reaksiyonlarında tercih edilen birçok metal katalizör izopropanol çözeltisindeki reaksiyon sıcaklıklarında yeterli aktiviteye sahiptir ve reaksiyonların çoğu yüksek verimle sonuçlanır [62]. Sekonder alkollerde C=O doymamış bağların olması nedeniyle, izopropanol gibi alkoller ile gerçekleştirilen transfer hidrojenasyon reaksiyonları tersinir bir mekanizma üzerinden gerçekleşir [63]. İzopropanolün çevreci ve kolay ulaşılabilirliğine rağmen reaksiyonun tersinir olması hidrojen transferini kısıtlayan bir dezavantajdır. Ancak reaksiyon sonucu oluşan asetonun sürekli destillenmesi ve izopropanolün metal hidrürler gibi kompleksler oluşturması sayesinde bu dezavantajlar giderilebilir [62].

Formik asit-trietilamin karışımı izopropanole oranla daha uygun bir hidrojen kaynağıdır. 2,5:1 oranındaki formikasit-trietilamin azeotropik karışımı oda sıcaklığında tek faz verir ve indirgen madde olarak yaygın şekilde kullanılır. İzopropanol ile gerçekleştirilen ATH indirgemelerinde en önemli engel olarak yine reaksiyonun tersinir olması gösterilmektedir. Ancak hem çözücü hemde hidrojen donörü olan formikasit-trietilamin azeotropik karışımı yan ürün olarak termodinamik açıdan kararlı ve ortamdan kolayca uzaklaştırılabilir CO_2 türettiği için IPA den daha aktiftir. Bu sayede FA-TEA ile gerçekleştirilen indirgemeler tersinmez olarak ilerler (Şekil 2.9). Ayrıca oda sıcaklığında tek faz vermesi ve rasemikleşme ve tersinir durumlar olmaksızın 20-60 ºC'de yüksek substrat konsantrasyonlarında bile kolayca çözünebilir. Azeotropik FA-TEA çözeltisinde gerçekleşen ATH reaksiyonları için temel engel bazı katalizörlerin hızlıca yapılarının bozulması bazılarınında tamamen deaktive olmasıdır [64].



Şekil 2.9: Formik asitin hidrojen kaynağı olarak kullanımı.

2.1.6.2. Hidrojen Sunucu Alkollerin Yapılarının Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonları Üzerindeki Etkisi

Alkoller kullanıldığı reaksiyonlarda her zaman yüksek enantiyoselektifliği sağlamakla beraber hidrojenasyon aktivitesi için uygun bir çözücü olarak görünmektedirler. IPA gibi sekonder alkollerin en iyi hidrojen sunucuları olduğu bulunmuştur. Tersiyer alkoller, α hidrojenleri olmadığı için hidrojen sunucusu değillerdir, katalizörün etkisi altında eter oluşturmaya yönelirler veya alkenleri oluşturmak üzere suyu ortamdan yok ederler. Primer alkoller hidrojen sunucu olarak kullanılmazlar, çünkü oluşan aldehit katalizör zehiri olarak davranır [65].

2.1.6.3. Transfer Hidrojenasyonda Kullanılan Katalizör Aktive Edicileri

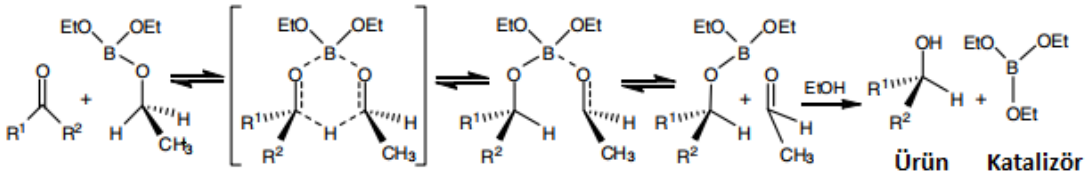
Hidrojen transfer reaksiyonlarında KOH, NaOH veya sodyum alkoksit gibi güçlü bazlar sıklıkla katalizör aktive edicisi olarak kullanılırlar [66]. Baz alkolden protonun ayrılmasını sağlayarak alkoksit ve bu alkoksit de *β*-eliminasyonu sonucu metal hidrür oluşturmaktadır. Metal hidrürler transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında aktiftir. Metal hidrür ara ürün oluşumu, rutenyum katalizli transfer hidrojenasyon mekanizması üzerine çalışma yapan araştırmacılar tarafından önerilmektedir [67].

2.2. ALDEHİTLERİN HİDROJENASYONU (İNDİRGENMESİ)

Aldehitlerin primer alkollere hidrojenasyonu oldukça kolaydır ve birçok alternatif reaksiyon ile gerçekleştirilebilir. Bu reaksiyonlarda asıl zorluk farklı fonksiyonel gruplar içeren aldehitlerin seçimli olarak indirgemek veya aldehit gruplarından ziyade diğer fonksiyonelleri indirgemektir.

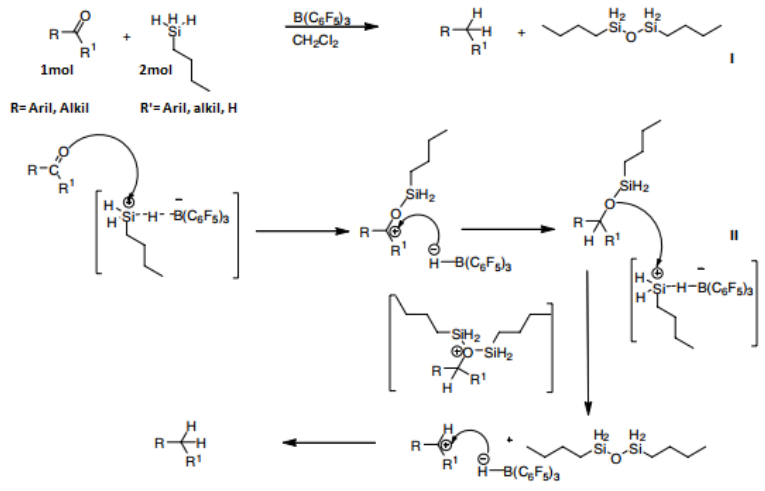
2.2.1. Alifatik Aldehitlerin Hidrojenasyonu

Doymuş alifatik aldehitler farklı katalizörlerin kullanıldığı katalitik hidrojenasyon reaksiyonu ile kolaylıkla alkollere indirgenebilir: örneğin özellikle karbonil gruplarının indirgenmesini kolaylaştıran demir iyonları içeren platin oksit [68] ve Raney nikel (alkali ortamda oluşabilecek yan reaksiyonların önüne geçmek için yıkayıp temizlendikten sonra) [37]. Yüksek verimde primer alkoller kobalt-ligand kompleksleri [69], iridyum *N*-heterohalkalı karben (NHC) ligandlı kompleksler [70], monofonksiyonel rutenyum kompleksler [71] ve nikel nanopartikülleri [72] gibi kompleks metal yapıları ile yapılan indirgemelerde elde edilebilir. Alifatik aldehitler ayrıca THF (tetrahidrofuran) da demir (III) klorür veya demirli bir çözeltide sodyum veya lityum hidrat süspansiyonu [73], ve izopropil alkol ve bor (III) trietoksit kullanıldığı *Meerwein-Ponndorf* reaksiyonuyla [74] da indirgenebilir.



Şekil 2.10: $B(OEt)_3$ varlığında alifatik aldehitlerin MVP mekanizmasına göre indirgenmesi.

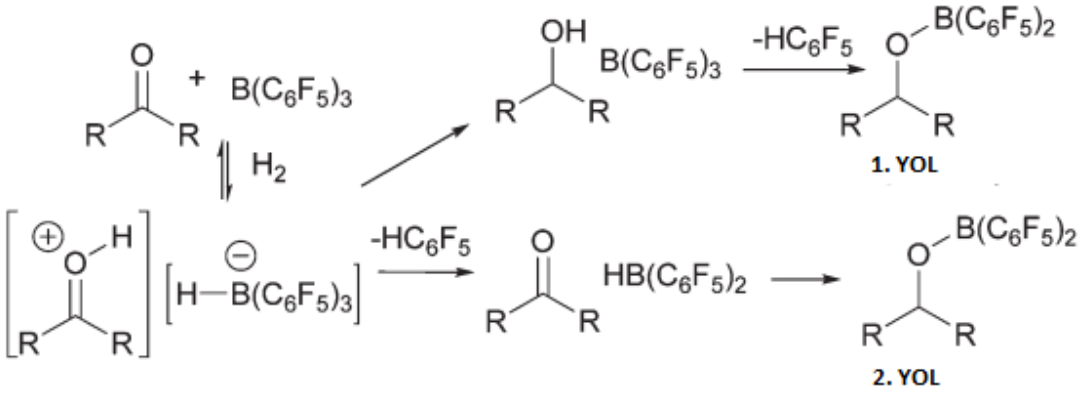
Doymuş alifatik aldehitlerin alkanlara indirgenmesi amalgam destek üzerinde çinko ve hidroklorik asidin geri beslemesi *(Clemmensen İndirgemesi)* [75] veya potasyum hidroksit ve hidrazin ile ısıtma işlemi *(Wolff-Kizhner indirgemesi)* [76] yoluyla gerçekleştirilebilir. Bu iki yöntem ile gerçekleştirilen indirgemeler neticesinde farklı verimler elde edilmektedir.



Şekil 2.11: Alifatik aldehitler için Clemmensen indirgenme mekanizması.

Doymamış alifatik aldehitlerin doymuş aldehitlere dönüşümünde uygulaması kolay olan bir katalitik hidrojenasyon metodu genellikle tercih edilir. Paladyum bu yöntemde diğer metallere göre genellikle daha iyi sonuçlar vermektedir. Oda sıcaklığı ve 2 atm basınçta, metanolde sodyum borohidrür ile indirgenmiş paladyum katalizörü ile gerçekleştirilen hidrojenasyon da krotonaldehit bütiraldehite indirgenir ama bütiraldehit daha ileri bir hidrojenasyon mekanizması göstermez [26]. Sodyum borohidrür indirgeme metoduyla hazırlanan nikel paladyuma göre düşük aktivite göstermektedir. Nikel reaksiyon hızını yavaşlatarak krotonaldehitin bütiraldehite indirgenmesini ve ayrıca bütiraldehitin de bütil alkole indirgenmesini etkiler [26]. Grafit destek üzerine %1-2.5 oranda Pt ve Ru yüklenmiş katalizör ile krotonaldehit 1 atm ve 30-50 ℃ sıcaklıkta hidrojenasyonu sonucu Pt içerikli katalizörler ile ortalama % 92 oranda butanal elde edilir. Aynı reaktan için Ru içerikli katalizörler ile benzer koşullardaki reaksiyon sonucunda ise %98 oranda seçimlilikte butanal elde edilir [19]. Doymamış bir aldehitin çiftli bağlarının seçimli indirgemesi zeolit destekli %2,42 oranda Pd katalizör ve EtOH (etanol) kullanılan katalitik transfer hidrojenasyonu ile gerçekleştirilebilir. 6 bar ve 80-120 ℃ sıcaklıklarda sitral hidrojenasyonunda, *α,β*-çift bağları indirgenerek % 91 verim ile sitronellal oluşmasını sağlar [49,77].

Doymamış alifatik aldehitler özel olarak kontrol edilebilen katalitik hidrojenasyon reaksiyonları ile seçimli olarak doymamış alkollere indirgenebilirler. Farklı aktivasyon sıcaklıkları kullanılarak aktive edilen %2 oranda Ru yüklenmiş TiO_2/SiO_2 mezoporlu katalizör ile 6 atm ve 100 ℃ sıcaklıkta 2-propanolde gerçekleştirilen sitral hidrojenasyonunda sadece karbonil gruplarına indirgeme gerçekleşmiş ve % 60.9 oranda geraniyol (3,7-dimetil-2,6-oktadiyenol) elde edildi [78].



Şekil 2.12: Alifatik aldehitlerin borinik esterlere ATH ile indirgenme mekanizması

Doymamış alifatik aldehitlerin doymuş alkollere indirgenmesi değerli metal katalizörler ve elektroindirgeme yöntemleri kullanılan katalitik hidrojenasyonlardan etkilenir.

2.2.2. Aromatik Aldehitlerin Hidrojenasyonu

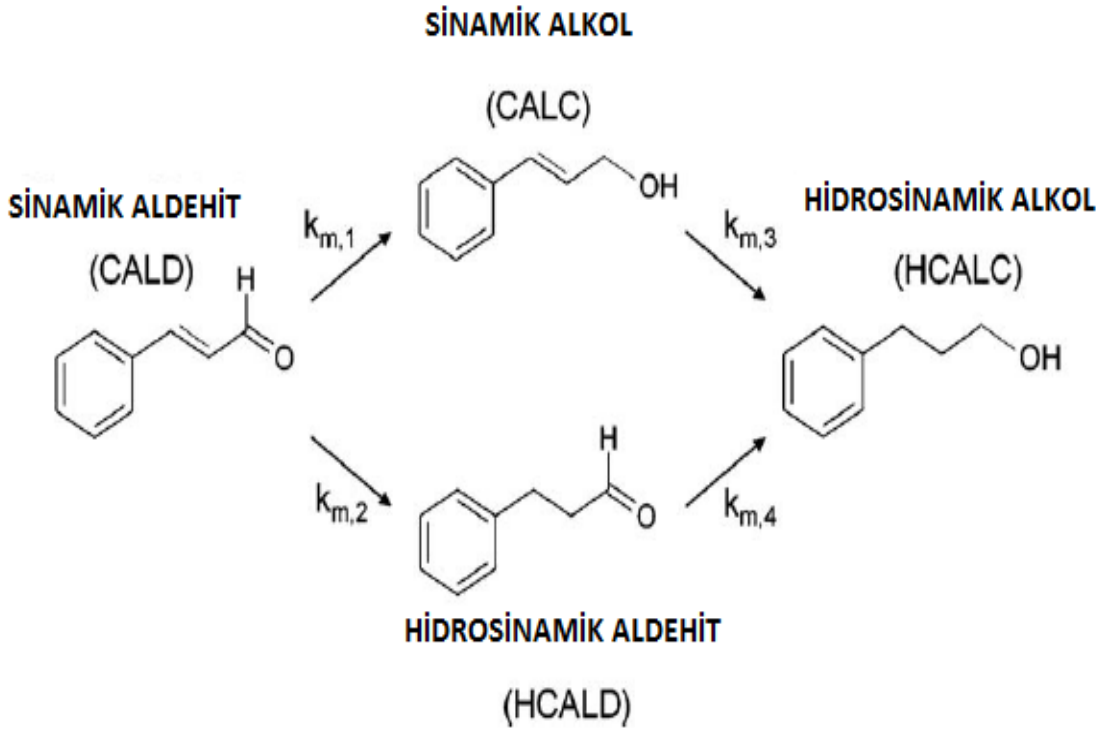
Aromatik aldehitlerin hidrojenasyonu genellikle üç tür ürün verir: benzil grubu bağlı primer alkoller, metil grupları bağlı aromatikler ya da tamamiyle hidrojen ile doyurulmuş halkalı metil grupları bağlı alisiklik (veya heterosiklik) bileşikler. Benzil grubu bağlı alkoller hidrojen ile kolayca ayrıştırılabildiği için, alkollere indirgeme bazen prosesin dikkatlice kontrol edilmesini veya aldehit grubunun metil grubuna indirgenmesinin önüne geçmek için indirgeyici bileşenin özenle seçilmesini gerektirir. Bileşenin tam indirgenmesi oldukça kapsamlı hidrojenasyon koşulları gerektirir ve karbon-oksijen bağının hidrojen ile ayrışması sonucunda oluşur.

Aromatik aldehitlerin alkollere dönüşümü oldukça kolaydır ve birkaç farklı yöntem ile gerçekleştirilebilir. Neredeyse bütün katalizörlerin kullanılabildiği katalitik hidrojenasyon reaksiyonun ilerleyişini gözlemlememizi sağlayarak yüksek verimde alkol elde etmemizi sağlar. Platin ve paladyum katalizörler alkolleri metil gruplarına ayrıştırmaya ve hatta asidik ortam kullanıldığında da karbon halkalarını hidrojenlemeye eğilimlidirler. Hidrojenasyon üzerine incelemede bulunan bazı araştırmacılar genelin aksine platinin paladyumdan daha iyi bir hidrojenasyon katalizörü olduğunu savunurlar. Herhangi bir oran kullanılarak alkollere dönüşüm, özellikle de alkollere dönüşüm için gerekli olan hidrojen miktarının absorblanmasından sonra hidrojenasyon durdurulursa her iki katalizör ile de yüksek yüzdede reaksiyon gerçekleşir [25,68,79,80]. Ayrıca, platin oksit kullanılan hidrojenasyonlarda demir (III) klorür eklenmesi birtakım avantajlar sağlamaktadır [68].

Nikel, Raney nikel ve bakır kromit eğer ileri bir hidrojenle ayrışma durumu çok önemli değil ise aldehitlerden alkol elde edilmesine elverişli katalizörlerdir. Benzaldehit nikel [81], bentonit destekli Pd [53] ve toprak alkali metal oksitler [82] kullanılarak gerçekleştirilen hidrojenasyonlarda yüksek verimde benzil alkole dönüştürülebilir.

Bahsi geçen durumlarda BaO kullanıldığında benzil alkolle birlikte %43,3 oranında bir tolüen oluşumu da söz konusudur [82]. Hidrojen donörü olarak 2-PrOH (izopropanol) ile gerçekleştirilen transfer hidrojenasyonunda benzaldehidin indirgenmesi sonucu %100 verimle benzil alkol elde edilir ve tekrar denemelerinden sonra verim ancak %26 ya kadar düşer [57]. Sinamik aldehit %10'luk tetrahidrofuran (THF) ve n-heptan çözeltilerinde farklı destek

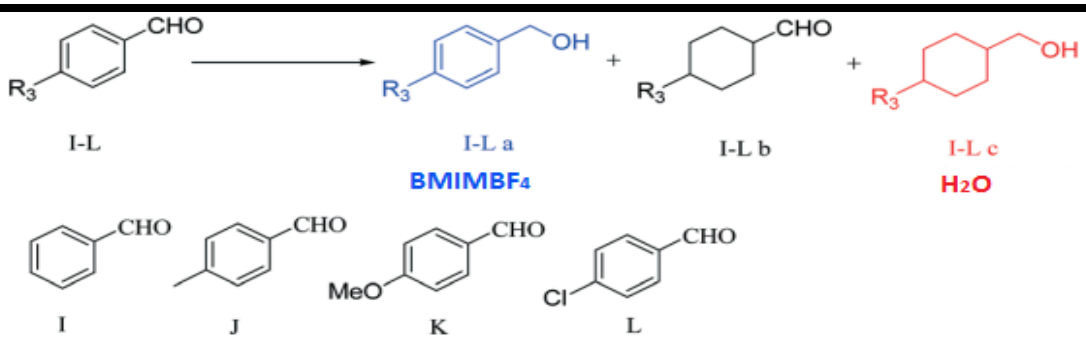
maddeleri (MW-CNT, AC, Al_2O_3) kullanılan Pt, Pd ve Lindlar katalizörleri ile (%2,2-9,8 metal içerikli) çözünmesiyle açığa çıkan hidrojen vasıtasıyla indirgenir. Ortalama sıcaklıklarda (100 ℃) THFçözücüsünde gerçekleştirilen reaksiyon sonucu elde edilen ürün %68 verimle 1-oktin elde ediliyorken çözücü n-heptan olduğunda verim %88 e çıkmaktadır [45].



Şekil 2.13: Sinamik aldehitin muhtemel hidrojenasyon reaksiyonu mekanizması.

Yukarıda bahsedilen reaktanların çoğu aromatik aldehitleri alkol aşamasının ötesine indirgeyemez. Karbonyum yüklü ara ürünler yoluyla indirgenen reaktanlar, özellikle karbonyum ara ürünlerini dengede tutmaya yarayan elektron salan grupları içeren aldehitlerde karbonil gruplarını metil gruplarına indirgemeye eğilimlidirler. Bunun aksine, elektron tutan moleküller ise aldehitlerin sadece alkole dönüşümünü kolaylaştırmaktadır.

Tablo 2.2: Kimyasal seçimli olarak aromatik aldehitlerin Ru nanopartiküller 1[a] ile indirgenmesi.



Girdi	I-L	Çözücü	t(h)	Dönüşüm(%)	Seçimlilik		
					I-L a	I-L b	I-L c
1	I	$BMIMBF_4$	15	100,0	100,0	0,0	0,0
2[b]	I	H_2O	1	100,0	0,0	0,0	100,0
3	J	$BMIMBF_4$	15	30,5	100,0	0,0	0,0
4[b]	J	H_2O	1	94,7	96,6	0,0	3,4
5[b]	J	H_2O	3	100,0	0,5	0,0	99,5
6	K	$BMIMBF_4$	15	0	-	-	-
7[b]	K	H_2O	1	99,8	97,0	0,0	3,0
8[b]	K	H_2O	3	100,0	87,9	0,0	12,1
9	L	$BMIMBF_4$	15	97,2	100,0	0,0	0,0
10[b]	L	H_2O	1	97,8	0,1	0,0	99,9
11[b]	L	H_2O	3	100,0	0,0	0,0	100

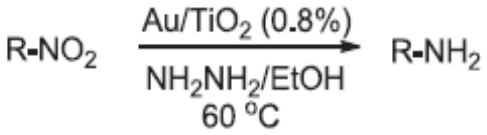
[a] Reaksiyon 30 °C de gerçekleştirilmektedir. Substrat: 1,8 M 1ml çözelti, P_{H2}=3,0 MPa. Substrat/Ru=100:1. Ürünler FID dedektör ve β-DEX120 kapiler kolon ile GC ekipmanı kullanılarak analizlendi. [b] Ru nanopartiküller 1 izole edildi ve suda yeniden dağıtıldı [83]. $BMIMBF_4$: 1-butil-2,3-dimetilimidazolat.

Aromatik aldehitlerde bağlı olan karbonil gruplarının indirgenmesi, 2-propanolde alkalin ortamda silisyum oksit üzerine %1 oranda Pt yüklenmiş katalizör ile yapılan katalitik hidrojenasyon veya destek materyal üzerine kalay ile işlem yapılarak oldukça yüksek verimde (% 80) gerçekleştirildi. Krotonaldehit oda sıcaklığında ve 10 bar basınçta 2-propanolde ağırlıkça %1 PtSn-OM katalizör ile yapılan hidrojenasyon sonucu %70 verimle ktotil alkol (UOL) ve %1 Pt/SiO_2 katalizör ile ise %15 verimle UOL elde edilmiştir [84].

Sinamaldehit doymamış aromatik aldehitler için model bir bileşiktir ve birçok yeni reaktifin seçimlilik denemelerinde çokça tercih edilir. *α,β*-çift bağları sadece karbonil grup bağlı aldehit grupları ile değil aynı zamanda kolayca indirgenmeyi sağlayan aromatik halkaları ile de bağ oluşturur. Dolayısıyla sinamaldehitin hidrosinamaldehit ya da sinamil alkole seçimli olarak indirgenmesi için bir metot geliştirmek oldukça kapsamlı bir süreçtir.

Çiftli bağların hidrojenasyonu sadece sodyum borhidrür indirgemesi yoluyla hazırlanan paladyum ile gerçekleştirilen katalitik hidrojenasyon ile gerçekleşir. Bu katalizör seçimli olarak sadece çiftli bağları indirgerken aldehit grupları üzerinde herhangi bir etkisi olmaz [85]. Ayrıca hidrazin hidrat ile indirgenmiş nikel de sinamaldehitin hidrosinamaldehite indirgenmesinde kullanılmaktadır [86]. Rutenyum fosfin kompleks katalizörü ile gerçekleştirilen homojen hidrojenasyon sonucunda %30 oranında sinamil alkol ve %50 oranında hidrosinamaldehit elde edilmiştir [41]. Raney nikel kullanıldığı durumda ise bunun aksine sinamaldehitin tamamına yakını (%95) fenilpropanole dönüşmüştür [37].

Aldehitler kendilerine bağlanan karboksilik grup, nitro grup veya hidroksil grupları gibi çeşitli fonksiyoneller ile birçok türeve sahiptir. Bu doğrultuda aldehit türevlerinden olan nitro aldehitlerin indirgenmesinde hem nitro hemde aldehit grupları katalitik hidrojenasyon ile indirgenebilir. Nitro aldehitlerde birbirinden bağımsız şekilde indirgeme işlemi zor gözükse de uygun koşullarda bu sağlanabilir. 4-nitro benzaldehitin 4-nitro aniline dönüşümü reaksiyonu için belirli oranda EtOH-NH_2NH_2 (Etanol:Hidrazin) karışımından oluşan çözeltide kapalı kapta 60 ℃'de gerçekleştirilen transfer hidrojenasyonda %90 oranda verim elde edilmiştir [87].



Şekil 2.14: Tek basamakta nitro bileşiklerin transfer hidrojenasyonu.

2.2.3. Benzaldehit Hidrojenasyonu

Benzaldehitin heterojen katalizörler ile hidrojenasyonu aromatik aldehitlerin hidrojenasyonunda model reaksiyondur ve ürün olarak elde edilen benzil alkol farmasötik, tatlandırıcı, parfüm, kimyasal ara ürün ve fotoğrafik kimyasalların sentezinde ara ürün olarak kullanıldığı için endüstriyel öneme sahiptir [88]. Bu açıdan benzil alkolün endüstriyel üretim

kapasitesi 2011 yılında ortalama 60000 ton olarak hesaplanmıştır [89]. Benzil alkolün standart endüstriyel üretim prosedürü alkalin ortamda benzil klorürün hidrolizi yoluyla gerçekleştirilir ancak bu yöntemde klorun uzaklaştırılması ile dibenzil eter açığa çıktığı için uygulanabilirliğini kısıtlayan ciddi dezavantajlar vardır [90]. Bu yönteme alternatif olarak gerçekleştirilen iki yöntem vardır: *(i)* 2-propanol gibi hidrojen donörü bir çözücü kullanılan transfer hidrojenasyonu ile indirgeme [91] ve *(ii)* hidrojen kaynağı olarak atmosferik veya basınçlandırılmış H_2 kullanıldığı heterojen sistemde doğrudan hidrojenasyon [92]. Bu heterojen hidrojenasyon prosesleri genellikle gaz ve sıvı fazda yürütülmektedir. Sıvı faz hidrojenasyon son zamanlarda prosesin avantajlarından ötürü çokça tercih edilmektedir.

Benzaldehit gibi aromatik aldehitlerin kullanıldığı indirgenme reaksiyonları genellikle kolay şekilde gerçekleştirilebilmektedir. Ancak bu tip redox tepkimelerinde reaksiyonun gerçekleşmesinden ziyade istenilen ürüne olan seçimlilik önem kazanmaktadır. Bu nedenle ilk zamanlardan beri aromatik aldehitlerin indirgenmesinde çalışmaların odak noktası seçimliliği arttırmak olmuştur. 1925 yılında Meerwein&Schmidt tarafından keşfedilen ve hidrojen donörü olarak izopropanol gibi bir sekonder alkol çözeltisinde metal alkoksitlerin kullanıldığı MVP metodunda da kimyasal seçimlilik esas alınmıştır [73]. Bu konu reaksiyon kinetiği başlığı altında daha detaylı şekilde anlatılacaktır.

Bunların yanında katalizör tipi ve miktarı, hidrojen kaynağı (moleküler hidrojen veya hidrojen donörü çözücü), sıcaklık, basınç ve karıştırma derecesini içeren bütün deneysel parametrelerin dikkatli şekilde ayarlanması istenilen ürüne olan seçimliliğin maksimum olması için gereklidir.

2.2.3.1. Benzaldehit Hidrojenasyonunda Katalizör Etkisi

Benzaldehit hidrojenasyonu saf kimyasal bileşikler oluşturmada kullanılan önemli organik sentez metotlarına model bir reaksiyondur ve bu reaksiyonların yüzey merkezlerinin özellikleri ve doğası hakkında bizi aydınlatabilir [93]. Genellikle hidrojen adsorpsiyonuna karşı karakteristik kabiliyetlerinden dolayı geçiş metalleri (Pd, Pt, Co, Cu ve Ni) seçilir ve hidrojenasyon reaksiyonları için kullanılırlar [90]. Bu metaller herhangi bir reaktan ile etkileşime girmeden reaksiyonda kullanılabilirler. Aromatik bileşikler için benzen halkası ve karbonil grup hidrojen ile doyurulmalı ancak bunun yanında hidrojenoliz de yarışmalı olarak devam etmelidir [94]. Neticede, elde edilen seçimlilikler temelde katalizörün doğasına bağlıdır [95].

Hidrojenasyon reaksiyonlarında katalizör seçimi reaksiyonun seyri için oldukça önemli bir parametredir. Başlangıçta kolayca erişilebilir çeşitli homojen katalizörler ile aromatik bileşikler ve türevlerinin hidrojenasyonu denenmiştir. Ancak, homojen katalizörlerin yeniden kullanımı, sistemden izole edilmesinin zor ve pahalı olması ve nihai ürün ile birlikte kalan metallerin ciddi sorunlar teşkil etmesinden dolayı kısıtlanmıştır. Bu yüzden daha ekonomik heterojen katalizörler geliştirmek bu alanda öncelikli hale gelmiştir [96].

Homojen katalizörler kullanılan proseslerin aksine, heterojen katalizörler aromatik aldehitlerin hidrojenasyonunda seçimliliği oldukça etkilerler. Heterojen katalitik süreçler genellikle diğer proseslere göre yürütmesi kolay ve daha düşük yan ürün oluşumuyla da ön plana çıkan daha çevreci sistemlerdir. Örneğin, son yıllarda kayda değer şekilde çalışmalar α,β-doymamış aldehitlerin doymamış alkollere yüksek verimde bağlı fonksiyonel grupların seçimli hidrojenasyonu üzerine yoğunlaşmıştır. Bu reaksiyonlarda karakteristik üstünlüklerinden dolayı genellikle VIII grubu metal nanopartiküller tercih edilmelidir [80]. Bu sayede ortalama seçimlilik ve dönüşümler elde edilirken homojen katalizörlere göre daha düşük yan ürün oluşumuyla çevreci katalizörler sınıfına girmektedirler. Bunun yanında aromatik bileşiklerin hidrojen ile doyurulmasında geleneksel olarak γ-Al_2O_3 destekli metal sülfat katalizörler (CoMoS/γ-Al_2O_3 ve NiMoS/γ-Al_2O_3) kullanılmaktadır [97,98]. Ancak, bu tip katalizörler ile yüksek seçimlilik ile aromatik bileşiklerin doyurulması reaksiyon sonrası sülfür içerikli bileşikler açığa çıktığı için kısıtlanmaktadır. Aromatik hidrojenasyon ekzotermik ve tersinir bir reaksiyon olduğu için, düşük sıcaklık ve yüksek basınçta yüksek aktivite gösteren katalizörler tam hidrojenasyona katkı sağlayabilir. Bu alanda son zamanda yapılan katalitik denemelerde Pd, Pt veya ikili Pd-Pt metalleri sıklıkla kullanılmaktadır [99,100]. Buna ek olarak, bu metal nanopartikülleri tek başına kullanıldığında partiküllerin sinterleşmesi ve yığın halde kalması sebebiyle katalitik aktivite ve seçimlilikte düşüşe neden olurlar [101,102]. Bu yüzden, topaklanma ve karbonlaşmaya karşı dirençli ve düşük sıcaklık ve basınçta aromatiklerin hidrojenasyonunda aktif katalizörlerin geliştirilmesi organik kimyada oldukça önem arz etmektedir.

Son yıllarda metal nanopartiküllerinin fonksiyonelliğini ve stabilitesini geliştirmek amacıyla destek maddelerinin kullanımı önem kazanmıştır. Bu doğrultuda birçok reaksiyonda metal nanopartiküllerinin sinterleşmesini engelleyen ve yüksek katalitik aktivite gösteren karbon, alüminyum, silika, polimer ve zeolit gibi katı destek maddeleri sıklıkla kullanılmaktadır [103-

107]. Destekli metal nanopartiküllerinin hidrojenasyon aktiviteleri destek maddesinin asitliği, yüzey alanı ve gözenek yapısı gibi karakteristik özellikleri tarafından büyük oranda etkilenmektedir [108-110]. Örneğin, γ-Al_2O_3 destek üzerine tutunmuş metal sülfürlerin aktiviteleri, katalizörün asitliğini değiştirecek katkı maddelerinin (F, P, B ve asidik zeolit) eklenmesi veya metal dağılımının iyileştirilmesi yoluyla arttırılabilir [108]. Katalizör seçimi bu anlamda reaksiyonun seyri için oldukça önemlidir, Tablo 2.3'de benzaldehit hidrojenasyonu için genel kullanılan katalizörler listelenmiştir.

Tablo 2.3: Benzaldehit hidrojenasyon çalışmalarında kullanılan katalizörler.

Katalizör	***Doymamış Substrat***	***Reaksiyon Koşulları***	***Hidrojen Kaynağı***	***% Verim[a]***	***Referans***
Pd/C, Pd/Al_2O_3 ve Pd/SiO_2	Benzaldehit	25°C, 150 dk	Atmosferik Basınç $H_{2(g)}$	83-100	[111]
Ni/Al_2O_3, Ni/SiO_2, Ni/TiO_2 ve Ni/CeO_2	Benzaldehit	70-140°C, 360 dk	0, 33 bar $H_{2(g)}$	5- 90	[81]
Bentonit, Pd/Bentonit	Benzaldehit	50-100°C, 300 dk	2.5-5 bar $H_{2(g)}$	82-94	[53]
Pd-Au/C	Benzaldehit	20°C, 120 dk	Atmosferik Basınç $H_{2(g)}$	80-84	[112]
Au/Al_2O_3, Ni/Al_2O_3 ve Pd/Al_2O_3	Benzaldehit	120°C, 900 dk	Atmosferik Basınç $H_{2(g)}$	100	[113]

Yukarıdaki listede de görüldüğü gibi son yıllarda indirgenmiş metallerin fonksiyonel destek maddeleri ile etkileşimi yoluyla sentezlenen kompozit katalizörler, aktivite sonuçlarını oldukça iyileştirmiş ve proses maliyetini düşürmüştür. Sonuçta en uygun katalizör belirlendikten sonra, fraksiyonel-faktöriyel deney tasarımı yapılırken belirlenen proses parametrelerinin (sıcaklık, basınç, katalizör miktarı vb.) optimizasyonu da önem arz etmektedir.

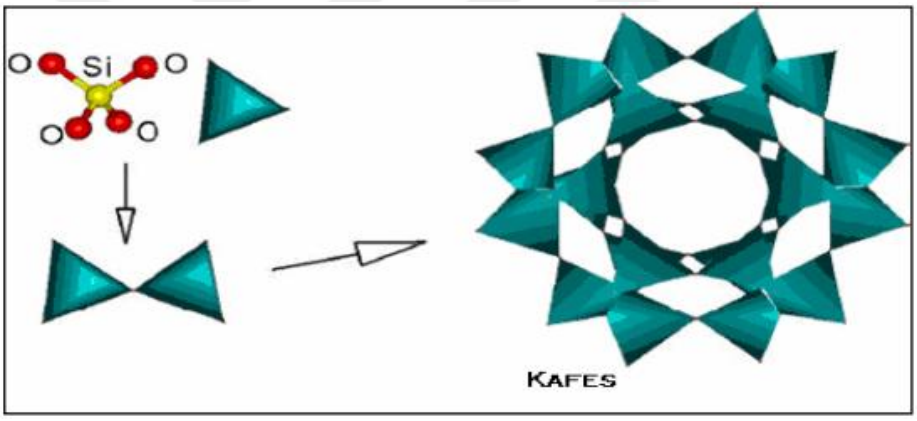
2.2.3.2. Benzaldehit Hidrojenasyonu için Zeolit Destek Malzemeleri

Zeolitler genellikle ticari adsorban ve katalizör olarak kullanılan, kristalize alkali ve toprak alkali metallerin sulu alüminyum silikatları olan mikrogözenekli yapılardır. Kelime anlamı olarak "Kaynayan Taş" anlamına gelen zeolitlerin genel yapısal formülleri;

$$x[(M^{+}, M^{++}_{1/2}).(AlO_2)].y\ SiO_2\ .\ z\ H_2O$$

şeklinde verilir. Burada M^{+}, Na^{+} ya da K^{+} gibi tek değerlikli bir katyon, M^{++} ise Ca^{++}, Mg^{++} veya Ba^{++} gibi iki değerli bir katyondur. SiO_2/Al_2O_3 mol olarak birbirlerine oranları (y/x) zeolit türünün yapısal karakteristiğini belirleyen önemli bir parametre olup 1 ile 5 arasında değişir.

Bütün zeolitlerde kristal yapıyı oluşturan en küçük yapı birimi (birincil yapı üniteleri) SiO_4 veya AlO_4 tetraederleridir. Si ve Al tetraederlerinin oluşturduğu birincil yapı ünitelerinin birleşmesi ile tek ve çift halkalı ikincil yapı üniteleri ve yüksek simetrili parametreler meydana gelir. Bu polieder ve ikincil yapı ünitelerinin üç boyutta değişik şekillerde dizilmesi ile de mikro gözeneklere sahip zeolit iskeleti ortaya çıkar. Poliederler ve bunları birbirine bağlayan ikincil yapı üniteleri arasında yer alan bu mikrogözenekler mikropencerelerle birleşip bir, iki veya üç boyutlu boşluk sistemleri ve/veya kanalları oluştururlar.

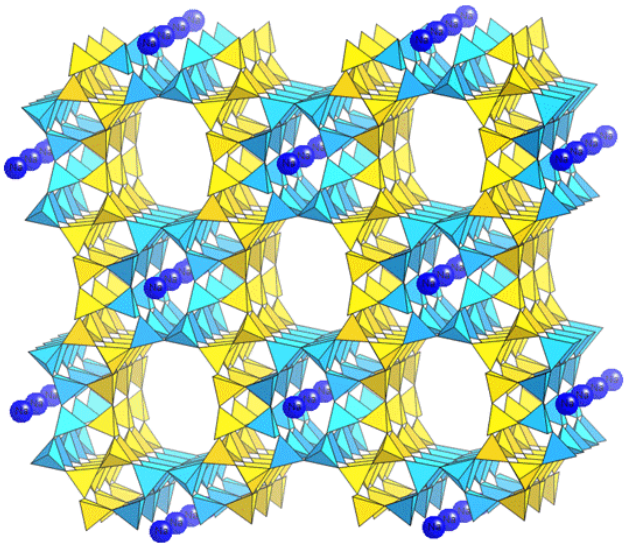


Şekil 2.15: Birincil yapı üniteleri ve bunların birleşmesi ile tek ve çift halkalı ikincil yapı üniteleri ve SiO_2 tetraederlerinden oluşan kafes yapısı.

Silisyum iyonu +4, alüminyum iyonu +3 ve oksijen iyonu –2 değerlikli olduğundan bir silisyum iyonu kendini çevreleyen dört oksijen iyonunun ancak –4 değerliğini karşılar. Böylece her oksijen iyonunun –1 değerliği kalır ve başka bir silisyum iyonu ile birleşebilir. Dörtyüzlülerin boşlukta değişik biçimde birleşmelerinden zeolitin bir bal peteğine benzer gözenek ve kanalları içeren morfolojik yapısı oluşmaktadır. Silisyum iyonunun yerinde alüminyum iyonunun bulunduğu dörtyüzlülerin elektrik yükünün dengelenmesi ve kararlı bir kristal yapısı için ek bir artı yüke ihtiyaç vardır. Bu ek artı yük değiştirilebilir katyonlarca sağlanır. Katyonların kanal içinde yer değiştirebilmeleri zeolitlere moleküler elek özelliği kazandırır. Bu kanallar

tetrahedrallerin birleşmesinden oluşan çok yüzeylilerin (polihedron) üç yönlü bağlanması şeklindedir.

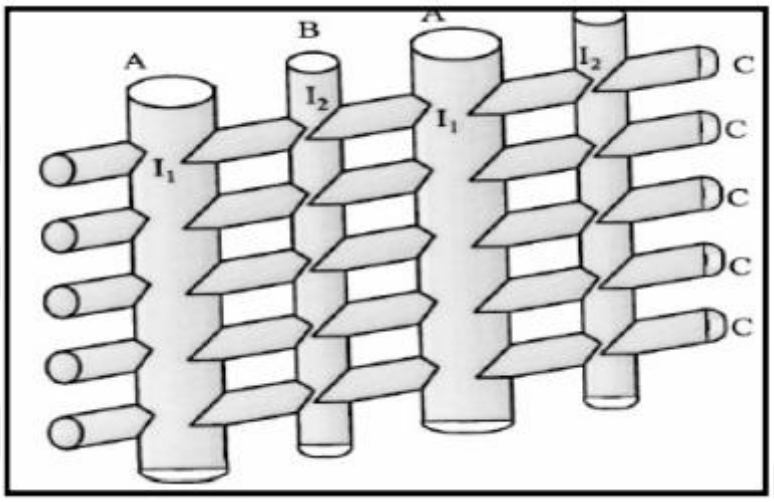
Zeolitler Brønsted ve Lewis asidi özelliği gösterirler ve alkanların parçalanması ve izomerleşmesi, aromatik hidrokarbonların alkillenmesi ve petrokimyada hidro kraking gibi tepkimeler için mükemmel katalizörlerdir. Amorf silika-alüminyum katalizörlere göre zeolitler çeşitli üstün özellikler gösterirler. Zeolitlerin kendilerine has morfolojik özellikleri SiO_4 ve AlO_4 dörtyüzlülerinin belirli bir algoritmada tekrarlı dizilişmiş olmaları ile açıklanabilir.



Şekil 2.16: Zeolitin polihedral yapısının şematik gösterimi: SiO_4 molekülleri sarı tetrahedral yapılar; AlO_4.

Zeolit yüzeyindeki asit sitelerinin kuvveti ve yoğunluğu zeolitin yapısına, bileşimine ve katalitik etkinlik merkezleri olarak gösterilen katyon yapısına bağlıdır. Zeolitlerin katalizör olarak etkinlikleri amorf silika-alüminyum katalizörlerden çok daha fazladır ve tepkimeden elde edilen ürünün bileşimi çoğu durumda değişkendir. Bunun nedeni genellikle zeolitlerin molekül eleme özelliklerinden ileri gelir. Birçok tepkimelerde reaktanlar zeolit pencerelerinden geçemeyip asıl katalitik aktivite gösteren gözeneklere ulaşamazlar ve ancak zeolit yüzeyine adsorplanırlar. Bu nedenle aktivite düşüşleri ile sıklıla karşılaşılır. Buna rağmen, zeolitlerin iyon değiştirme konumu, asidik özelliklerini kontrol edilebilir olması, hidrofobiklik derecesi, çok farklı por yapılarına ve farklı kompozisyonlara sahip oluşu diğer bilinen destek malzemelerine (Aktif karbon, SiO_2, TiO_2) göre avantajlarının artmasını sağlamaktadır [114].

Doğal klinoptilolit (DCLT), üç boyutlu tetrahedral SiO_4 ve Al_2O_3 bağlantılarından oluşan doğal bir zeolittir [115]. DCLT nin kimyasal formülü (Na_3K_3) $[(Al_6Si_{30}O_{72})].24\ H_2O$ monoklinik bir kristallenme göstermektedir ve yapısal gösterimi Şekil 2.17'de görüldüğü gibidir. CLT alüminosilikat yapılar, boşluklar, kanallar, katyonlar ve su moleküllerinden oluşan 10 nm den daha az açıklık ve düzenli bir yapıdan oluşan gözenekli bir materyaldir [116]. CLT nin kanalları ve yapısındaki gözenekler materyalin oldukça geniş yüzey alanına sahip olmasını sağlarlar. Bu karakteristik morfolojik özelliği sayesinde CLT çok iyi bir adsorbandır [117].



Şekil 2.17: Şematik klinoptilolit yapısı.

Doğal olarak elde edilen klinoptilolit, ofretit, çabazit, erionit ve zeolit L gibi zeolitlerin yanısıra endüstriyel uygulamalar için sentetik yollarla üretilen birçok zeolit türü de bulunmaktadır. 1968 yılında Venuto ve Landis [118], kristalize alumina silikatlar ile yaptıkları ilk çalışmadan bugüne gelindiğinde, hidrojenasyon reaksiyonları gibi organik sentez ve parçalanma reaksiyonlarında daha çok ZSM-5, HY ve HFAU gibi ticari zeolitlerin tercih edilmektedir. Eylül 2016 itibariyle, 232 farklı sentetik zeolit türevi yapı tanımlanmıştır, ve 40 tan fazla doğal yollarla oluşan zeolit türü bilinmektedir. Genel olarak doğal zeolitler katalizör olarak yapay zeolitlerle rekabet edememektedirler. Bunun en temel nedeni, doğal zeolitlerin etkin pencere boyutlarının daha küçük olması ve adsorplama kapasitelerinin daha düşük olmasıdır. Ayrıca çoğu doğal zeolitte bir safsızlık olarak bulunan demirin birçok katalitik tepkimede olumsuz etkileri olmakta ve bu durum doğal zeolitlerin katalizör olarak kullanımlarını güçleştirmektedir. Bununla birlikte literatürde doğal zeolitlerin başarıyla kullanıldığı çalışmalar da vardır. İzmir'de 2005 yılında yapılan bir çalışmada sıvı faz sitral hidrojenasyonu için doğal zeolit (klinoptilolit) üzerine Pd

metalleri tutturularak sentezlenen asidik katalizörler ile %90 verimle sitranellol elde edilmiştir [49]. Hidrojenasyon reaksiyonlarında katalizörün termal ve fiziksel kararlılığı, zehirlenmeye, faz dönüşümüne ve özellikle sinterlenmeye karşı direnç gibi özellikleri gerek katalizörün gösterdiği aktivite ve gerekse uzun süre dayanıklılığı açısından oldukça önemlidir ve bunlar reaksiyonun genel seyrini etkilemektedir.

Bu tez çalışması kapsamında Manisa–Gördes bölgesinden temin edilen doğal klinoptilolit (DCLT) kullanılmıştır. Klinoptilolitin tercih edilmesinin nedeni, diğer doğal zeolitlerle karşılaştırıldığında gözenek boyutu ve Si/Al oranının daha büyük olması ve ülkemizde bol miktarda bulunuyor olmasıdır. Kullanılan bu kil fildişi renginde ve kokusuzdur. Mineral içeriği; %88-95'i klinoptilolit, %3-5 feldspat, %2-5 montmorillonit, %0-2 kristobalit, %0-3 muskovit şeklindedir. Kullanılan klinoptilolitin (CLT) kimyasal içeriği ise aşağıdaki Tablo 2.4'de görülmektedir.

Tablo 2.4: Çalışmalarda kullanılan klinoptilolitin kimyasal içeriği.

Klinoptilolitin Kimyasal İçeriği (SiO_2/ Al_2O_3 = 5,4–6)			
SiO_2	%65-72	MgO	%0,9-1,2
Al_2O_3	%10-12	Na_2O	%0,3-0,65
CaO	%2,5-3,7	TiO_2	%0-0,1
K_2O	%2,3-3,5	MnO	%0-0,08
Fe_2O_3	%0,8-1,9		

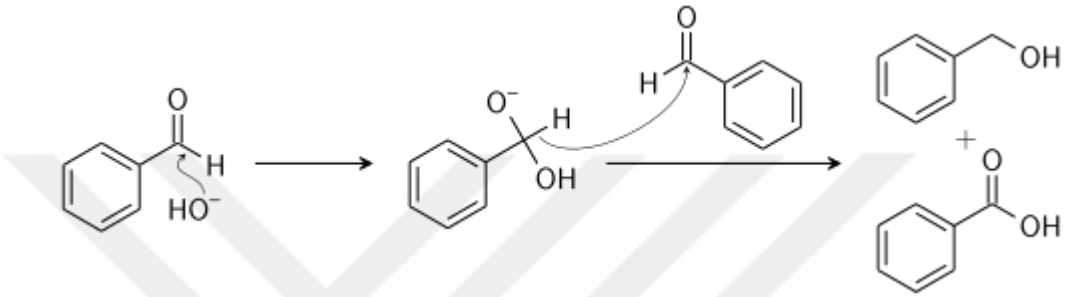
Klinoptilolit, gözenekli yapıya ve büyük yüzey alanına sahip olmasına rağmen asidik merkezlere sahip olmadığı için doğada bulunduğu şekliyle kullanıldığında kimyasal tepkimeleri aktifleyemez. Bu nedenle de tüm doğal zeolitler için olduğu gibi klinoptilolitin de kristal yapısında kuvvetli aktif asidik merkezlerin oluşturulması veya yüzeyin fonksiyonel hale getirilmesi gerekir. Bunun için birinci yol iyon değişimi, ikinci yol ise imidazolat ve aminosilan gibi organik bileşikler ile yüzeyin fonksiyonel hale getirilmesidir [119,120].

Tez çalışması kapsamında iyon değişiminden ziyade ikinci yöntem üzerinde durulmuştur. Seçicilik, kararlılık, adsorpsiyon ve katalitik aktiflik gibi parametreler zeolitin iyon değiştirme kapasitesi üzerinde etkilidir. Bu yöntem ile yüksek iyon değişim kapasitesinin sağlanması için düşük Si/Al oranına sahip zeolitler kullanılması daha uygundur. Si/Al oranı düştükçe, zeolit için iyon değişim kapasitesi dolayısıyla yüzeyde daha kuvvetli aktif asit sitelerin oluşumu sağlanacaktır [121]. Ancak klinoptilolit (CLT) için yüksek Si/Al oranı iyon değişimi yönteminin bu zeolit için uygulanabilirliğini kısıtlamaktadır [114]. Bu nedenle tez çalışması kapsamında zeolit yüzeyinin fonksiyonelleştirilmesi tercih edilmiştir. Ayrıca tez kapsamında, bu iki yöntemin kıyaslanması açısından iyon değişimi yöntemi ile sentezlenmiş HCLT zeolit katalizör ile hidrojenasyon denemeleri yapılmıştır.

Organik sentez yoluyla *α,β*-doymamış aldehitlerin doymamış alkollere dönüşümünde endüstriyel anlamda zeolit katalizörler kullanılmaktadır. Bu anlamda *Hiroyuki ve Yuji*, 1997 de tetralin hidrojenasyonu yoluyla dibenzotiyofen varlığında zeolit destekli Pd-Pt bimetalik katalizörler kullanmışlardır [122]. Yaptıkları bu çalışmada, Pd, Pt veya Pd-Pt ikililerini farklı zeolit destek maddeleri (USY zeolit, HY zeolit, H-mordenit) ile kompozit bir halde sentezleyip 3.9 MPa ve 270 ℃'de yüksek aktivitede ve sülfür direnci ile tetralin hidrojenasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Metal dağılımı en yüksek HY-680 destek materyali içerek katalizörde çıkmasına karşın reaksiyon hızı en yüksek katalizör $12{,}7x10^{2}$ h^{-1} ile HY-15 olmuştur. Fonksiyonel zeolitlerin yanında doğal halde bulunun klinoptilolit gibi zeolitlerin imidazolat ve aminosilan gibi organik bileşikler ile fonksiyonel hale getirilmesiyle elde edilen bu yeni fonksiyonel yapılar ile yüzeyin bağlanma kabiliyetini arttırılmıştır. Bu gelişme beraberinde hedef reaksiyonda aktif olabilecek metal grupları (Pd, Pt, Rh v.b.) etkin ve kontrollü bir şekilde doğal zeolit yüzeyleri üzerine dağıtılmıştır. Bunun sonucunda geliştirilen yeni fonksiyonel destek maddelerinin yakıt hücreleri, hidrodeoksijenasyon ve petrol enddüstrisi gibi farklı alanlarda kullanımları artmıştır [123-125]. Kullanılan bu fonksiyonel destek malzemeleri hem kolay ulaşılabilir ve ucuz olması hem de hidrojenasyon reaksiyonları esnasında katalitik özellikler üzerinde önemli bir role sahip olması açısından endüstriyel zeolitler ile rekabet edebilir.

2.2.3.3. Benzaldehit hidrojenasyonu için muhtemel mekanizma ve kinetik model belirlenmesi

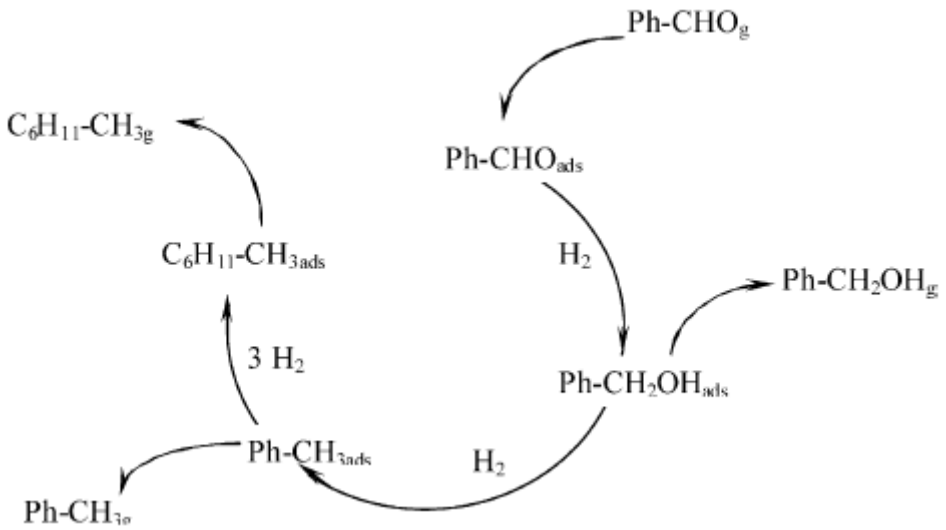
Benzaldehit hidrojenasyonunda benzil alkol ve tolüen oluşumunu olası kılan iki ana proses vardır. Bu iki proses indirgenmiş bileşiklerin oluşumuna benzoat gibi oksijen atomu bağlı bileşiklerin eşlik edip etmediğine bağlı olarak aktif olmaktadırlar. Sıvı fazda indirgenmeyen metal oksitler kullanılarak gerçekleştirilen benzaldehit hidrojenasyonu Cannizzaro reaksiyonu üzerinden ayrışmaktadır [52].



Şekil 2.18: Benzaldehidin muhtemel bozunma reaksiyonu.

Bu mekanizmaya göre moleküler hidrojen akışı olmadan benzoat türleri gibi oksijenlenmiş türlerin eşlik etmesiyle indirgeme gerçekleşmekte ve hidroksilli grupların hidrojen donörü olarak hareket edip indirgemeyi gerçekleştirmektedir [52]. Bu aynı zamanda transfer hidrojenasyonu adı altında sınıflandırdığımız proseslerin genel dönüşüm mekanizmalarına örnektir. Bu indirgenme mekanizması sadece sıvı faz değil gaz fazında da aynı metal oksit katalizörler kullanıldığında geçerli bir durumdur.

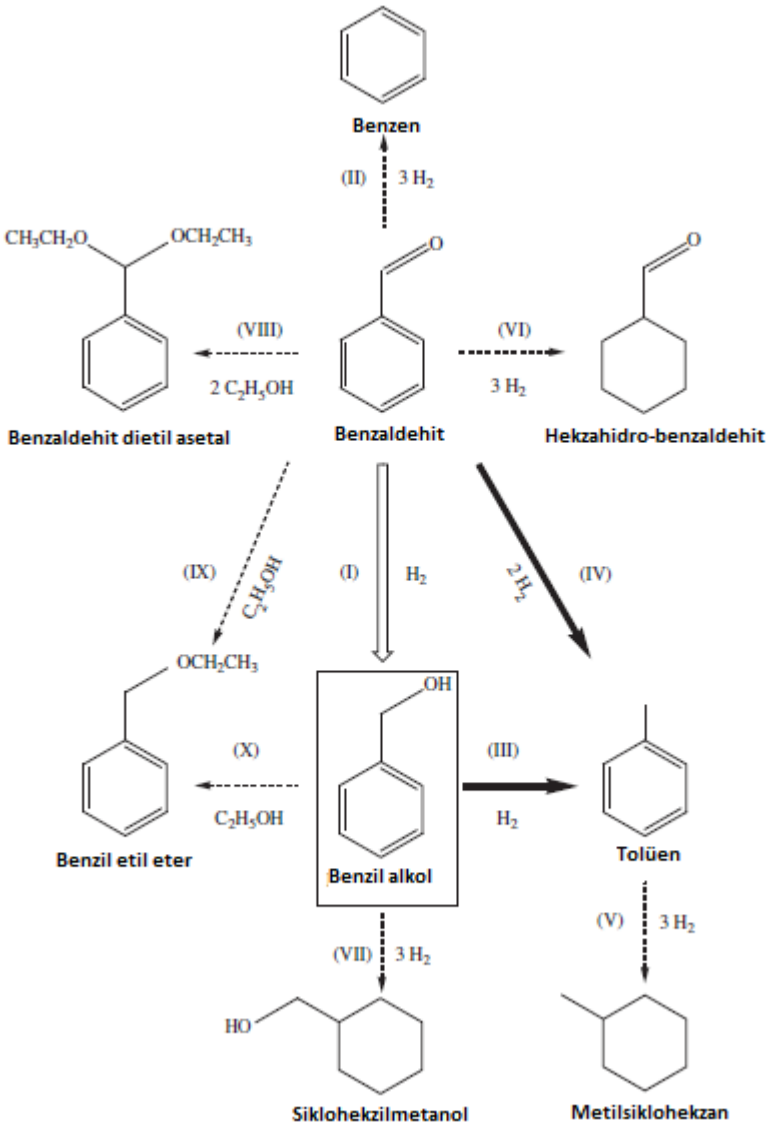
Saadi ve diğ. [82], çeşitli metal oksit destek malzemeleri üzerinde hazırlanmış nikel katalizörler ile 70-140 ºC sıcaklıkta hidrojen gazı beslenen ortamda benzaldehit hidrojenasyonu çalışması yapmışlardır. Özel tasarlanmış bir dolgulu yatak cam reaktörde gerçekleştirdikleri hidrojenasyon deneyinde atmosferik basınçta 20 cm^3min^{-1} H_2 gazı beslemesi altında gaz fazında reaksiyonu gerçekleştirmişlerdir.



Şekil 2.19: Gaz fazında gerçekleşen BALD hidrojenasyonu sonucu varsayılan reaksiyon mekanizması.

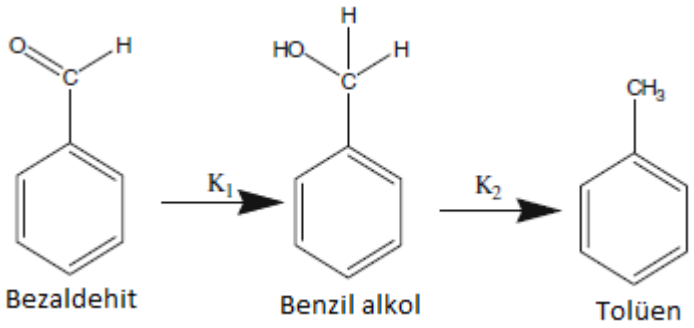
Yapılan bu çalışmada TiO_2, Al_2O_3, SiO_2 ve CeO_2 gibi amfoter ve bazik oksitler üzerine %10 Ni ilavesi edilen katalizörler kullanılmış ve genel mekanizma bu katalizörlerin karakterizasyonları ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. Şekil 2.19'de görüldüğü üzere genel hidrojenasyon adımları Cannizzaro mekanizması üzerinden yürümektedir. Bu çalışma sonucunda aktivite sıralaması destek materyal üzerine nikel dağılımı ve kristal boyuta göre sıralanmıştır. Aktivite sonuçlarına göre Ni/ Al_2O_3 katalizör ile 24 kat daha yüksek verimlilik elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre katalizör yüzeyinde bulunan bifonksiyonel alanların varlığı hem hidrojenasyon hem de hidrojenoliz adımlarını iyileştirmiştir [82].

Keane ve diğ. [113], benzaldehit hidrojenasyonunu gaz fazında Au/Al_2O_3 katalizör ile gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada sürekli akış gaz faz tüp reaktörde 15 saat çalışma boyunca (T=120 ºC, P=1 atm) yüksek verimde benzil alkol elde etmişlerdir. Aynı çalışma Ni/Al_2O_3 ve Pd/ Al_2O_3 ile gerçekleştirildiğinde ise benzil alkol seçimliliği düşerek benzaldehitin hidrojen ile ayrışması sonucu tolüen üretimi artmıştır. Muhtemel benzaldehit hidrojenasyon algoritmaları Şekil 2.20'de gösterilmiştir.



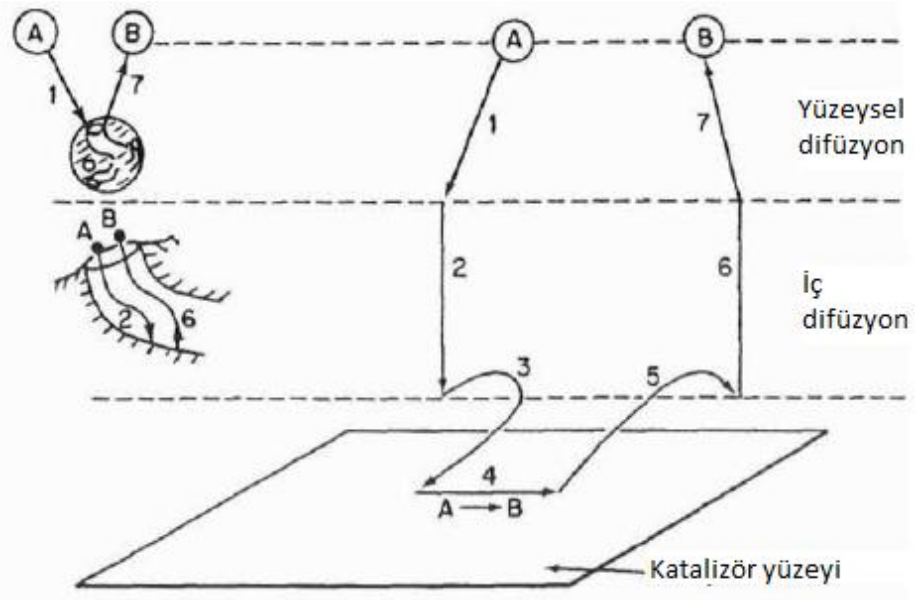
Şekil 2.20: Benzaldehitin Cannizzaro mekanizması üzerinden hidrojenasyon reaksiyonu.

Doymamış diğer grupların varlığında C═O karbonil grupların indirgenmesi organik sentezlerde önemlidir [126]. Hidrojen kaynağı olarak moleküler hidrojenin ve 2-propanol gibi sekonder bir alkolün kullanıldığı Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) reaksiyonlarıda hidrojenasyonun gerçekleşebileceği başka bir mekanizmadır. Yöntemin başlangıçlarında kullanılan alüminyum alkoksitler sitokiyometrik oranlarda kullanılmak zorundaydı. Daha sonradan zeolitler, hidrotalsitler, metal oksitler ve hidroksitler gibi gruplarında reaksiyon için kimyasal seçimli olduğu keşfedildi. Özellikle beta formunda Zr-zeolit α,β-doymamış aldehitlerin indirgenmesinde oldukça iyi aktivite ve seçimlilik göstermektedir [73].



Şekil 2.21: Benzaldehit Meerwein-Ponddorf-Verley mekanizması üzerinden hidrojenasyon reaksiyonu.

Bu mekanizmaya göre, moleküler hidrojen kullanımı benzaldehidin doğrudan hidrojenasyonunu teşvik etmektedir. Bu durumda, toprak alkali metal oksitler yüzeyine adsorplanan hidrojenin varlığı kanıtlanmıştır [127]. Düşük koordineli sitelerin H_2 disosiyatif adsorpsiyonundan sorumlu olduğunun deneysel kanıtı teorik araştırmalar ile de kanıtlanmıştır [128]. Metal oksitlerin katalizör olarak kullanıldığı durumlarda, benzaldehitten benzil alkole hidrojenasyonda katalitik aktivitenin metal oksidin indirgenebilirliğine ve yüzeyinin asit-baz özelliklerine bağlı olduğu saptanmıştır [52]. Bu reaksiyonlar sonucu tolüen ve benzen genellikle benzilalkolden ve benzaldehidin hidrojenolizinden yan ürün olarak ortaya çıkmaktadırlar [52,81,129].



Şekil 2.22: Heterojen katalizör kullanılan sistemlerde gerçekleşen aşamalar.

Kimyasal kinetik reaksiyon mekanizmalarının ve kimyasal reaksiyon hızlarının belirlenmesini içerir. Heterojen katalizör kullanılan sistemlerde reaksiyona girecek ürünün katalizör yüzeyine kadar çeşitli difüzyon, adsorpsiyon aşamalarından geçerek gelişi, ardından yüzey reaksiyonu ve sonra ürünlerin katalizör yüzeyinden desorpsiyonu gibi aşamalar Şekil 2.22'de şematik olarak gösterilmiştir.

Bu şekilde heterojen katalizör kullanılan sistemlerde reaksiyon hız ifadesi belirlenirken bu aşamaların hepsi birbirine bağlı olarak değerlendirilir. Ortalama reaksiyon hızı mekanizmada gerçekleşen en yavaş adıma göre belirlenir ve buna eşittir. Difüzyon adımı (Şekilde 1, 2, 6 ve 7) reaksiyon aşamalarına (3,4 ve 5) göre oldukça hızlı olduğu zaman aktif sitelerin yakınındaki konsantrasyon yığın akışkanınkinden ayrılamaz. Bu durumda, aktarma veya difüzyon aşamaları ortalama reaksiyon hızını etkilemez. Aksi halde, reaksiyon basamakları difüzyon basamaklarına göre çok hızlı olursa kütle transferi reaksyion hızını etkilemez. Yığın gaz veya sıvıdan katalizör gözenekleri çeperlerine veya katalizör yüzeyine gerçekleşen difüzyonun reaksiyon hızını etkilediği sistemlerde, katalizör yüzeyinde gerçekleşen akış koşullarını değiştirmek ortalama reaksiyon hızını değiştirmektedir. Başka bir deyişle, gözenekli katalizörlerde gözenek içinde gerçekleşen difüzyon reaksiyon hızını sınırlandırabilir. Bu koşullar altında difüzyon ortalama reaksiyon hızını etkilese bile ortalama hız katalizör dışındaki akış koşullarını değiştirmekle değişmeyecektir.

Şekil 2.22'de tanımlanan durumda ortalama reaksiyon hızına etki eden birçok değişken mevcuttur. Bazen reaksiyonun gerçekleşmesi için birden fazla reaktan gerekebilir ve bu reaktanlar daha önce listelenen aşamalara maruz kalabilir. Reaktan maddeler arasında gerçekleşen diğer reaksiyonlar adsorplanan reaktanlardan sadece birisi için gerçekleşir.

Benzaldehit hidrojenasyonu içinde bu tür kinetik çalışmaları çokça yapılmıştır ve belli kinetik mekanizmaları önermişlerdir. Pinna ve diğ. [82] benzaldehidin ardışık hidrojenasyonunda Pd içerikli katalizörler ile denemeler yapmışlar ve gerçekleşen reaksiyonu kinetik açıdan da incelemişlerdir. Zamana karşı konsantrasyon grafiklerinin lineerize edilmesi ile ortaya çıkan hız ifadesinde reaksiyon hızının düşük konsantrasyonlar göz ardı edildiğinde sıfırıncı mertebeden olduğu tespit edilmiştir. Netice itibari ile karbon bazlı ve oksit bazlı destek maddeleri karşılaştırılmış ve oksit bazlı destek maddeleri ile reaksiyonun alkole daha seçimli olarak ilerlediği saptanmıştır.

Perret ve diğ. [113] Au/Al_2O_3 katalizörler ile benzaldehit hidrojenasyonu gerçekleştirmişlerdir. Benzaldehit reaksiyon kinetiğini hem sıvı hemde gaz faz için açıklanmıştır. Kaydırılmış birinci mertebe bir denemenin uygulanabilirliği;

$$\ln(1 - X_0)^{-1} = k\left(\frac{n}{F}\right) \quad (2.1)$$

eşitliğindeki ilişki kullanılarak test edilmiştir. Burada X_0 başlangıç fraksiyonel konsantrasyon n/F ise temas süresinin fiziksel anlamını ifade etmektedir. $\ln(1\text{-}X_0)^{-1}$ ve n/F arasındaki lineer ilişki kaydırılmış birinci mertebe davranışa uyumu ve belirli bir hız sabitine (k) bağlantıyı doğrulamaktadır.

Divakar ve diğ. [53] bentonit destekli Pd katalizörler ile benzaldehit hidrojenasyonunu gaz fazında gerçekleştirmişler ve çalışmayı kinetik açıdan detaylı olarak incelemişlerdir. Benzaldehit hidrojenasyon reaksiyonları Langmuir Hinselwood kinetiğine göre gerçekleşmektedir. Bu kinetiğe göre reaktanların birisi katalizör yüzeyine adsorplanır ve reaksiyonun birinci mertebe kinetik ile gerçekleştiği görülür.

Adsorpsiyon ve desorpsiyon adımlarının dengede olduğunu ve yüzey reaksiyonunun hız belirleyici adım olduğunu varsayarak, tek site modeli varsayıldı. Tek site modelinde, C═O çiftli bağlarının hidrojenasyonu tek bir aktif sitede gerçekleşir. Kinetik çalışma için birkaç varsayım öne sürülmüştür;

- C═O çiftli bağlarının hidrojenasyonu tek aktif sitede gerçekleşir,
- Yüzey reaksiyonu hız belirleyici adımdır. Adsorpsiyon ve desorpsiyon adımları sözde dengede olduğu düşünülür,
- Küresel katalizör partikülleri benzer boyutlardadır,
- Reaksiyon tersinmezdir.

Reaksiyon Hızı;

$$r_1 = K_1\theta_{Bad}$$

$$r_2 = K_2\theta_{Bad}$$

$$r_{Ads} = K_{Ads} C_{Bad} \theta^* \quad (2.2)$$

$$r_{des} = K_{des} \theta \quad (2.3)$$

Dengede, $r_{Ads} = r_{des}$

$$K_{Ads} C_{Bad} \theta^* = K_{des} \theta$$

$$\frac{K_{Ads}}{K_{des}} = K_{Bad} = \frac{\theta_{Bad}}{C_{Bad} \theta^*}$$

$$\theta_{Bad} = K_{Bad} C_{Bad} \theta^*$$

$$r_1 = K_1 K_{Bad} C_{Bad} \theta^* \quad (2.4)$$

$$r_2 = K_2 K_{Bad} C_{Bad} \theta^* \quad (2.5)$$

Aktif site dengesinden;

$$\theta^* + \theta_{Bad} + \theta_{Bal} + \theta_{Tol} = 1 \quad (2.6)$$

$$\theta^* + K_{Bad} C_{Bad} \theta^* + K_{Bal} C_{Bal} \theta^* + K_{Tol} C_{Tol} \theta^* = 1$$

$$\theta^* = \frac{1}{1 + k_{Bad} C_{Bad} + K_{Bal} C_{Bal} + K_{Tol} C_{Tol}} \quad (2.7)$$

Eşitlik 2.4 ve 2.5 te (2.2) ve (2.6) denklemleri yerine konulursa;

$$r_1 = \frac{K_1 K_{Bad} C_{Bad}}{1 + K_{Bad} C_{Bad} + K_{Bal} C_{Bal} + K_{Tol} C_{Tol}} \quad (2.8)$$

$$r_2 = \frac{K_2 K_{Bal} C_{Bal}}{1 + K_{Bad} C_{Bad} + K_{Bal} C_{Bal} + K_{Tol} C_{Tol}} \quad (2.9)$$

Yukarıdaki eşitlikler zamana karşı konsantrasyonun değişim hızını vermektedir. Benzaldehit hidrojenasyonu için farklı sıcaklıklardaki hız sabiti değerleri de Arrhenius eşitliğinden belirlenmiştir. Bu çalışmada benzaldehitin kinetik çalışmaları Langmuir-Hinshelwood mekanizması üzerinden yürütülmüş ve benzaldehit üzerinden sözde birinci mertebe kinetiğe sahip olduğu bulunmuştur.

2.2.3.4. Tez Kapsamı

Bu tezin amacı aminosilan grupları kullanılarak fonksiyonel hale getirilmiş zeolit destekler üzerine immobilizasyon yöntemi ile tutturulan indirgenmiş metal gruplarının çözücü içeren ortamda benzaldehit hidrojenasyonunda katalitik aktiviteleri, ömürleri, termal kararlılıkları ve tekrar kullanılabilirliğinin yanında karakterizasyonlarını ve karşılaştırmalı analizlerini yapmaktır.

Çalışmanın kapsamı genel olarak aşağıdaki konuları incelemektedir:

- Basit ve tekrar üretilebilir bir yol ile ılımlı koşullar altında amin fonksiyonel zeolit destekli metal (0) nanopartiküllerinin hazırlanması; amin fonksiyonel asit formunda klinoptilolit destekli metal (0) nanopartikülleri öğütülmüş doğal klinoptilolit üzerine aminosilan gruplarının tutturulması sonrasında oda sıcaklığında sulu ortamda sodyum bor hidrür kullanılarak indirgenen metal (0) nanopartiküllerinin immobilizasyonunu içeren metot ile kolayca hazırlanmıştır. Oluşan metal(0) nanopartiküller katı materyal olarak sentezlendiği için kararlı haldedirler.
- Fonksiyonel zeolit destek üzerine immobilizasyon yöntemi ile tutturulan metal nanopartiküllerin karakterizasyonu; fonksiyonel zeolit destekli metal nanopartiküller XRD, SEM, TEM, FT-IR, TGA yöntemiyle asitlik tayini ve N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon dengesi gibi teknikleri içeren ileri analitik yöntemlerin birleşimi ile karakterize edilmiştir.
- Fonksiyonel zeolit destek üzerine immobilizasyon yöntemi ile tutturulan metal nanopartiküllerin katalitik performansının değerlendirilmesi; fonksiyonel zeolit destekli metal nanopartiküller α,β-doymamış aldehitlerin hidrojenasyon reaksiyonlarında model olabilecek benzaldehit hidrojenasyonunda katalizör olarak test edilmiştir. Katalizör konsantrasyonu ve sıcaklığa bağlı olan katalitik performans değerlendirmesine ek olarak katalizör ömrü, tekrar kullanılabilirliği, ortam pH sı ve çözücü konsantrasyonu gibi diğer önemli parametreler de reaksiyonlarda test edilmiştir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1.MALZEME

Katalizör hazırlamada kullanılan kimyasal malzemeler:

Paladyum nitrat (III) hidrat	$Pd(NO)_3.3H_2O$, G.R., Riedel-de Heän
Hekzakloroplatinik asit	$H_2PtCl_6.6\ H_2O$, G.R., Merck
Rodyum (III) nitrat hidrat	$Rh(NO_3)_3.xH_2O$, G.R., Riedel-de Heän
Diklorometan	CH_2CI_2, G.R., Merck
Metanol	CH_3OH, Merck
3-Aminopropil(dietoksi)metilsilan	$CH_3Si(OC_2H_5)_2(CH_2)_3NH_2$, G.R., Merck
(3-Aminopropil)trietoksisilan	$H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$, Sigma Aldrich
(3-Aminopropil)trimetoksisilan	$H_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$, Sigma Aldrich
Sodyum borhidrür	$NaBH_4$, Merck
Klinoptilolit	Rota Madencilik
Sodyum hidroksit	NaOH,
Amonyum nitrat	NH_4NO_3, Merck

Aktivite testlerinde kullanılan kimyasal malzemeler:

Benzaldehit	Azot gazı (N_2)
İzopropanol	Hidrojen gazı (H_2)
Etanol	Kök gazı (N_2/H_2)
Formik Asit	Kuru hava

3.2. YÖNTEM

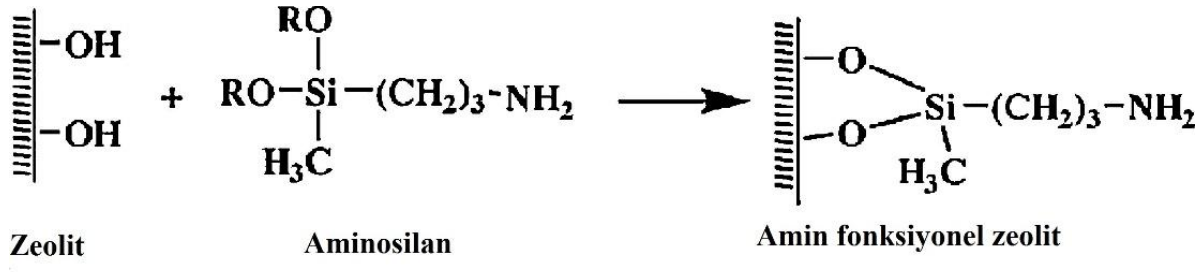
3.2.1. Doğal Klinoptilolitin İşlenmesi ve Aminosilan Grupları ile Yüzeylerinin Aktif Hale Getirilmesi

Doğal halde bulunduğu Manisa-Gördes yöresinden elde edilen klinoptilolit, yüzeyine metal partikülleri tutacak şekilde farklı aminosilan grupları ile modifikasyon yapılmıştır.

3.2.1.1.CLT zeolitin sentezi ve amin katkısı ile fonksiyonelleştirilmesi

Doğal zeolit klinoptilolit (CLT) ilk olarak safsızlıkların giderilmesi için iyice deiyonize su ile yıkanarak, beyaz bant süzgeç kağıtları ile süzdürüldü. Katısı ayrıştırılan bu CLT daha sonra 105°C'de etüvde kurutuldu. Fonksiyonelleştirmeye hazır hale gelmesi için, kafes (mesh) büyüklüğü 90 μm altında olacak şekilde iyice öğütüldü.

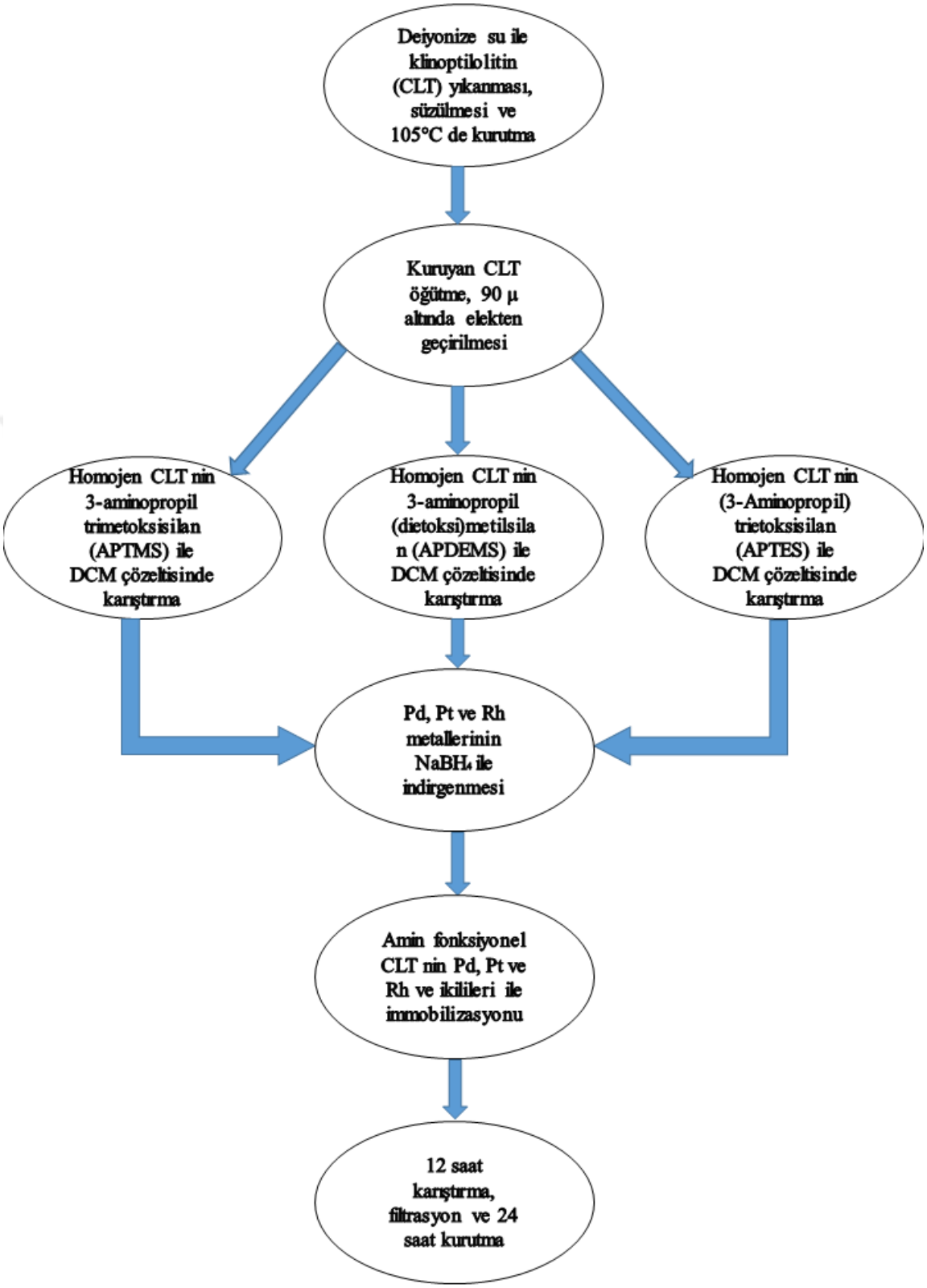
Ön yıkama ve kurutma işleminden geçen doğal zeolit klinoptilolitin (CLT) amin fonksiyonelleştirilmesi için, bir miktar amino silan gruplarından (APTS, APTMS, APDEMS) kurutulmuş CLT içeren anhidröz diklorometan sulu harcına oda sıcaklığında ve atmosferik basınçta yavaşça eklendi. Bu sulu harç kapalı ve muhafazalı cam kapta DCM çözeltisi iyice ortamdan uzaklaşıp yoğun bir çökelek oluşuncaya kadar karıştırıldı. Bej renkli katı filtre edilerek ayrıldı ve safsızlıklardan kurtulmak için 3-5 defa diklorometan ile yıkandı. Bej amin fonksiyonel topak (APTSCLT, APTMSCLT, APDEMSCLT) 70°C'de 24 saat kurutuldu. Ayrıca amin modifikasyonunun etkisini araştırmak için yarı kat ve iki kat olarak iki farklı oranda amin fonksiyonel klinoptilolitler de hazırlandı.



Şekil 3.1: Zeolit yüzeyindeki hidroksil gruplarına aminosilanların bağlanması.

3.2.1.2. Platin, Paladyum ve Rodyum tuzlarının $NaBH_4$ ile indirgenmesi ve amin fonksiyonel klinoptilolit yüzeyleri üzerine immobilizasyonları

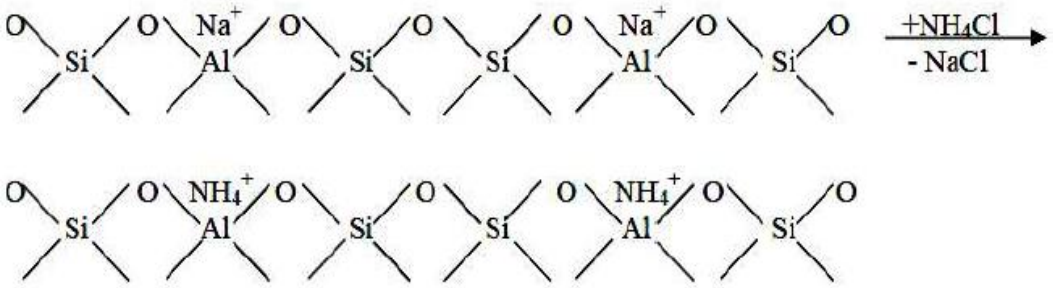
Tipik bir denemede, 100 ml palladyum nitrat hidrat ($Pd(NO)_3.3H_2O$), hekzakloroplatinik asit ($H_2PtCl_6.6H_2O$) ve rodyum nitrat hidrat ($Rh(NO_3)_3.xH_2O$) sulu çözeltileri 0.01 gram sodyum borhidrür ($NaBH_4$) ile indirgendi. Bu indirgeme sonucunda gözlemlenen renk değişimleri ile Pd, Pt ve Rh metalik nanopartiküllerin oluşumları teyit edilene kadar karıştırıldı. Bu aşamadan sonra ise bu kolloidal çözeltilere 0.01 er gram hazırlanan amin fonksiyonel klinoptilolit yapısı (APTMSCLT, APTESCLT, APDEMSCLT) katıldı ve 12 saat manyetik karıştırma altında karıştırıldı. Reaksiyon sonunda, katının çökmesi beklendi ve filtrasyon işlemi ile sıvıdan ayrıştırıldı. Pd, Pt ve Rh nanopartikülleri ile immobilize edilen amin fonksiyonel zeolitler yapıya bağlı fazla iyonlardan ayrıştırılması için ılık su ile birkaç kez yıkandı. Son olarak yıkanmış bu zeolitler 24 saat kurutmaya bırakıldı.



Şekil 3.2: Modifiye zeolit katalizörlerin sentez yöntemi.

3.2.1.3. Klinoptilolitin İyon Değişimi Yönteminde NH_4NO_3 ile Asidik Forma Dönüştürülmesi

Doğal klinoptilolitin yüzeyini aktive etmek için asit formuna dönüştürülmesinde 1M NH_4NO_3 çözeltilesinden 50 ml alınarak 0,8 g olarak tartılan doğal klinoptilolit üzerine ilave edilmiştir. Bu işlemin takibinde çalkalamalı su banyosunda 70ºC'de 48 saat süre ile çalkalanarak iyon değişiminin tam olarak gerçekleşmesi sağlanmıştır.



Şekil 3.3: Katyon değişimi sonrası klinoptilolitin yapısında meydana gelen değişim.

Bu sürenin sonunda katalizör çökeltisini içeren çözelti PTFE süzgeç kağıtlarıyla süzülerek klorür gibi yüzeye tutunan safsızlıkların giderilmesi amacıyla deiyonize su ile iyice yıkanmıştır.

Safsızlıkların giderilmesinden sonra amonyum formundaki klinoptilolit etüvde 105°C'de yaklaşık 16 saat kurutulmuştur. Ardından 4 saat 500°C'deki kalsinasyon fırınında kalsine edilmiştir. Sonuç olarak, kalsinasyon isleminden sonra yapıda bulunan amonyum katyonu ayrışarak NH_3 yüzeyden ayrılmıştır. Böylece asidik özellikli HCLT formunda katalizör elde edilmiştir.

Tez kapsamında Şekil 3.3'de gösterilen şematik yöntem kullanılarak katalizörler hazırlanmıştır. Ayrıca aktivite kıyaslamaları için literatürde yer alan yöntemlere göre sentezlenmiş farklı destek maddeleri (aktif karbon, ɣ-Al_2O_3 ve HCLT) de kullanılmıştır [130,131].

3.2.2. Brunauer-Emmet-Teller (BET) Yüzey Alanı Analizi

Katalizör yüzey alanlarının ölçülmesi için kullanılan standart yöntem, katının yüzeyi üzerine bir gazın fiziksel olarak adsorplanması esasına dayanır. Genellikle 1 atm basınç altında, normal kaynama noktasında (-195,8°C) dengede adsorplanan azot miktarı ölçülür. Bu metod Brunauer-Emmett-Teller tarafından geliştirilmiştir. Gözlemlenen hacimler standart sıcaklık ve basınçta (0°C ve 1 atm) cm^3 cinsine dönüştürülür ve mm basınç değerlerine karşılık adsorplanan gaz hacmi grafiği elde edilir. Brunauer ve Emmett bu çalışmayı silika üzerinde gerçekleştirmiş ve

çesitli gazların silika üzerinde adsorpsiyon izotermlerini elde etmiştir. Adsorpsiyon izoterminden yola çıkılarak katı katalizörün yüzey alanını hesaplamak için BET metodu, Langmuir izotermine ait denklemi çok tabakalı adsorpsiyona (multilayer adsorption) uyarlayarak genişletmiştir. Bu denklemin geliştirilmesi kısaca anlatılmıştır.

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{KV_m} + \frac{P}{V_m} \tag{3.1}$$

(3.1) Denklemi Langmuir izoterminin doğrusal bir formda düzenlenmiş halidir. Bu denklemde p, gazın kısmi basıncı; K, adsorpsiyon denge sabiti; V, katı yüzey üzerine adsorplanan gaz hacmi değerlerini göstermektedir. Vm değeri, katı yüzey üzerinde bütün aktif sitelerin kaplandığı düşünüldüğünde gerçekleşen adsorplanmış hacmi yani gazın tek moleküler tabakaya (monomolecular layer) tamamen adsorplanmasıyla oluşan hacmi vermektedir. Brunauer, Emmett ve Teller bu denklemi çok tabakalı adsorpsiyon için uyarlamış ve sonuçta (3.2) denklemine ulaşmışlardır.

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(c-1)}{cV_m P_0} \tag{3.2}$$

(3.2) Denkleminde doygunluk basıncı P_0, C ise belli bir sıcaklıkta katı-gaz sistemler için sabit bir sayıyı ifade etmektedir. Bu denkleme göre $P/V(P_0-P)$ ye karşı P/P_0 grafiği doğrusal şekilli olacaktır. P/P_0 koordinat düzleminde x ekseni, $P/V(P_0-P)$ ise y eksenini göstermekte ve bu iki nokta arasında çizilen grafikte y eksenini kesen nokta (3.3) ve eğim (3.4) ile V_m elde edilebilmektedir.

$$I = \frac{1}{V_m C} \quad (P/P_0 = 0 \text{ iken}) \tag{3.3}$$

$$S = \frac{C-1}{V_m C} \tag{3.4}$$

(3.3) ve (3.4) denklemlerinin ortak çözülmesiyle moleküler tabakaya adsorplanan toplam gaz hacmini veren V_m yi veren (3.5) denklemi ortaya çıkmaktadır.

$$V_m = \frac{1}{C+S} \tag{3.5}$$

V_m değerinin bulunmasıyla katı yüzeyin üzerine adsorplanan gaz molekülleri miktarı kolayca hesaplanabilir. Burada katı maddenin yüzey alanının doğru tespiti için adsorplanan bir gaz

molekülünün kapladığı alan oldukça önemlidir. (3.6) denkleminde bir molekülün kapladığı alan hesaplanabilir.

$$S_g = \left[\frac{V_m N_0}{V}\right] \alpha \tag{3.6}$$

(3.6) denkleminde N_0 avakado sayısını, V ise V_m nin ölçüldüğü şartlardaki gazın molar hacmini göstermektedir. Basınç ve sıcaklığın sabit olduğu durumda tek moleküler tabakaya adsorplanan mol hacmi V_m=V=22,4 cm^3/g olmaktadır. [$V_m N_0$/V] değeri denklemde adsorplanan molekül sayısını vermektedir. (3.6) denkleminde kullanılan S_g katı maddede her bir grama denk gelen yüzey alanını ifade eder. Sorptometre olarak bilinen ve katı maddelerin yüzey alanlarının tayininde kullanılan ölçüm cihazı bu teoriye göre tasarlanmıştır. Emmet ve Brunauer teorisine göre, iki boyutlu bir molekül için izdüşüm alanını baz alınarak hesaplamalar yapılmış ancak küresel moleküller için ise bu izdüşüm alanı daha büyük olup dairesel bir alan olacaktır. (3.7) denkleminde bu durum α değerinin hesaplanmasını göstermektedir;

$$\propto = 1{,}09 \left[\frac{M}{N_0 \rho}\right]^{2/3} \tag{3.7}$$

Denklemde yazılan M ifadesi, adsorplanan moleküllerin ağırlık ve yoğunluklarını göstermektedir. Parantez içerisindeki kesirli ifade ise adsorplanan molekül hacmini göstermektedir. Yoğunluk olarak, yapılan adsorpsiyon deneyi sıcaklığında saf sıvının yoğunluğu kullanılır. (3.7) denkleminde sistemde referans olarak kullanılan N_2 gazı için standart değerler yazıldığında çıkan sonuç (3.6) denkleminde yerine konularak (3.8) denklemi elde edilir.

$$S_g = 4{,}35 * 104 V_m \ cm^2/g \tag{3.8}$$

Hazırlanan katalizörlerin BET yüzey alanı analizi Costech Instruments Sorptometer 1042 markalı cihazında sıvı azot adsorpsiyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümlere başlamadan önce örnekler 200ºC'de 4 saat ve 120 ºC'de 3 saat boyunca kurutularak yapılarındaki nemin tamamen uzaklaşması sağlanmıştır.

3.2.3. Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR) Analizi

Elektromanyetik spektrumun 4000-450 cm^{-1} aralığını kapsayan görünür bölge ve mikrodalga bölgesi arasında yer alan spektrum IR spektrumudur. Optik açıdan birbirinin izomeri olan bileşikler haricinde bu bölgede bileşiklerin verdiği spektrumlar birbirinden farklıdır. IR spektrumları değerlendirilen bileşiklerin belirli titreşim olarak verdiği absorpsiyon bantlarından yapıda mevcut fonksiyonel grupların tespiti yapılabilir.

IR spektrometresi ışın kaynağı, monokromatör ve dedektör olmak üzere üç temel kısımdan oluşur. Kaynaktan gönderilen ışının bir kısmı hazırlanan örnekten diğer kısmı ise referans maddeden geçer. Monokromatörden geçerek farklı dalga boylarında ayrışan ışın dedektörde elektrik sinyaline dönüşür. Genelde $BaSO_4$ ve KBr gibi IR bölgesinde ışını absorplamayan maddeler referans olarak kullanılır.

IR bölgesinde gönderilen düşük frekanslı ışınların enerjileri, moleküller arası bağlara herhangi zarar vermez; ancak atomik kütlelere, moleküler geometri ve bağların gücüne bağlı olarak titreşimleri değiştirir.

FT-IR spektroskopisi ile katalizör yüzeyinde meydana gelen bağlanmalar saptanmaya çalışılmıştır. Üretilen katalizörlerin analizinde ağırlıkça %1'lik kısmı toz katalizör örneği, %99'lik kısmı KBr olacak şekilde karıştırılıp öğütülmüştür. Bu karışım 10 ton'luk basınç ile preslenerek tabletler hazırlanmıştır. Thermo Nicolet 380 markalı IR spektrometre cihazı ile yapılan analiz şartları tarama noktası değeri 100, çözünürlüğü 4 cm^{-1} olarak ayarlandıktan sonra ölçümler alınmıştır ve katalizör örneklerinin IR spektrumları elde edilmiştir.

3.2.4. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)

Katalizörlere ait morfolojik görüntüler, uyarma gerilimi 1-30 kV ve 25-300.000 büyütme kapasitesine sahip olan JEOL 5600 model Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) elde edilmiştir.

3.2.5. X-Işını Kırınımı (XRD) ile Kristal Yapıların Tayini

Katı toz haldeki maddelerin mevcut kristal fazlarında değişime neden olmaksızın yapı tayininde nicel bir analiz yöntemi olarak X-ışınları kırınımı kullanılır. Tanımlama işlemi, bilinmeyen bir katı örnekten elde edilen kırınım diyagramının daha önceden bilinen referans madde kırınım diyagramı ile sistematik karşılaştırılması sonucu elde edilir.

X-ışınları elektromanyetik dalga spektrumunun 0,1−70 A^o arasındaki dalga boylarını kapsarlar. Atomların yüksek enerjili foton veya hızlı elektronlarla uyarılması sonucu atomdan uzaklaştırılan bir elektronun iç yörüngede bıraktığı boşluğun dış yörüngelerdeki elektronlarca doldurulması sürecinde açığa çıkan enerjiden oluşur.

Cihaz düzeneği bir açı ölçer merkezine yerleştirilen kristal paralel X-ışınları demetlerinin oluşumunu sağlayan bir optik yönlendiriciden oluşur. Standart bir jeneratör voltajı ile oluşan X-ışınları örnek madde üzerine düşürülür. Kristal üzerine gelen X-ışınları Bragg Yasasına uyarak dalga boylarına göre farklı fakat belirli açılarla yansırlar. Bir kristalin kırınım dokusu, belirli Bragg açılarından yansıyan X-ışınlarının oluşturduğu tepeleri içerir. Her tepe için yansıyan X-ışını şiddeti ve yansıdığı Bragg açısı (2θ), kırınım dokusunu belirleyen bir dizi veri oluştururlar. Kırınım dokusunun elde edilmesinde kullanılan X-ışınının dalga boyu bilindiğinden tepelerin bulunduğu Bragg açıları, Bragg Yasası ($2d\sin\theta=n\lambda$) uyarınca düzlemler arası uzaklık olan d değerine dönüştürülür ve böylece kullanılan düzeneğe bağlı değerler olmaktan çıkarılmış olurlar. Ayrıca her 2θ ya da d değerindeki X-ışını yansıma şiddeti, kırınım dokusundaki en yüksek yansıma şiddetine [I1] oranlanırlar. Bu işlemden sonra kırınım verisi, d ve I/I1 çiftlerinden oluşan bir dizi oluşturulur. Bu dizi, her kristal için parmak izi niteliğindedir. Goniometreyi döndürerek belirli yansıma açısı ayarlanınca istenilen dalga boyundaki X-ışını ölçüm sistemine dönüştürülür. Çok kristalli maddelerde bu açı ve kırınım pikleri arasında yapılan kayıtlar her madde için karakteristik olan model oluşturur. Elde edilen bu diyagramlardan pik pozisyonuna göre hangi fazların mevcut olabileceği, pik yüksekliklerinden fazların yoğunluğu, pik genişliklerinden de kristal boyut hesaplanabilir.

Katalizör numunelerine ait XRD morfolojik analizler, 1,5405 A^o dalga boyunda ölçüm yapan Rigaku D/Max-2200 marka difraktometre cihazı ile yapılmıştır. 2º/dk tarama hızında, 10-90º aralığında 2θ değerlerinde numunelerin XRD ölçümleri tamamlanmıştır. Katalizör

numunelerinin kristal boyutları Debby-Scherrer denkleminden (3.9) 100'lük karakteristik saçınım piki kullanılarak hesaplanmıştır.

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{(\beta \cos\theta)} \tag{3.9}$$

k = 0,8-1,39 arasında bir değer

ʎ = 1,54056 Aº (gerçekleşen ışımanın dalga boyu, ʎCu)

θ = maksimum kırınım pozisyonu

β = yarı maksimum yükseklikteki pik genişliği, radyan cinsinden (FWHM)

Hazırlanan katalizörlerin kristalit boyutları hesaplanırken (3.9) denkleminde maksimum yarı pik genişliği değeri (β) yerine; Peak-fit programında katalizörlerin kırınım diyagramlarının "Gauss+Lorentz Amplitude" uygulaması kullanılarak r^2=0,998 doğruluk değeriyle yeniden çizilen 100'lük pikten hesaplanan FWHM değerleri radyan birimine dönüştürülüp kullanılmıştır. FWHM değeri kristalit boyutuyla ters orantılıdır. Yüksek FWHM değerleri için küçük kristalit boyutu, düşük FWHM değerleri için büyük kristalit boyutu ortaya çıkmaktadır. Dolayısıyla XRD diyagramında keskin pikler büyük kristalit boyutunu göstermektedir.

3.2.6. TGA: Katalizör Yüzey Asitlik Tayin Yöntemi

Amin adsorpsiyon metodu, heterojen katalizörlerin toplam yüzey asitliğinin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan bir karakterizasyon metodudur [130]. Bu metotta 15mg katalizör tartılmış, analize hazırlanması aşamasında ilk olarak bir desikatörde n-bütilamin iyice yüzeye adsorplanana kadar bekletilmiştir. Bu aşamada, yüzeyi n-bütilamin ile doyurulmuş katalizörler, bir Shimadzu TG-60WS termogravimetrik analiz cihazında 10ºC/dak ısıtma hızında, 30 ml/dak hava akışında oda sıcaklığından 1000ºC'ye kadar ısıtılmıştır. Analiz verilerinden sıcaklığa karşı kütle kaybı değerleri grafiğe dönüştürülmüş ve TG eğrileri elde edilmiştir. Daha sonra bu grafiğin belirli karakteristik nokta verilerinin diferansiyeli alınarak DTG eğrileri elde edilmiştir. Bozunma kademelerinin tayini için katalizörün asit sitelerinden desorbe olmuş bazın kütle değişimi hesaplanmıştır. Bu bozunma aşamalarında fiziksel olarak adsorblanmış su ve n-bütilaminin uzaklaşmasının ardından n-bütilaminin disasiyasyonu ve dekompozisyonu

gerçekleşmektedir [54]. Sonuçta, birim katalizör başına mmol/g_{kat} cinsinden adsorplanan n-bütilamin konsantrasyonu (δ) zayıf, orta ve güçlü asit sitelerin toplamı şeklinde açıklanmıştır.

3.2.7. Reaksiyon Düzeneği ve Gaz Kromotografisi (GC) Cihazında Kalibrasyon Çalışmaları

Reaksiyonun gerçekleştiği düzeneğin ve analizlerin yapıldığı GC ekipmanının şematik gösterimi Şekil 3.2.6'da görülmektedir. Reaktörden belirli aralıklar ile alınan numuneler vialler yardımıyla GC ekipmanında analiz edilmektedir.

3.2.7.1. Gaz Akış Ölçer Cihazının Kalibrasyonu

Reaksiyon düzeneğideki gaz akış ölçer cihazının kontol edilmesi için yüksek saflıktaki azot gazı belli akış hızlarında sisteme gönderilmişlerdir. Buna göre gaz akış ölçerden geçip reaktöre beslenerek çıkan gaz uygun boru (hortum) sistemiyle dereceli büretten geçirilmiştir. Akış hızını kalibre etmek için ise bir miktar köpük büretin içine gönderilerek belli hacimlerdeki ilerleme zamanları kaydedilmiş ve bu değerlerden çıkan hacim-zaman grafiğinden akış hızlarının doğrulaması yapılmıştır. Bu deneme farklı akış hızları için yapılarak kontrol edicinin kalibrasyonu tamamlanmıştır.

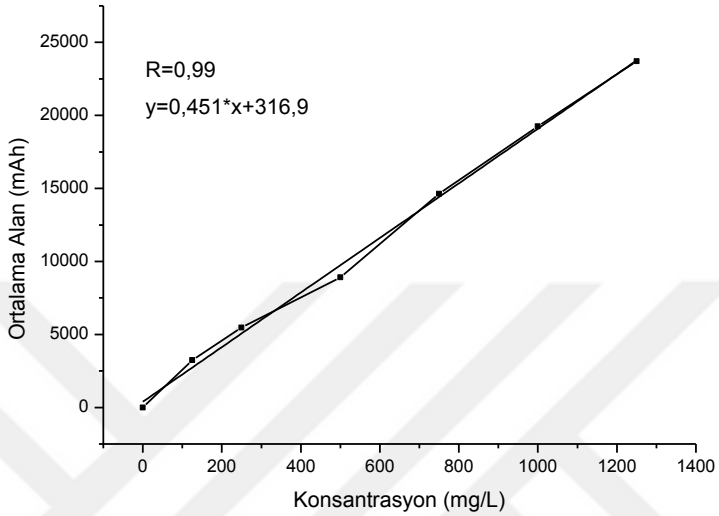
3.2.7.2. Gaz Kromotografisinde (GC) Kullanılan Metot için Kalibrasyon Eğrisi

Sistemde oluşturulacak metot için, reaksiyon ortamında bulunan ve bulunması muhtemel bileşenleri (benzaldehit, benzilalkol, izopropanol) içeren standart çözeltiler gönderilerek reaktan bileşenin konsantrasyon piki ve alıkonma zamanı (4,88 dk) tespit edildi. Karışım çözeltisinin GC de yapılan analizi için konsantrasyon ve % bileşim değerleri Tablo 3.2'de verilmiştir.

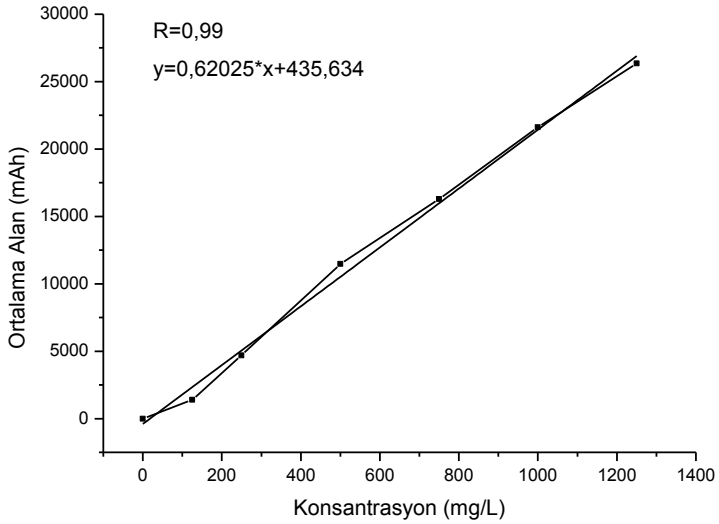
Tablo 3.1: GC analizinde kullanılan standart çözelti konsantrasyon ve % bileşimleri.

Standart Karışım Çözeltisi	Konsantrasyon (ppm)	% Miktar (Hacim)
Benzaldehit	1250	1,85
Benzilalkol	1250	1,85
Benzen	416	1,56
Çözücü	39500	94,8

Kalibrasyon için kullanılan çözücü 1:1 oranda ultrasonik banyoda iyice homojen hale getirilmiş EtOH:IPA karışımıdır. Kaynama noktaları her iki çözücüde birbirine yakın olduğu için karışım çözeltisi tek bir pik vermektedir.



Şekil 3.4: GC benzaldehit konsantrasyonu (C_{BALD}) kalibrasyon eğrisi.



Şekil 3.5: GC benzilalkol konsantrasyonu (C_{BAL}) kalibrasyon eğrisi.

Tablo 3.2'de listelenen bileşenler kalibrasyonda bulunsa da tez kapsamında gerçekleştirilen reaksiyonda dönüşüm genellikle tam seçimli olarak benzilalkol üzerinden gerçekleşmiştir. Benzaldehit (BALD) ve benzilalkol (BAL) konsantrasyon-alan grafiklerinden elde edilen eğim denkleminden bileşenlerin konsantrasyon değişimleri hesaplanabilmektedir.

3.2.7.3. Reaksiyon Sisteminin Termal Kontrolü

Tez kapsamında tasarlanan rekasiyon sisteminin termal kontrolü dereceli termometre ve sıcaklık kontrol edici yardımı ile yapılmıştır. Optimize edilmiş sistemde oda sıcaklığında halojen lamba ile denemeler yapılmış olsa da farklı sıcaklıklarda hidrojenasyon denemeleri de yapılmıştır. Reaksiyon ortamının ısıtılması manyetik karıştırıcı (hot plate) yardımı ile yapılmış kontrolleri ise bir termometre ve elektronik sıcaklık kontrol edici yardımı ile sağlanmıştır.

3.2.7.4. Reaksiyon sisteminde kullanılan halojen lamba kalibrasyonu

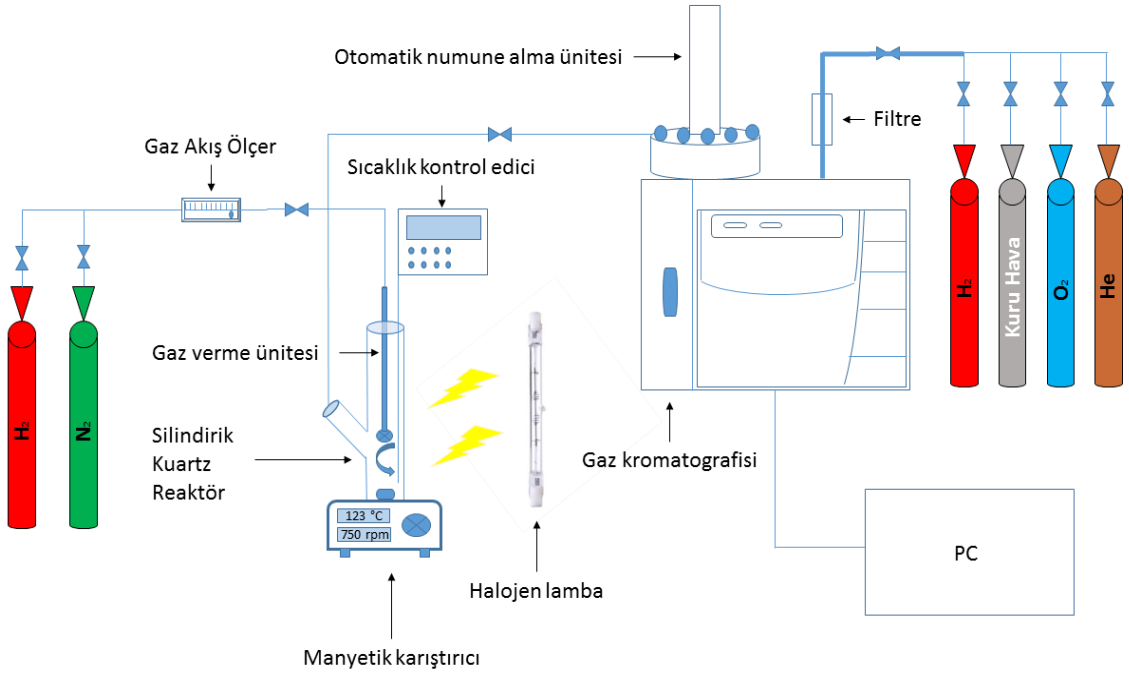
Sistemde kullanılan halojen lamba 500W luk çubuk şeklinde bir yapıdadır. Halojen lambalar çalıştıkça etrafına ısı yaydığı için reaksiyon sıcaklığında herhangi değişime neden olmayacak şekilde bir uzaklıkta konumlandırılarak ortam sıcaklığı termometre ile kontrol edilmiştir. Halojen lambanın yapılan kalibrasyonu sonrası maksimum ışık kapasitesi ve ısınmanın önüne geçecek şekilde 12 cm uzaklıkta konumlandırılarak çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

3.2.8. Reaksiyon Düzeneğinin Kurulumu

Şekil 3.6'da reaksiyon düzeneğinin şematik gösterimi mevcuttur. Bu gösterimde düzenek kesikli olarak iki parçaya ayrılabilir; birincisi reaksiyonun gerçekleştiği reaktör ortamı, ikincisi ise reaksiyon ortamından şırınga ile alınan numunelerin GC ekipmanında yapılan analiz ortamıdır.

Manyetik karıştırıcı ve elektrikli ısıtıcı üzerinde 50 mL hacimli kuvarz silindirik yarı kesikli bir reaktörde benzaldehit hidrojenasyonu denemeleri yapılmıştır. Ayrıca reaksiyon ortamına N_2 ve H_2 gazı beslenmesini kontrol eden bir akışölçer ve çözünmüş oksijeni ortamdan uzaklaştıran bir gaz verme (bubbling) üniteside mevcuttur. Ortam sıcaklığının kontrolünü manyetik karıştırıcıya (Yellow Line, Yellow Mag HS10) bağlı bir sıcaklık kontrol edici yardımı ile yapılmaktadır. Sistemde ışık kaynağı olarak 500W luk bir halojen (tungsten) lamba kullanılmış,

halojen lamba ile yapılan denemeler kapalı ve fan ile havalandırılan bir kabinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.6: Deney ve analiz düzeneğinin şematik gösterimi.

Reaksiyon başlamadan önce gaz verme ünitesinden sisteme saf N_2 beslemesi yapılarak ortamın inertliği sağlanır. Aynı zamanda gaz akış ölçerden standart debi ayarlaması yapılır (100ml/dk). 0,05g katalizör bu esnada reaktöre konulmaktadır. Reaksiyon ortamına 25 mL EtOH:IPA çözücüsü konularak katalizörün aktivasyon işlemi yapılmaktadır. 45 dk kadar bu şekilde (eğer belirli bir sıcaklıkta reaksiyon gerçekleştirilecekse reaksiyon sıcaklığına çıkana kadar) karanlık ortamda aktivasyon işlemi sürdürülür. Katalizörün aktive edilmesi ile ortamdaki çözünmüş oksijen uzaklaştırılarak reaktan ortama konulduğunda hızlı bir şekilde etkileşime girmesi sağlanmaktadır.

Reaktan çözeltisi ultrasonik karıştırma banyosunda 30 dk karıştırılmış 25 ml EtOH:IPA çözeltisine 0,5 ml BALD eklenmesi ile hazırlanmıştır. Bu karışım ayrı bir şekilde N_2 beslemesi ile çözünmüş oksijenden arındırılır. Bu reaktan çözeltisi reaktöre aktarılır, yaklaşık 250 rpm karıştırma hızında manyetik karıştırıcı ayarlanır ve gaz verme ünitesinden sisteme azot-hidrojen karışımı kök gazı verilmeye başlanır. Halojen lamba deneylerinde ışık kaynağı bu dakikadan itibaren açılır ve reaksiyon başlatılmış olur. Reaksiyon ortamından numune alma işlemi

periyodik olarak reaksiyon süresine göre 5'er dakika aralıklar ile 0, 5, 10, 15 ve 20 dk larda bir şırınga yardımı ile alınmaktadır. Şırınga ile ortamdan alınan her numune 1,5 mL hacimli amber viallerde depolanarak analiz edilmek üzere gaz kromatografisi otomatik numune alma ünitesine konulur.

Reaktörden alınıp auto sample ünitesine konulan numuneler bir alev iyonlaştırıcı dedektör (FID) ve bir D-255 (J&W, 60 m, 0,53mm iç çap) kapiler kolon bulunan Thermo Fischer Scientific TRACE 1300 Gaz Kromatografisinde yapılmıştır. Analiz programının sıcaklık aralıkları şu şekilde ayarlanmıştır; 160 °C'de 5 dakika bekletme, 20 °C/dak ısıtma hızında 4 dk ısıtma, 240°C'de 5.5 dk bekletilmiştir. Enjektör ve dedektör sıcaklıkları sırasıyla, 190 °C ve 200 °C olarak ayarlanmıştır. He 5 ml/dak besleme hızında taşıyıcı gaz olarak kolona beslenmiştir.

4. BULGULAR

4.1. KATALİZÖR KARAKTERİZASYONU

4.1.1. BET Yüzey Analizi Sonuçları

Sentezlenen kompozit katalizörlerin BET yüzey analizi ölçümleri N_2 adsorpsiyon yöntemi kullanılan bir sorptometre cihazı ile yapılmış ve sonuçlar Tablo 4.1'de listelenmiştir. Yüzey alanları 5-53 m^2/g aralığında değişmektedir. Yüzey alanları kıyaslandığında tez kapsamında sentezlenen model katalizörler genellikle düşük yüzey alanına sahiptir. Bunun temel nedeni indirgenmiş formda olan metalik nano partiküllerin zeolit gözeneklerine giremeyip yüzeyde kalması ve yığın yapılar oluşturmasından kaynaklanıyor olabilir.

Tablo 4.1: Katalizörlerin yüzey alanlarının aktivite üzerine etkisi.

Katalizör	BET Yüzey Alanı (m^2/g)	BALD Dönüşümü (%)	BAL Seçimliliği (%)
2 Pd/C	53	96	54
2 Pd/HCLT	14	98	45
2 Pd/ɣ-Al_2O_3	5	13	28
2 Pd/α-Al_2O_3	11	45	99
2 Pd/APDEMSCLT	10	100	82
2 Pd/APTESCLT	10	100	89
2 Pd/APTMSCLT	10	100	100
2 Pt/APTMSCLT	9	35	56
2 Rh/APTMSCLT	9	13	19
PdPt/APTMSCLT	10	97	88
PdRh/APTMSCLT	8	78	99

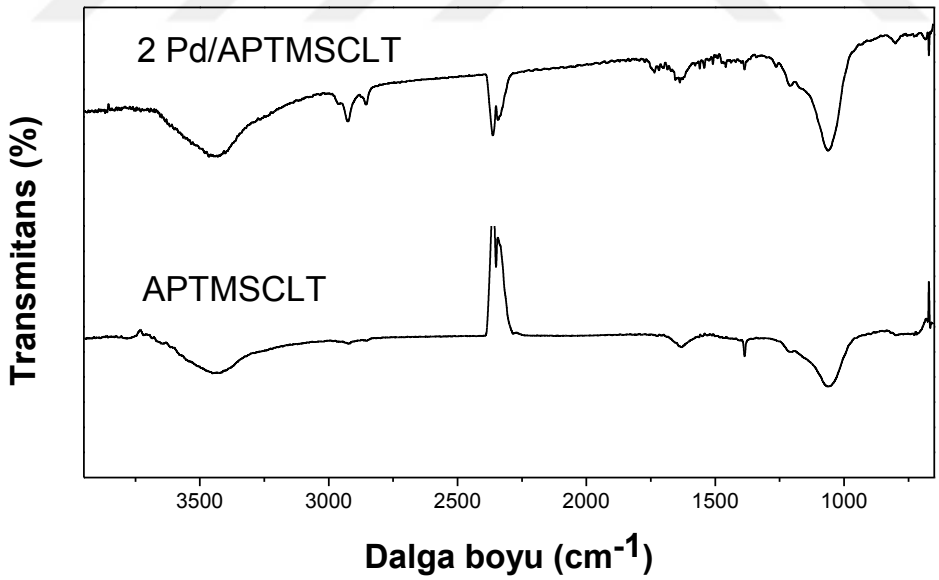
Heterojen katalitik sistemlerde katalizör yüzey alanı hız kısıtlayıcı basamak yüzey alanı olduğu durumlarda önemlidir. Ancak hidrojenasyon reaksiyonu gibi kompleks mekanizmaların olduğu sistemlerde aktivitenin açıklanmasında tek başına yetersiz kalabilmektedir.

Tablo 4.1 incelendiğinde katalizör yüzey alanları amin fonksiyonel katalizörler üzerine metalik partiküllerin immobilizasyonu sonucu birbirine yakın değerler gözlemlenmektedir. Sonuçlar karşılaştırıldığında 2Pd/C katalizörün en yüksek yüzey alanına sahip olması (53 m^2/g) Pd nanopartiküllerinin aktif karbon yüzeyine daha homojen bir dağılım sergilediğinin ve ortalama partikül boyutunun düşük olduğunun göstergesidir. 2 Pd/APTMSCLT katalizörü sistemde en

aktif katalizör olmasına karşın yüzey alanı (10 m^2/g) diğer sentezlenen amin foksiyonel katalizörlerden çok farklı değildir ve 2 Pd/C katalizörüne göre düşüktür. Katalizörlerin aktivitelerinin belirlenmesinde morfolojik açıdan yaklaşımlarda yüzey alanının büyüklüğünün yanında yüzey üzerindeki aktif merkez yoğunluğuda önem arz etmektedir. Bu açıdan en yüksek dönüşüm değerlerini veren 2 Pd/APTMSCLT katalizörü için yüzeyde aktif merkezlerin çokluğundan söz edilebilir.

4.1.2. Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR) Analiz Sonuçları

Amin ile yüzeyi fonksiyonel hale gertirilmiş en etkili destek malzemesi APTMSCLT ve katalitik aktivitesi en etkin 2 Pd/APTMSCLT katalizörler KBr ile pelletler haline getirilip 4000-650 cm^{-1} dalga boyları aralığında incelenmiş ve yüzeylerinde meydana gelen bağlar incelenmiş ve Şekil 4.1'de gösterilmiştir



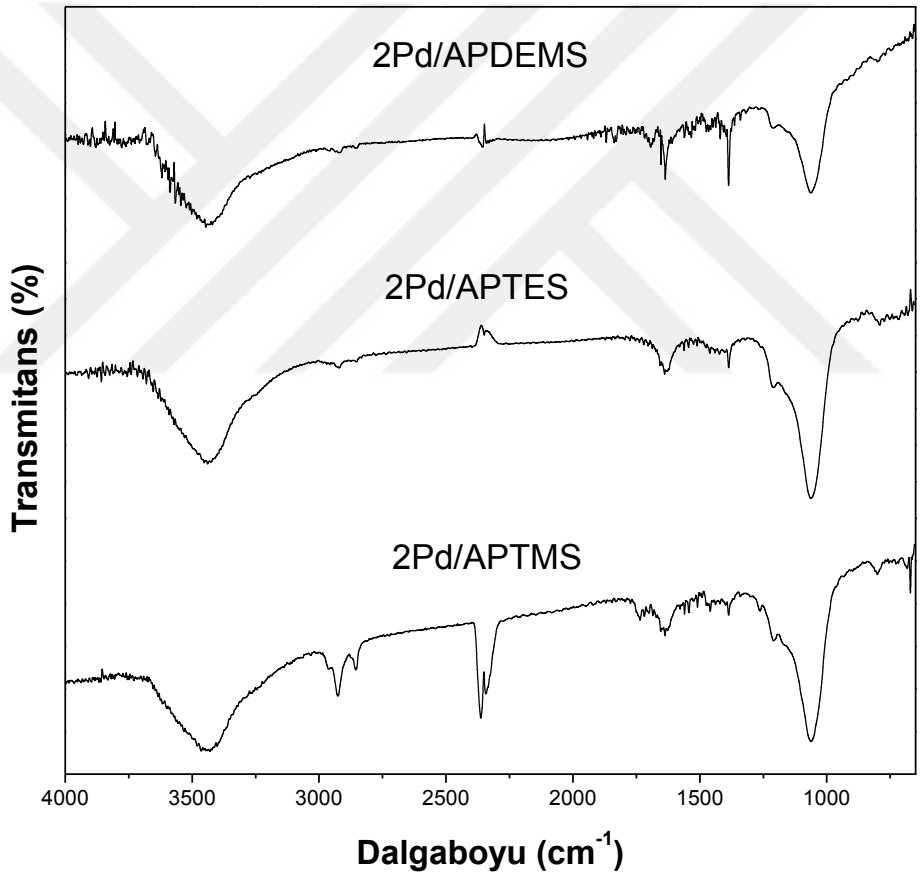
Şekil

Şekil 4.1: Pd immobilizasyonu sonrası APTMSCLT destek FTIR değişimi.

Yukarıdaki spektrumdan Pd^0 metal yüklemesi öncesi ve Pd^0 metal immobilizasyonu sonrası bakıldığında 3484 cm^{-1} dalga boyunda N—H bağıda tekabül eden asimetrik titreşim metal yüklemesi sonrası değişime uğramıştır. 2Pd/APTMSCLT örneğinin FTIR spektrumu

incelendiğinde 3400-3600 cm^{-1} aralığındaki bandın genişleyerek intensitesinin bir miktar arttığı gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar incelendiğinde zeolit yüzeyinde Pd^0 nanopartiküllerinin amin grupları yoluyla bağlanma yaptığını söyleyebiliriz.

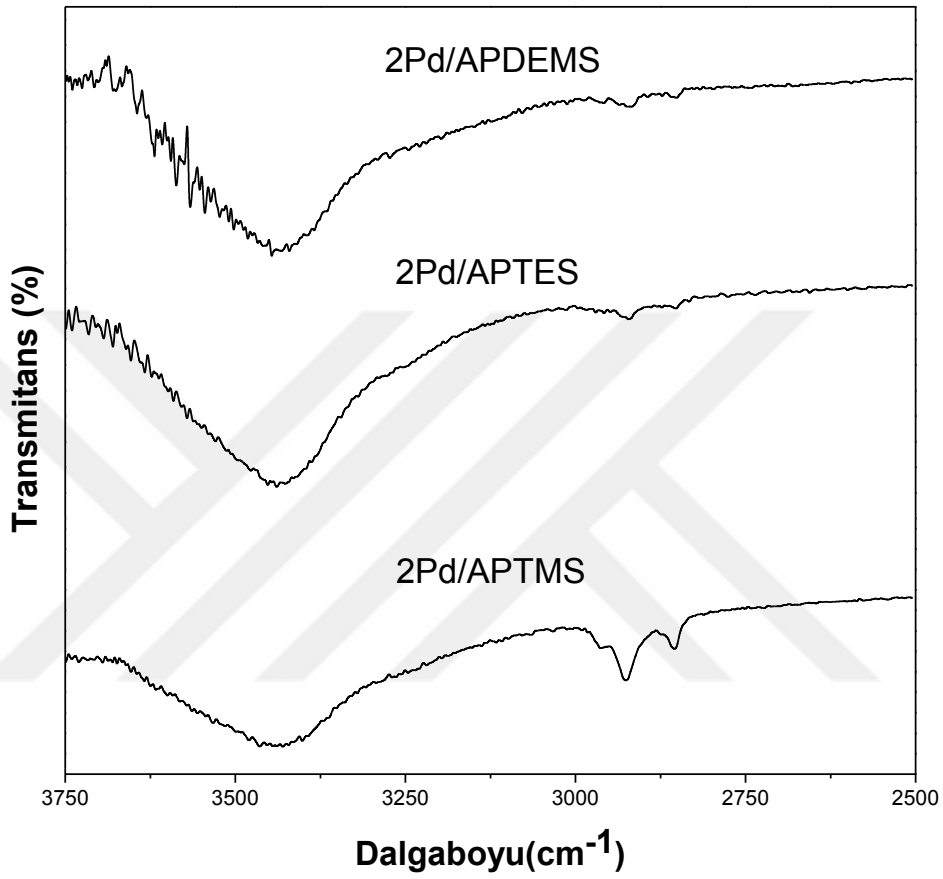
Şekil 4.2'de üç farklı amin grubuna ait Pd içerikli zeolitlerin 4000-650 cm^{-1} aralığında karakteristik FTIR spektrumları görülmektedir. Genel olarak üç farklı amin grubundaki katalizörler için benzer titreşimler elde edilmesi zeolitin yapısının farklı aminosilan bileşikleriyle gerçekleştirilen işlemler sonucunda aynı kaldığını göstermektedir.



Şekil 4.2: Farklı amin gruplarının bağlı olduğu Pd içerikli zeolitlerin FTIR spektrumu.

Zeolit mezoporlu yapılarındaki Si-O-Si bantları üç örneğin spektrumunda da görülmektedir. Bu bantlar Si-O-Si asimetrik geriliminden dolayı 1100 cm^{-1} de ve simetrik geriliminden dolayı 792 cm^{-1} de gözlemlenmektedir. Bütün amin fonksiyonel zeolitler için 1520-1370 cm^{-1} aralığında bazı küçük ve düşük şiddetli bantlar gözlemlenmektedir. Bu bantlar silanol yapılarındaki primer

amino gruplarının (NH_2) N-H gerilimine denk geldiği için zeolit üzerine aminosilan adsorpsiyonunun gerçekleştiğinin en önemli yapısal işareti olarak görülmektedir.

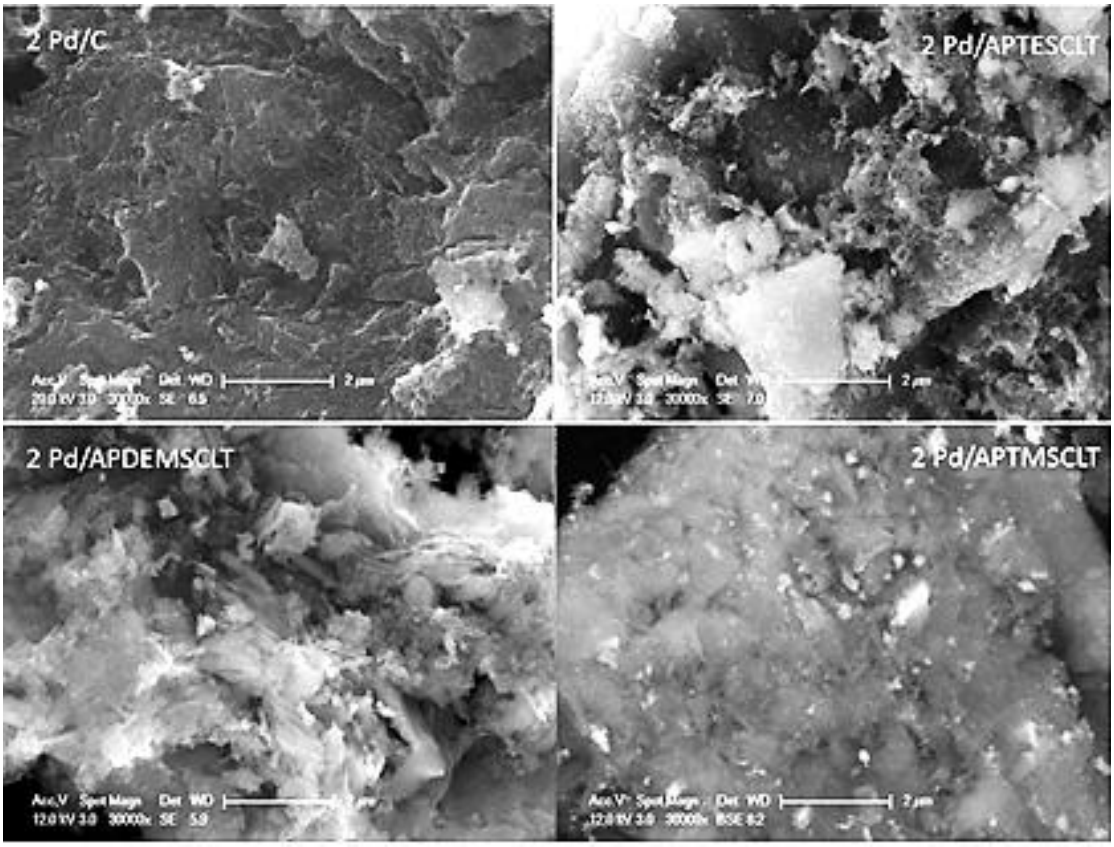


Şekil 4.3: Aminosilan gruplarının değişiminin Pd^0 fiziksel bağlanması üzerindeki etkisi.

2920 cm^{-1} ve 2850 cm^{-1} deki bantlar aminosilan yapısındaki asimetrik C-H ve simetrik C-CH_2 gerilimlerine denk gelmektedir. Bu bantların frekansları aminosilan ve zeolit arasındaki fiziksel bağlanmaya bağlı olarak azalmaktadır [132]. Farklı amin gruplarının FTIR spektrumları incelendiğinde bu C-H ve C-CH_2 gerilimlerinin en yoğun intensite gösterdiği 2Pd/APTMSCLT örneğinde en iyi tutunmanın gerçekleştiğini de söyleyebiliriz. Ayrıca amin fonksiyonel zeolitlerin FTIR spektrumları 3484 cm^{-1} merkezine yerleşmiş geniş asimetrik bir bant göstermektedir. Bu geniş rezonanslar amin gruplarının N-H gerilme titreşiminin ve zeolit yapısındaki silanol gruplarının O-H gerilme titreşiminin uyarmasından kaynaklanmaktadır. FTIR spektrumlarından tespit edilen Pd^0 ve APTMSCLT arasında gerçekleşen güçlü fiziksel bağlanma reaksiyon verilerinden elde edilen sonuçlar ile örtüşmektedir.

4.1.3. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) Analizi Sonuçları

Katalizörlerin nano boyutta morfolojik yapılarının SEM tekniği ile incelenmesi katalitik aktivite yorumlarında oldukça önemlidir. Katalitik aktiviteler karşılaştırıldığında tez katalizörlerinin tamamı referans katalizörlerin önüne geçmektedir. Şekil 4.4 incelendiğinde referans katalizörlerden 2 Pd/C SEM mikrografiğinde yüzeyde hetero formda mikro ve makro tabakalar dikkat çekmektedir.

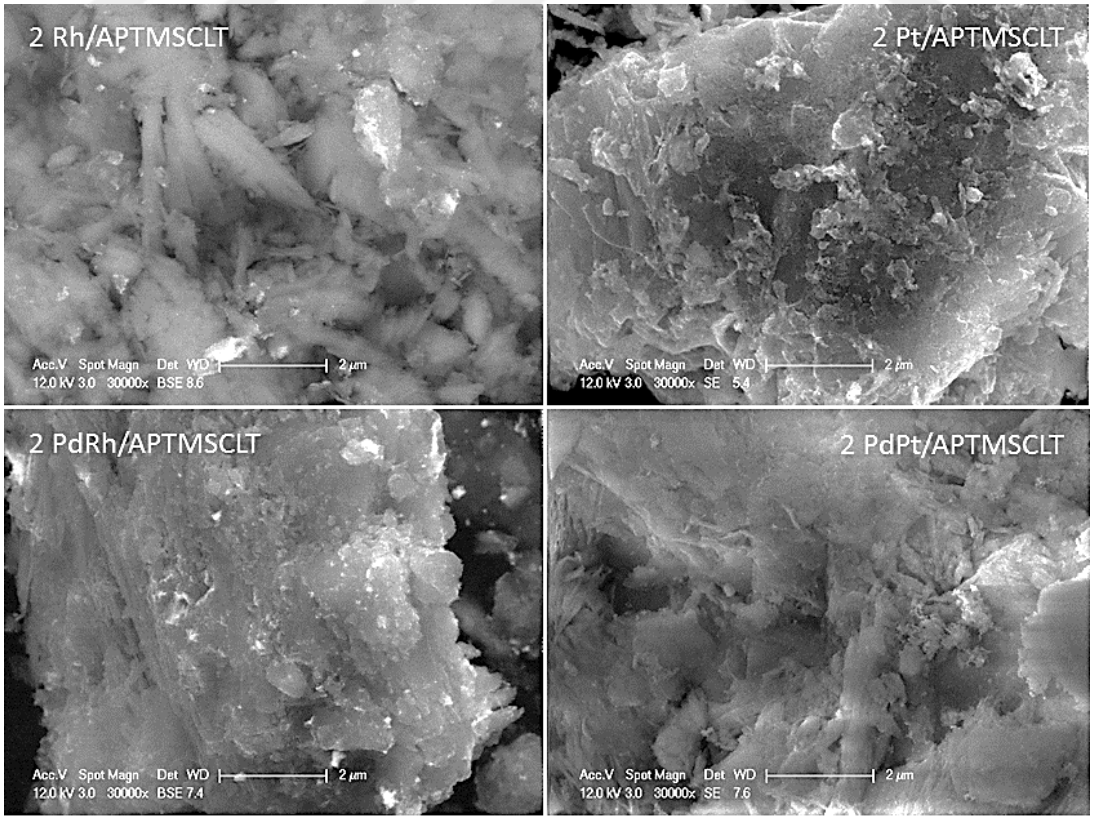


Şekil 4.4: Referans katalizör ve sentezlenen katalizörlere ait SEM fotoğrafları.

SEM analiz tekniğinde daha net bir görüntü yakalamak için analiz öncesi numune yüzeyi değerli metaller ile kaplanmaktadır. Ancak tez katalizörlerinin bileşiminden dolayı yüzey kaplaması olmadan analiz yapıldığı için görüntülerde çözünürlük düşmüştür. Buna karşın BSE (geri saçınımlı elektron) modunda çekim yapılmasının nedeni katalizör yüzeylerinin kaplanamamasından dolayıdır. Bu modda yapılan çekimlerin temel prensibi elektronların yörüngesinde değişime neden olan atomlar ile elektronlar arasındaki elastik çarpışmadan kaynaklanan elektronların geri yönde saçılmasıdır. Dedektöre ulaşan BSE sayısı bir Z sayısı ile orantısaldır. SEM resimlerinde daha büyük atomlardan oluşan elementlerde küçük atomlu

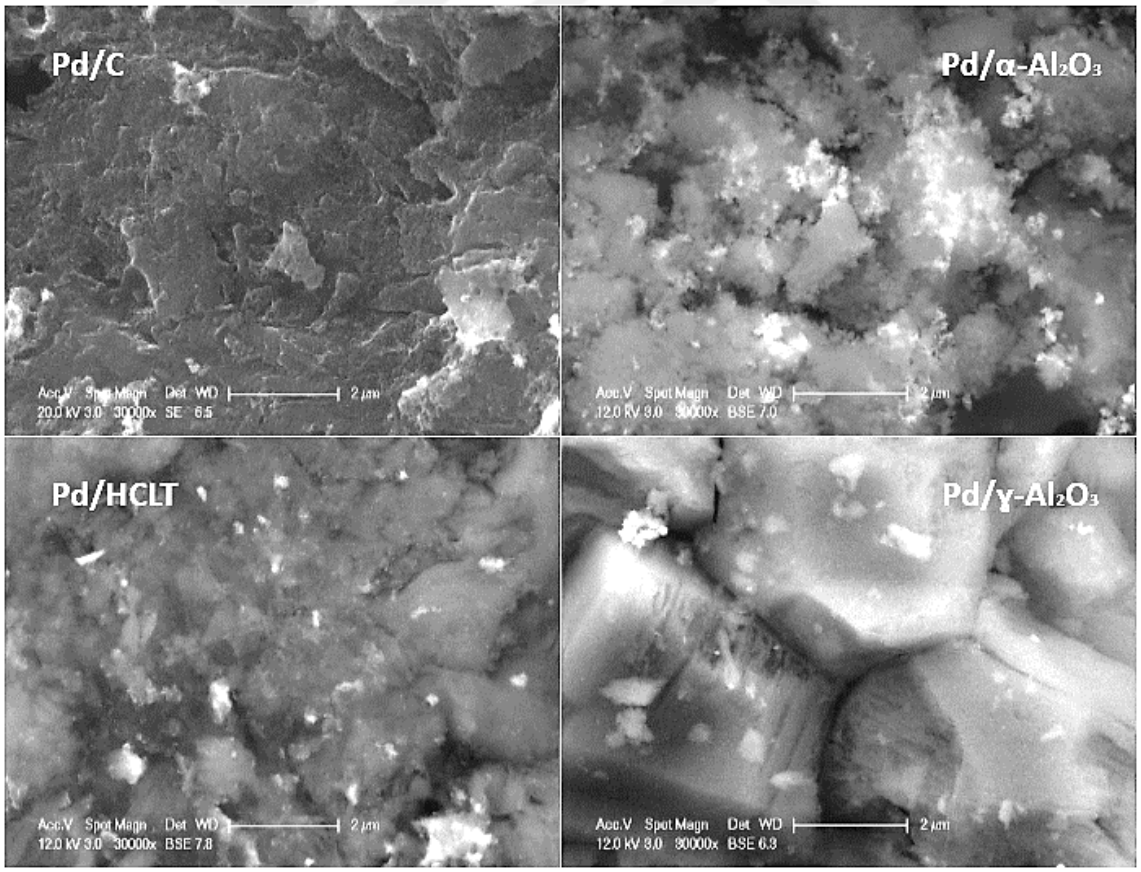
elementlerden daha fazla elektronu dedektörden geri saçtığı için daha parlak görünmektedir [133]. Dolayısıyla resimlerde kontrast oluşturan daha parlak partiküller metalik gruplara işaret etmektedir. Ayrıca BSE ile numunenin topografyası, kristal yapısı ve manyetik alanı hakkında da bilgi edinilebilir.

Aminosilan ile fonksiyonel haldeki katalizörler kıyaslandığında ise yapısal olarak ortaya çıkan büyük farklılıklar göze çarpmaktadır. Genel olarak aktivitelerin birbirine yakın olmasına karşın en aktif katalizör olan 2Pd/APTMSCLT yüzeyinin oldukça homojen metal dağılımı ve düzgün bir morfolojik karakteristikte olduğu görülmektedir. Ancak 2Pd/APDEMSCLT ve 2Pd/APTESCLT katalizörleri için homojenlik azalmakta ve aglomerasyona (çökelme) bağlı olarak gözenekli yapınında bozulduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca yüzeydeki Pd partiküllerinin dağılımları incelendiğinde 2Pd/APTMSCLT yüzeyinde oldukça homojen dispersiyon göze çarpmaktadır. Amin fonksiyonel katalizörler için aktivite farklılıklarının temel nedeni yüzeye tutunan Pd^0 metallerinin dağılımından kaynaklanmaktadır. 2Pd/APTMSCLT katalizörünün yüzeyinde Pd^0 metallerinin iyi dağılımının yanında katalitik açıdan aktif mikro ve makro gözeneklerde de tutunmalar olduğu savunulabilir.



Şekil 4.5: Farklı metal grupları ve ikili metal immobilizasyonu sonrası SEM fotoğrafları.

Şekil 4.5'de en iyi aktivite veren 2 Pd/APTMSCLT katalizörüne alternatif olabilecek ve hidrojenasyon reaksiyonlarında aktif Rh ve Pt metalleri ve PdRh, PdPt ikili metal grupları içeren katalizörlerin SEM fotoğrafları gözükmektedir. Sentezlenen katalizörlerin morfolojik özelliklerine bakıldığında Rh içerikli katalizörlerde çubuksu tabakalar halinde nanoyapılar gözlemlenmektedir. Burada Pd ile Rh metalinin iyi bir etkileşime girerek daha homojen bir dağılım sergilediği söylenebilir. Pt içerikli katalizörlerde nano boyutta ve küresel kabuk formda yığın yapılar gözlemlenmektedir. Tek başına Pt metal immobilizasyonu yüzeyde kısmen iyi bir dağılım göstermekte ve homojenlikten söz edilebilmekte iken Pd metali eklenmesi yüzeyde aglomerasyona (çökelme) neden olmakta ve yığın tabakalardan oluşan bir morfolojik yapı ortaya çıkmaktadır. Burada benzer başlangıç maddeleri kullanılan PdRh ikilisinde partikül dağılımında bir iyileşme söz konusu oluyor iken, PdPt ikilisinde asidik bir tuz ve bazik bir tuz kullanımı aglomerasyona neden olmaktadır. Netice itibariyle benzaldehit hidrojenasyonundaki aktiviteler karşılaştırıldığında SEM fotoğrafları ile örtüşür sonuçlar ortaya çıkmaktadır.



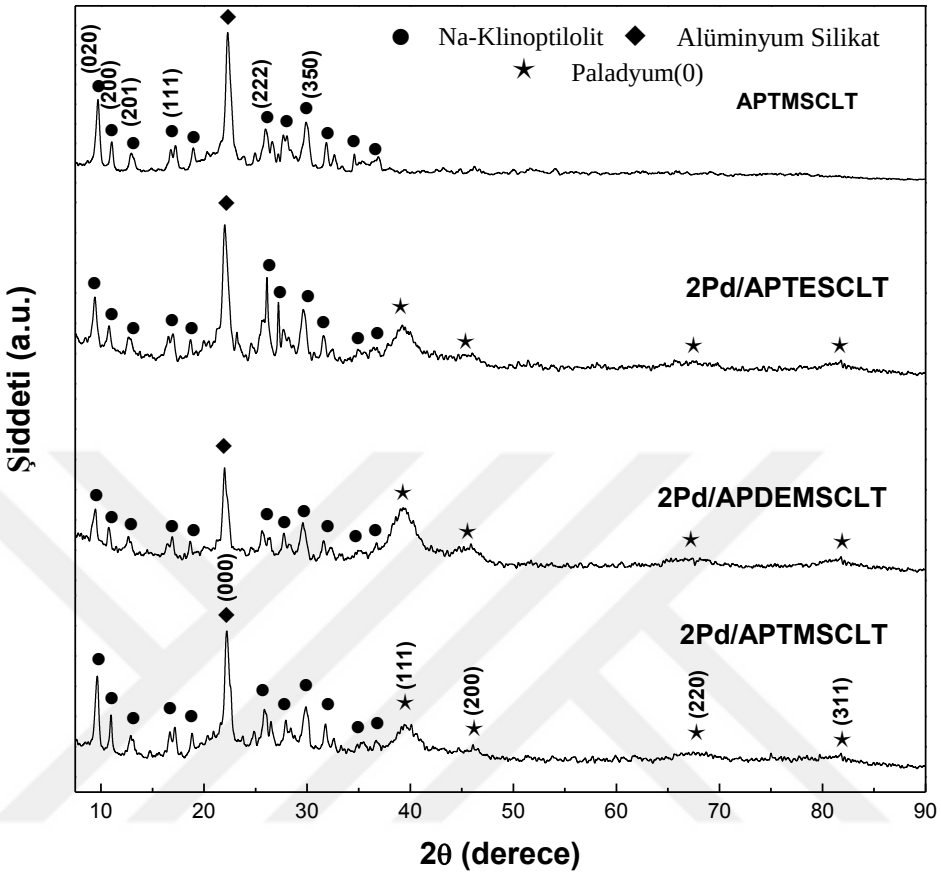
Şekil 4.6: Farklı destek maddeleri ile hazırlanan Pd^0 katalizörlerin SEM görüntüleri.

Benzaldehit hidrojenasyonunda katalizör etkinliğini kıyaslamak için farklı içeriklerde literatürde aktiviteleri kanıtlanmış 4 tipte destek maddesi taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 4.6'da görülmektedir. Bu doğrultuda mikrografikler incelendiğinde birbirinden farklı 4 tipteki destek maddesi ile hazırlanan katalizörler arasında en iyi dağılımı 2Pd/HCLT gösterirken 30000 oranda büyütmede gerek parçacık boyut gerekse Pd^0 dağılımı açısından 2Pd/ɣ-Al_2O_3 katalizör en kötü katalizör olmuştur. Bu sonuçla reaksiyonlardan elde edilen deneysel verilerde uyuşmaktadır.

4.1.4. X-Işını Kırınımı (XRD) ile Kristal Yapıların Tayini Sonuçları

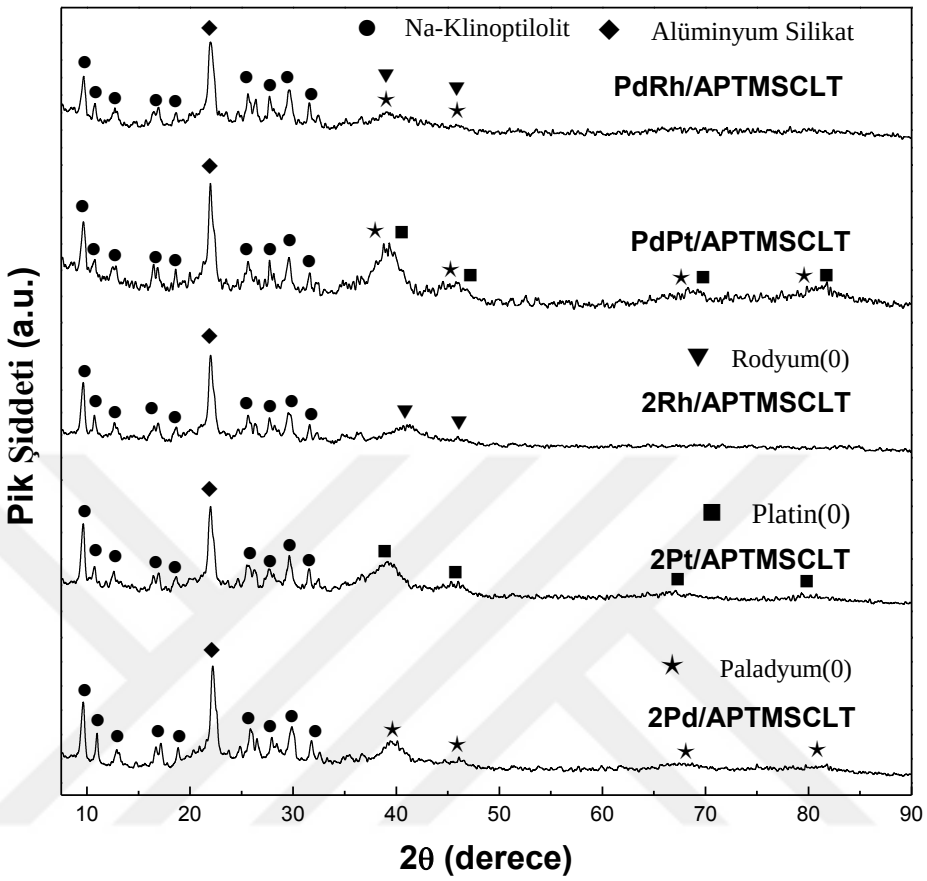
Yapılan literatür taramalarında saf zeolit nanopartiküllerin amin ile fonksiyonelleştirilmesi sonrasında kristal yapıda bir değişim olmadığı ve 2theta değerlerinin değişmediği ve pik şiddetlerinde bir miktar değişim olduğu Şekil 4.7'de görülmüştür. Bu doğrultuda üç farklı amin ile fonksiyonelleştirdiğimiz Na-klinoptilolit zeolitlerin 83-1260 JCPDS kart numarasındaki saf zeolit ile aynı kristal yapıda olduğu saptanmıştır. Buna göre XRD analizinden elde edilen difraksiyon piklerinden Na-klinoptilolitin %kristalinitesi yaklaşık %91 olarak hesaplanmıştır.

Pd nanopartikül için literatür taraması sonucu elde edilen JCPDS kart numarası 05-0681 olan metalik paladyum ile birebir uyuşma içerisindedir. Na-CLT üzerine bağlanan bu Pd nanopartikülleri yüzey merkezli kübik formda bir kristal yapıya sahiptir. Ayrıca, Pd ait olan piklerin belirgin bir şekilde difraktogram üzerinde gözlemlenmesi metalin destek üzerine iyi bir şekilde tutunduğunun kanıtıdır. Şekil 4.7'de farklı aminosilan grupları XRD difraktogramlarında pek ayrım gözlemlenmese de APDEMSCLT katalizör için pik intensitelerinde bir azalma olmuştur. APTMSCLT katalizörde ise diğer iki aminosilan grubuna göre nispeten daha şiddetli ve kristalin pikler dikkat çekmektedir.



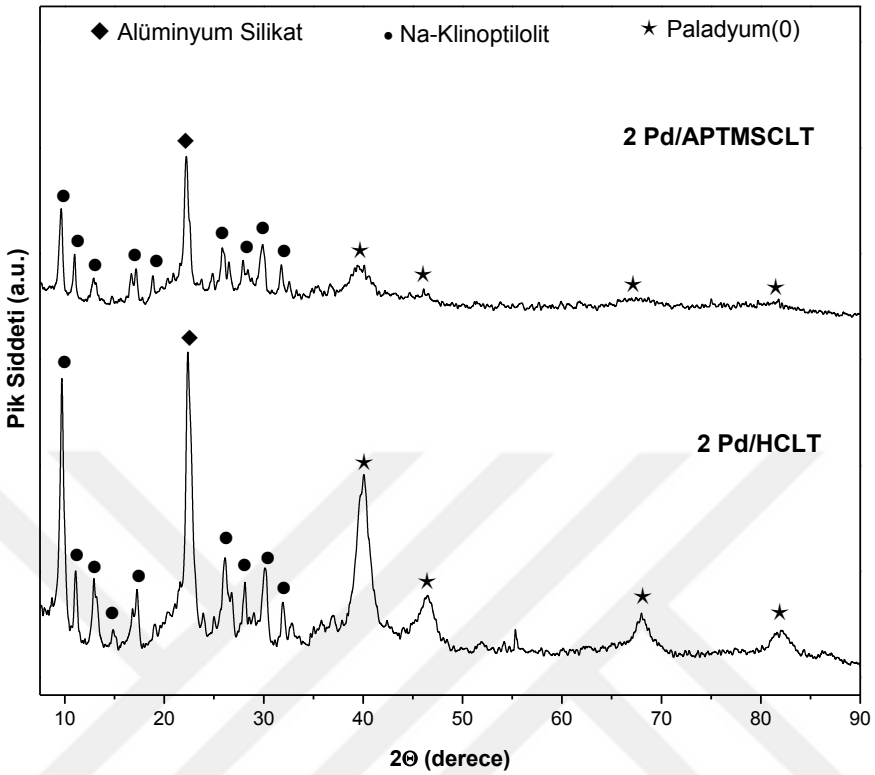
Şekil 4.7: Metal immobilizasyonu öncesi ve sonrası farklı amin gruplarına ait XRD difraktogramları.

Şekil 4.8'de APTMS ile fonksiyonelleştirilmiş CLT zeolitlerin farklı metaller ile katkılanması sonucu elde edilen XRD difraksiyon pikleri görülmektedir. Metalik halde elde edilen Pt, Rh ve ikili PdPt ve PdRh nanopartikülleri çeşitli simgeler ile belirtilmiştir. Buna göre literatür taraması sonucu tespit edilen Pt(0) 2θ(hkl)= 39.6(111), 47.4(200), 67.1(220) ve 81.2 (311) değerleri için denk gelen JPCDS kart numarası 04-0802 olan metalik Pt ile tam bir uyuşma göstermiştir. Bu referans için belirlenen kristal faz yine kübik formdadır. Rh(0) nanopartikülleri ise aynı hkl değerlerindeki JCPDS kart numarası 05-0685 olan yüzey merkezli kübik rodyum ile birebir eşleşmiştir. Bu kıyaslamalar ikili PdRh ve PdPt nanopartikülleri içinde dikkate alınmıştır. Sentezlenen ikili metal içeriğinin kristal boyutu düşürerek piklerin genişlemesine dolayısıyla CLT zeolit yüzeyinin daha amorf bir morfolojide olmasına sebep olmuştur.



Şekil 4.8: APTMSCLT destek üzerine farklı metal gruplarının immabilizasyonu sonrası XRD difraktogramları.

Zeolit şablonunun amin fonksiyonelleştirilmesi ve çeşitli metal grupları ile immobilizasyonu sonrasında, zeolitten kaynaklanan Bragg kırınması sonucu belirgin bir pik genişlemesi veya 100'lük pik pozisyonunda tespit edilebilir bir kayma gözlemlenmemiştir. Dolayısıyla zeolitin gözenekli yapısında bir değişim söz konusu değildir. Ancak XRD analizi kantitatif bir analiz yöntemi değildir, yani eğer zeolit yüzeyinin aminosilan grupları ile modifikasyonunda veya metaller ile immobilizasyonu sonucu bir amorflaşma gerçekleşmişse bunun yüzdesi tespit edilemeyecek kadar azdır. Elde edilen XRD verileri ile metal nanopartiküllerin zeolit gözeneklerine adsorplanamayıp, sadece zeolitin yüzeyine tutunmuş olduğu söylenebilir. Ayrıca difraksiyon çizgisinin genişlemesi sentezlenen kompozitlerin nanokristal doğasını doğrulamaktadır.



Şekil 4.9: HCLT ve APTMSCLT destek maddeleri ile hazırlanan katalizörlerin XRD kristal yapı karşılaştırması.

Saf klinoptilolitin iyon değişimi yöntemiyle hazırlanan HCLT ve aminosilan ile fonksiyonelleştirilen APTMSCLT üzerine Pd(0) immobilizasyonu sonucu elde edilen difraktogramlar Şekil 4.9'da görülmektedir. Her iki difraktogramda da Pd nanopartiküller daha önce belirlenmiş JCPDS kart numarası 05-0681 olan metalik paladyum karakteristiği göstermektedir. Burada dikkat çekici olan ise HCLT ve APTMSCLT yüzeyine tutunan Pd(0) nanopartiküllerinin pik şiddekleri arasındaki farktır. Pik şiddetlerindeki genellikle düşüşün temel nedeni modifikasyon işlemlerinde yüzeyde gerçekleşen kısmi aglomerasyonlardan kaynaklanıyor olabilir. Burada pik şiddetindeki düşüş saf klinoptilolit ile karşılaştırıldığında HCLT destek maddelesinin piklerdeki kırınım oranı aminosilan ile işlem gören klinoptilolitlere göre daha düşük oranda olduğu gözlemlenmiştir. Amin ile işlem zeolit yapısındaki nano kristal yapının yüzdesini düşürerek, daha amorf bir yapı ortaya çıkarmıştır.

Tablo 4.2: Farklı destek maddeleri ile hazırlanan katalizörlerin kristal boyut ve kristalinite değerleri

Katalizör	Kristal Boyut (nm)	%Kristalinite
2Pd/HCLT	14	95
2Pd/α-Al_2O_3	17	98
2Pd/ɣ-Al_2O_3	6	73
2Pd/C	6	68

Tablo 4.2'de çeşitli reaksiyonlarda aktiviteleri kanıtlanmış oksit formda, geniş yüzey alanlı aktif karbon formda ve gözenekli formda zeolit destek maddeleri kristal boyut ve % kristalinite değerleri karşılaştırılmıştır. Ticari formda kullanılan 2Pd/α-Al_2O_3 hesaplamalarda 17 nm ile en yüksek kristal boyutu gösterirken 6 nm kristal boyuta sahip 2Pd/C katalizörü en düşük kristal boyut ve %kristalinite değerlerini göstermiştir. HCLT destek maddesi Pd^0 metali immobilizasyonu sonrası yapısını korumuş ve aynı kristal boyutta kalmıştır.

Tablo 4.3: Sentezlenen katalizörlere ait kristal boyutlar ve kristalinite değerleri.

Katalizör	Kristal Boyut (nm)	%Kristalinite
2Pd/APTMSCLT	7	91
2Pd/APDEMSCLT	5	85
2Pd/APTESCLT	6	88
2Rh/APTMSCLT	8	90
2Pt/APTMSCLT	5	88
PdRh/APTMSCLT	C_{Pd}=4, C_{Rh}=5	81
PdPt/APTMSCLT	C_{Pd}=4, C_{Pt}=4	77

Tablo 4.3'te katalizörlerin kristal boyutları yüzeye tutunan metallere ait 100'lük saçınım pikleri üzerinden Debby-Scherrer denklemi (3.9) kullanılarak hesaplanmış ve sentezlenen katalizörler benzer kristal boyut aralıkları gösterilmiştir. Kristalinite XRD diyagramındaki yüksek intensiteli keskin ve düşük intensiteli amorf piklerin yüzdesine göre belirlenir. Destek malzeme üzerine indirgenmiş metal gruplarının immobilizasyonu genellikle kristal boyutta belirli miktarda azalmaya neden olmuştur. Asidik formda HCLT destek ile amin fonksiyonel destek

maddeleri arasındaki temek fark ise kristal boyutlarda meydana gelen farktır. Böylelikle HCLT zeolit Pd^0 metalinden elde edilen XRD difraksiyon piklerine bakarak aminosilan grupları ilavesinin kristal boyutu düşürdüğü ve daha kristalin yapıların oluşumunu sağladığı savunulabilir . Burada kristal boyutların amin grupları ile yüzeyi fonksiyonel hale getirilen zeolit destekli katalizörlerde benzer olması dikkat çekicidir. Kristalinite (%) ve kristal boyut sonuçlarına göre amin ile fonksiyonelleştirilmiş destek klinoptilolit katalizörlerin asidik formdan daha kristalin bir yapıda olduğu sonucuna varabiliriz. Bütün bunlar göz önüne alındığında SEM analizi ile XRD karakterizasyonları uyuşmaktadır.

4.1.5. Yüzey Asitlik Değerlerinin Katalitik Aktivite Üzerine Etkisi

TG analiz cihazında yapılan n-bütilamin (NBA) adsorpsiyonu-desorpsiyonu termogramından diferansiyel veriler kullanılarak hesaplanan toplam NBA konsantrasyonları (δ_{NBA}) Tablo 4.3'te verilmiştir. Karşılaştırma açısından aktiviteleri yüksek çıkan farklı destek maddeleri ile hazırlanan katalizörler test edilmiştir. Her katalizör için adsorpsiyonun derecesine bağlı olarak belirli sıcaklıklar arasında 3 temel pik elde edilmiştir.

Tablo 4.4: DTG-T verilerinden elde edilen toplam yüzey asitlik değerleri

Katalizör Adı	Zayıf Asit Siteler		Orta-Kuvvetli Asit Siteler		Toplam
	ΔT°C	δ_{NBA}, mmol/g_{Kat}	ΔT°C	δ_{NBA}, mmol/g_{Kat}	δ_{Top}, mmol/g_{Kat}
2Pd/APTMSCLT	31-306	1,761	306-906	6,468	8,229
2Pd/APTESCLT	56-313	1,614	313-905	3,698	5,312
2Pd/APDEMSCLT	44-281	2,245	313-877	2,924	5,169
2Pd/HCLT	66-178	0,632	178-836	1,802	2,434

Aminosilan grubu zeolit katalizörlerde genellikle benzer aralıklarda ve karakterde zayıf, orta ve kuvvetli asit sitelerin yoğunluğu dikkat çekmektedir. 2Pd/APTMSCLT katalizöründe 306-906 °C aralığında orta-kuvvetli asitlik değeri 6,468 mmol/g_{kat} ile diğer aminosilan grupları, APTESCLT ve APDEMCLT, katalizörlere göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca 2Pd/APTMSCLT toplam yüzey asitlik değeri olan 8,229 mmol/g_{kat} 2Pd/HCLT ile elde edilen

NBA desorpsiyon değerlerine (δ_{NBA}) göre oldukça yüksektir. Burada normalde asidik karakterde olan HCLT aminosilan yüklü zeolitlere göre daha düşük δ_{NBA} değeri vermesi dikkat çekicidir. Muhtemelen aminosilan fonksiyonelleştirme yönteminde kullanılan indirgeyici ajanın varlığı, zeolit yüzeyinde H^+ katyonu yüklü çok sayıda aktif merkez oluşumunu tetiklemekte, bu da asitlik sonuçlarını iyileştirmektedir.

Hem Lewis hemde Brønsted asit siteleri zeolitlerde oluşmaktadır. Metal oksit destek maddelerinin aksine zeolitlerin moleküler elek yapısı asit sitelerin çoğunun yüzeyde değil mikrogözeneklerin içinde olmasını sağlamaktadır [135]. Bu yüzden asit siteler moleküler elek yapısının tamamlayıcı bir parçasıdır. Disosiyatif adsorpsiyon ile üretilen hidroksil grupların (Brønsted asit siteleri) konsantrasyonu hazırlama koşulları ve termal işlemler ile doğrudan ilişkilidir. Zeolit toplam asit sitelerin konsantrasyonu arttıkça reaksiyona girecek madde o kadar çok adsorplanabilecek ve bu asit siteler ile reaktan arasında hidrojen transferi o kadar kolay gerçekleşecektir. Dolayısıyla ılımlı hazırlama koşulları altında zeolitin temel kafes ve gözenekli yapısını değiştirmeyecek yöntemlerin seçimi önemlidir.

Genel olarak aminosilan grupları ile hazırlanan katalizörler yüksek NBA desorpsiyon değerleri diğer destek gruplarından yüksek olarak görülmüştür. Bunda temel etken zeolit gözeneklerinin varlığı ve temel asidik özelliklerinin aminosilan yönteminde korunduğu ve benzaldehit hidrojenasyonunun o kadar hızlı gerçekleştiği görülmektedir. İyon değişimi yöntemi ile hazırlanan HCLT destek maddesi daha yüksek sıcaklıklarda hazırlandığı için; zeolit kafes yapısının kısmi çözülmesi sonucu Lewis asit sitelerinin oluşumunu arttırmakta buda seçiciliği düşürmektedir. Dolayısıyla NBA-TG yöntemi ile hesaplanan toplam asitlik değerleri sıralaması 2Pd/APTMSCLT > 2 Pd/APDEMSCLT > 2Pd/APTESCLT > 2Pd/HCLT şeklinde olmuştur. Bu sonuçlar benzaldehit hidrojenasyon reaksiyonu aktivite sonuçları ile birebir uyuşmaktadır.

4.2. BENZALDEHİT HİDROJENASYONU KATALİTİK AKTİVİTE SONUÇLARI

Saf haldeki zeolitin aminosilan grupları ile fonksiyonelleştirilmesi ardından metal gruplarının immobilizasyonu ile hazırlanan nano kompozit katalizörler benzaldehitin hidrojenasyonu reaksiyonunda kullanılmıştır. Reaksiyon ortamının tasarım parametrelerinin yanında reaksiyon hızına etki eden her türlü etkenlerin içerildiği bir fraksiyonel-faktöriyel (Plackett-Burman) deney tasarımı yapılmıştır. Bu anlamda sıcaklık, ışık türü, gaz akış hızı/bileşimi, katalizör türü ve miktarı gibi birçok parametre ayrı ayrı incelenmiştir.

Tablo 4.5: Reaksiyon parametrelerine ait fraksiyonel-faktöriyel deney tasarımı.

	Model	C_0, mol/L	CH_2, mol/L	$C_{AMİN}$, mol/L	M_{Kat}, mg	Karıştırma hızı, rpm	H_2 akış hızı, L/dk	T, °C	pH
1	−−−−−−−−	-1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1
2	−−−++++−	-1	-1	-1	1	1	1	1	-1
3	−−+−++−+	-1	-1	1	-1	1	1	-1	1
4	−−++−−++	-1	1	1	1	-1	-1	1	1
5	−+−−+−++	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1
6	−+−+−+−+	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1
7	−++−−++−	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1
8	−++++−−−	-1	1	1	1	1	-1	-1	-1
9	+−−−−+++	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1
10	+−−++−−+	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
11	+−+−+−+−	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
12	+−++−+−−	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1
13	++−−++−−	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
14	++−+−−+−	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1
15	+++−−−−+	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1
16	++++++++	1	1	1	1	1	1	1	1

Tablo 4.4'te ise belirlenen deney değişkenlerinin minimum ve maksimum çalışma aralıklarında tez kapsamında incelenen aromatik aldehitlerden benzaldehidin hidrojenasyınunda tam ve kısa sürede seçimli şekilde benzilalkole indirgenmesi incelenecektir.

Tablo 4.6: Fraksiyonel Faktöryel ve Plackett-Burman deney tasarımında değişkenlere ait hedeflenen Minimum ve Maksimum Değerler.

Model	C_0, ppm	CH_2, mol/L	$C_{AMİN}$, mol/L	M_{Kat}, mg	Karıştırma hızı, rpm	H_2 akış hızı, L/dk	T, °C	pH
-1(min)/1(maks)	1250-10000	0,05-0,20	0,5-2,0	25-75	100-500	50-200	25-65	5-11

Belirlenen bu parametreler ve çalışma aralıklarında denemeler yapılmış ve benzaldehitten benzialkol elde edeceğimiz reaksiyon düzeneğinde optimum çalışma koşullarında tam seçimlilik ve dönüşüm hedeflenmiştir.

Benzaldehit dönüşümü tüketilen reaktanın molar (ppm) yüzdesi baz alınarak aşağıdaki gibi hesaplanmıştır;

$$Dönüşüm(\%ppm) = \frac{(BALD)_{giren} - (BALD)_{çıkan}}{(BALD)_{giren}} * 100 \quad (4.1)$$

İstenilen ürüne olan seçimlilik ürünlerin molar (ppm) miktarının tüketilen reaktanların molar miktarlarına oranı olarak tanımlanmaktadır. Benzer şekilde bu konuda verim hesabı da istenilen ürünlerin molar miktarının reaktanlara olan oranı olarak tanımlanmaktadır. Hesaplamalar aşapıdaki gibi yapılmıştır;

$$İstenilen\ ürün\ seçimliliği\ (\%ppm) = \frac{(ÜRÜN)_{çıkan}}{(BALD)_{giren} - (BALD)_{çıkan}} * 100 \quad (4.2)$$

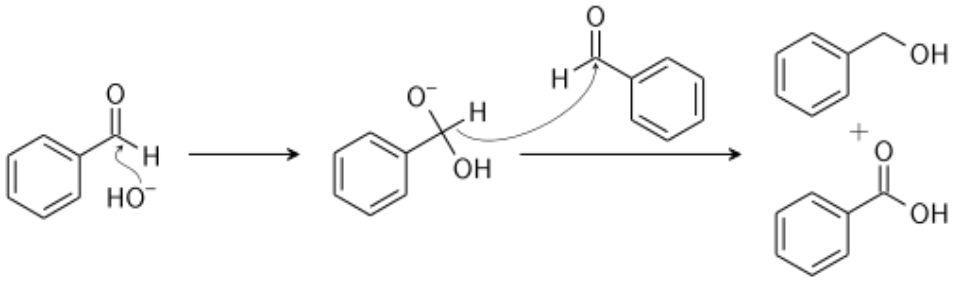
$$İstenilen\ ürün\ verimi\ (\%ppm) = \frac{(ÜRÜN)_{çıkan}}{(BALD)_{giren}} * 100 \quad (4.3)$$

İstenilen ürün seçimliliği, verimi ve dönüşüm arasındaki ilişki aşağıdaki gibi ifade edilebilir;

$$Verim = Dönüşüm * Seçimlilik \quad (4.4)$$

Hesaplamalara bakıldığında reaksiyon başlangıcında kullanılan reaktan miktarı (C_0) reaksiyon boyunca ve reaksiyon sonrasında %5 lik bir farklılıkla denge kurulabilir. Kütle dengesinde ortaya çıkan bu farklılık oldukça küçük miktarda oluşan ürünlerin varlığından kaynaklanıyor olabilir.

Benzaldehit hidrojenasyon reaksiyonları için çeşitli indirgenme mekanizmalarından bahsedilmiştir. Reaksiyon sonucu yapılan analiz sonuçları incelendiğinde tek aşamada istenilen ürüne tam ve kısa sürede dönüşüm sağlanmaktadır. Tez kapsamında gerçekleşen bu reaksiyon için uygun mekanizma Cannizzaro mekanizması üzerinden yürümektedir [114];



Şekil 4.10: Benzaldehidin Cannizzaro mekanizması üzerinden benzilalkole dönüşümü.

Bu şekilde gerçekleşen benzaldehit hidrojenasyon reaksiyonu için türetilen hız ifadeside ikinci bölümde bahsedilmiş ve bu mekanizma üzerinden yapılan optimizasyon çalışmaları alt başlıklar halinde incelenmiştir.

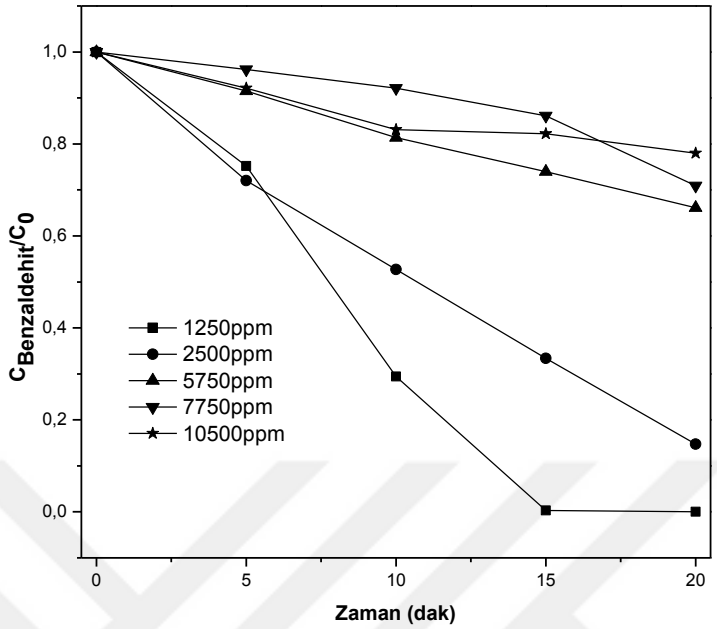
4.2.1. Farklı Başlangıç Konsantrasyonlarının Benzaldehit Hidrojenasyonu Üzerindeki Etkisi

Heterojen katalitik sistemlerde reaktan maddeler katalizlenmeden önce difüzyon ve adsorpsiyon aşamalarından geçtiği için reaktan miktarları önem arz etmektedir. Başlangıç konsantrasyonun etkilerini incelemek için referans değerler olarak 0,5 ml benzaldehide karşı 50 mg katalizör kullanılmıştır [113]. Reaksiyon sisteminde benzaldehit başlangıç konsantrasyonları ($C_{Benzaldehit}/g_{cat}$) 50 mg katalizör yüklemesinde kullanılarak kıyaslanmış ve reaksiyon sonuçları Şekil 4.11'de gösterilmiştir.

Benzaldehit hidrojenasyon reaksiyonu göz önünde bulundurulduğunda indirgenmiş hız ifadesi;

$$-r_{BALD} = k.C_{BALD}^{x}.C_{H_2}^{y} \tag{4.5}$$

şeklinde basitçe ifade edilebilir. Şekil 4.11'den görüldüğü üzere 1250-10500 ppm aralığında değiştirilen benzaldehit başlangıç konsantrasyonu dönüşüm ve seçimlilik dolayısıyla hız ifadesine etkide bulunmuştur. Başlangıç konsantrasyonu arttıkça reaksiyonun yavaşlama eğiliminde olduğu açıkça görülmektedir. Dolayısıyla, benzaldehit konsantrasyonuna bağlı kinetik hız ifadesinde sıfırıncı mertebeden değildir, çoğu sıvı faz hidrojenasyon reaksiyonu içinde aynı durum söz konusudur [113, 134].



Şekil 4.11: Farklı başlangıç konsantrasyonlarında benzaldehit hidrojenasyonu.

Bazı basit reaksiyon kinetikleri analitik çözümlere ve hız verilerinden kinetik parametreleri hesaplamak için lineerize edilmiş grafiksel analizlere oldukça elverişlidir. Katı-sıvı veya sıvı-gaz fazı gibi daha kompleks sistemler lineer olmayan parametrelerin varsayım veya regresyon metotları içeren diferansiyel ve cebirsel eşitlik sistemlerinde sayısal çözümlerini gerektirir. Hidrojenasyon reaksiyonu sıvı-gaz bir hetero reaksiyon olmasına karşın bir alt başlıktada göreceğimiz üzere reaksiyon hızı H_2 gazı miktarının değişmesinden bağımsız olarak ilerlemektedir. Reaksiyon hız ifademiz sadece benzaldehit konsantrasyonu $\boldsymbol{C_{BALD}}$ bağlı olarak değişmekte yani birinci mertebe bir kinetik göstermektedir.

Birinci mertebe reaksiyonlar için, hız sabiti $\boldsymbol{k}$ Şekil 4.11'de gösterildiği gibi, zamana karşı çizilen Eşitlik 4.7'nin sol tarafının eğiminden direkt olarak hesaplanabilir;

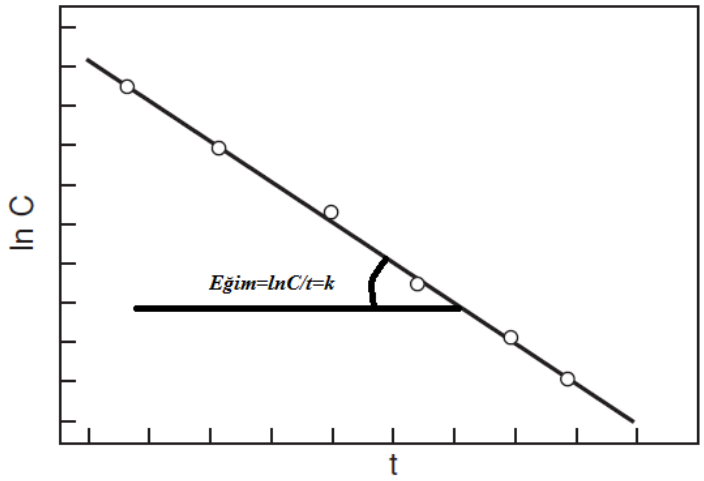
$$-r_{BALD} = r_{BAL} = dC_{BALD}/dt = k.C_{BALD}^{x}.C_{H_2}^{y}, \qquad C_{H_2}^{y} = 1, x = 1 \tag{4.6}$$

$$-r_{BALD} = dC_{BALD}/dt = k.C_{BALD} \tag{4.7}$$

$$dC_{BALD}/C_{BALD} = -k.dt \tag{4.8}$$

$$\int_{C_{BALD_0}}^{C_{BALD}} dC_{BALD}/C_{BALD} = -k.\int_0^t dt \quad (4.9)$$

$$ln\frac{C_{BALD}}{C_{BALD_0}} = -k.t \ , \ \frac{C_{BALD}}{C_{BALD_0}} = C \quad (4.10)$$



Şekil 4.12: İntegral verilerden birinci mertebe reaksiyon hız sabitinin belirlenmesi.

Yukarıda denklem ve grafiksel olarak tanımlaması yapılan metot ile farklı konsantrasyonlarda hesaplanan reaksiyon hız sabitleri ve gram katalizör başına benzilalkol oluşum hızları r_{BAL}, Tablo 4.5'de gösterilmiştir. Ayrıca benzilalkol seçimlilik ve verim değerleride tabloda gösterilerek kıyaslama yapılırken daha sağlıklı sonuçlar amaçlanmıştır.

Tablo 4.7: Başlangıç konsantrasyonu (C_{BALD0}) değişiminin reaksiyon kinetiği üzerindeki etkisi.

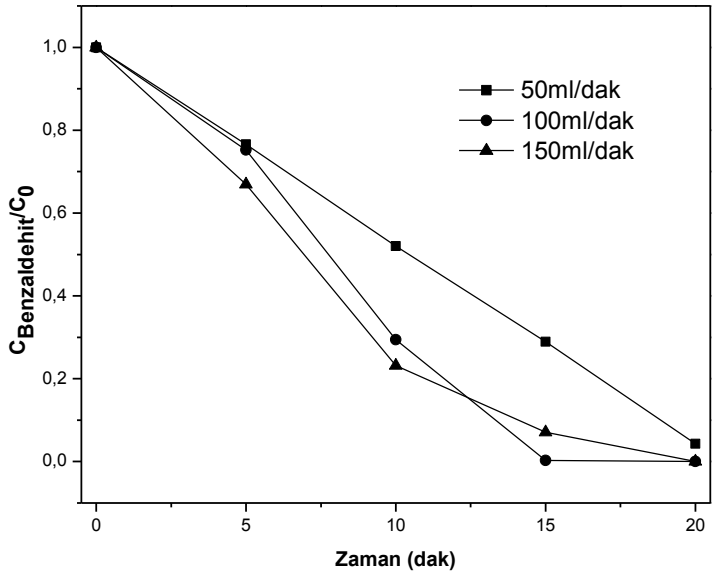
Başlangıç Konsantrasyonu (ppm)	***% S_{BAL}****	***%Verim***	***Hız Sabiti, k (dak^{-1})***	***Reaksiyon hızı, r_{BAL}*10^{-2} (mol/g_{cat}.dak)***
1250	100	100	0,1420	3,344
2500	99	77	0,0120	0,565
5000	99	34	0,0051	0,481
7750	99	28	0,0035	0,411
10500	99	28	0,0019	0,375

S_{BAL}*: *Benzilalkol seçimliliği*

Yukarıda görüldüğü üzere gram katalizör başına elde edilen hız sabiti ve reaksiyon hız değerleri konsantrasyonun artması ile azalmaktadır. Deney tasarımı yaparken dikkate alınan bu hususta optimum koşulların belirlenmesi için 5 farklı konsantrasyonda veriler toplanmış ve en iyi katalizör ile bu koşullarda denemeler yapılmıştır. Neticede 1250 ppm başlangıç benzaldehit konsantrasyonunda 50 mg 2Pd/APTMSCLT katalizörü ile en kısa sürede ve yüksek verimde reaksiyon gerçekleştirilmiştir.

4.2.2. H_2 Konsantrasyon Değişiminin Benzaldehit Hidrojenasyonu Üzerindeki Etkisi

Reaksiyon verilerinden daha önceden öngörülen Cannizzaro mekanizmasına göre; benzeldehitin hidrojenasyon reaksiyonu ile indirgenmesi işleminde reaktan olarak benzaldehit yanında moleküler hidrojende kullanılmaktadır [52]. Tersinir reaksiyonlar olan hidrojenasyon reaksiyonlarında, moleküler hidrojen yanında kullanılan substrat olan alkolün fazla kullanılması durumuna göre tepkime yönünü değişmektedir. Bu nedenle benzaldehit indirgenmesinde ortamda hidrojen fazlası ile reaksiyonun istenilen yönde olması sağlanmıştır [60]. Ayrıca Cannizzaro mekanizmasında, moleküler hidrojen fazlası dehidroliz adımını kısıtlayarak tersinmez şekilde bir reaksiyon ile benzaldehidin doğrudan hidrojenasyonunu kolaylaştırmaktadır [52]. Şekil 4.13 de H_2 gazı besleme hızları değişiminin benzaldehit dönüşümü üzerindeki etkisi görülmektedir.



Şekil 4.13: Farklı H_2 akış hızlarında benzaldehit hidrojenasyonu.

Reaksiyon sonuçları incelendiğinde ortamda beslenen moleküler H_2 hızı değişimi dönüşüm üzerinde etkili olmadığı açıktır. Reaksiyon ortamında sürekli olarak hidrojenin fazlası bulunduğu ve akış hızının reaksiyon üzerinde etkisi olmadığı anlaşıldıktan sonra, eşitlik 4.11 de ifade edilen reaksiyon hız ifadesi;

$$-r_{BALD} = k.C_{BALD}^{x}.C_{H_2}^{y} \;\; ve \; C_{H_2} \gg C_{BALD} \;\; \text{için,y=0} \tag{4.11}$$

$$-r_{BALD} = k.C_{BALD}^{X} \tag{4.12}$$

şeklinde indirgenebilir.

İndirgenmiş reaksiyon hızı ifadesinde deneysel verilerin lineerize edilmesi ile elde edilen hız sabitlerinin yerine konması ile hesaplanan reaksiyon hızları Tablo 4.6 da listelenmiştir. Deneysel olarak hidrojen gazı besleme hızının benzaldehit dönüşümü üzerindeki etkisi olmadığı, yine bu veriler üzerinden belli kabuller yapılarak hesaplanan reaksiyon hızı feğerleriyle de doğrulanmıştır. Reaksiyon hızları arasında çok az oynamalar olsa da bu ihmal edilebilir bir aralıkta değerlendirilmiştir.

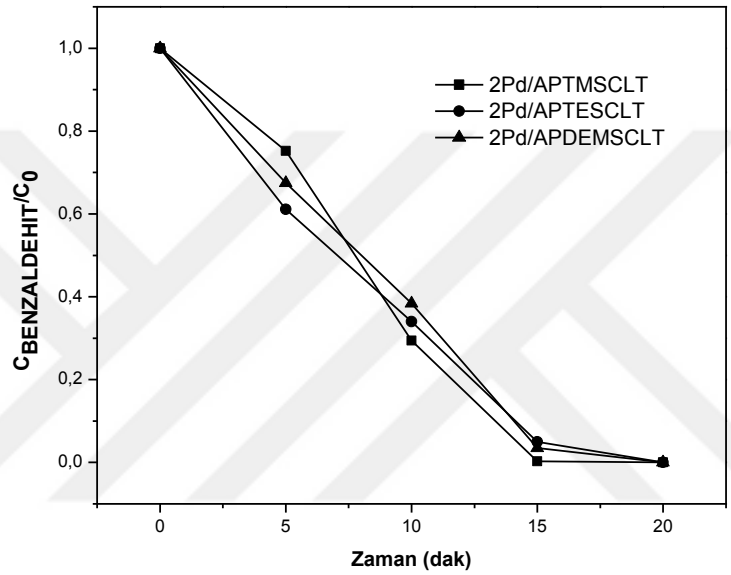
Tablo 4.8: Hidrojen akış hızının reaksiyon kinetiği üzerindeki etkisi.

H_2 akış hızı (ml/dak)	***% S_{BAL}***	***%Verim***	***Hız Sabiti, k (dak^{-1})***	***Reaksiyon hızı, $r_{BAL}*10^{-2}$ ($mol/g_{cat}.dak$)***
50	100	99	0,137	3,226
100	100	100	0,142	3,344
150	100	100	0,146	3,438

Neticede hidrojenasyon reaksiyonlarında aldehit başlangıç konsantrasyonları (C_{BALD_0}) ortamdaki gerek EtOH:IPA çözücü konsantrasyonu gerekse moleküler hidrojen konsantrasyonuna (C_{H_2}) kıyasla oldukça düşük olduğu için reaksiyon hız ifadesinde ihmal edilebilir bulunmuştur. Bu şekilde aslında üçlü fazda gerçekleşen ve kütle aktarımı difüzyon gibi basamakları içeren reaksiyon indirgenerek iki fazlı dolayısıyla sadece yüzey reaksiyonu adımını içeren reaksiyona dönüşmüştür.

4.2.3. Zeolit Yüzeyine Bağlanan Aminosilan Gruplarının Değişiminin Benzaldehit Hidrojenasyonu Üzerindeki etkisi

Doğal zeolit klinoptilolit yüzey modifikasyonunda kullanılan aminosilan gruplarını ve bu aminosilan gruplarının zeolit ile etkileşimlerini kıyaslamak amacıyla seçilen üç farklı grup ile hazırlanan katalizörlerin benzaldehit dönüşümü üzerindeki etkisi Şekil 4.14'te görülmektedir.



Şekil 4.14: Aminosilan gruplarının değişiminin katalitik aktivite üzerindeki etkisi.

Dönüşüm değerleri incelendiğinde her üç gruptada 20 dak sonunda aynı dönüşüm değerleri elde edilmiş ve farklılık görülmemiştir. Ancak bilindiği üzere aldehitler hidrojenasyon reaksiyonları ile kolayca indirgenebilir ancak enantiyoselektif şekilde istenilen ürüne indirgenmesi esas amaçtır [65]. Bu doğrultuda deneysel veriler kullanılarak elde edilen zamana karşı dönüşüm verilerinden hesaplanan reaksiyon kinetik değerleri Tablo 4.7'de listelenmiştir.

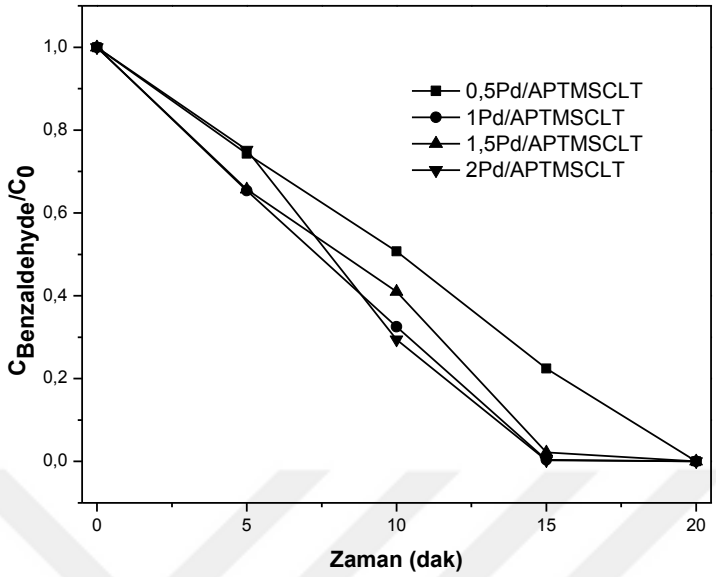
Tablo 4.9: Zeolit yüzey modifikasyonunun reaksiyon kinetiği üzerindeki etkisi.

Bağlı Aminosilan Grubu	*% S_{BAL}*	*%Verim*	*Hız Sabiti, k (dak^{-1})*	*Reaksiyon hızı, r_{BAL}*10^{-2} (mol/g_{cat}.dak)*
APTMSCLT	100	100	0,142	3,344
APTESCLT	94	94	0,068	1,579
APDEMSCLT	82	82	0,048	1,137

Reaksiyon sonucunda elde edilen benzaldehit dönüşümleri benzer olsada istenilen ürün benzilalkole olan seçimlilik ve reaksiyon verimi birbirinden farklıdır. Bu doğrultuda aktivite sıralaması 2Pd/APTMSCLT>2Pd/APTESCLT>2Pd/APDEMSCLT şeklinde olmuştur. Benzer şekilde dönüşüm ve şeçimlilik üzerinden hesaplanan benzaldehit oluşum hızlarıda (r_{BAL}) aynı sıralama ile hesaplanmış ve APTMSCLT grubu diğer iki aminosilan grubuna göre daha üstün olduğu ispatlanmıştır.

4.2.4. Farklı Pd^0 Yüzdeleri ile Hazırlanan Katalizörlerin Benzaldehit Hidrojenasyonu Üzerindeki Etkisi

Aminosilan gruplarının optimizasyonunda en iyi modifikasyon ve bağlanma özellikleri gösteren APTMSCLT üzerine paladyum metalinin kütlece farklı % miktarlarda yükleme yapılarak katalizör sentezi yapılmıştır. Metal yüklemesinin optimal değerini belirlemek için %0.5, 1.0, 1.5 ve 2.0 değerlerinde dört farklı kütlece oranda katalizörler belirlenmiştir. Bu şekilde hazırlanan katalizörler benzaldehit hidrojenasyonunda denenmiş ve dönüşüm değerleri Şekil 4.15'te gösterilmiştir.



Şekil 4.15: Pd^0 yüzde miktarlarının değişiminin katalitik aktivite üzerindeki etkisi.

Pd^0 yüklemelerindeki değişim benzaldehit dönüşümünde pek bir farklılık yaratmamıştır. Tez kapsamındaki reaksiyonlarda genel olarak katalizörler arası farklılık benzilalkol seçimliliği üzerinden belirlenmektedir. Sentezlenen katalizörlerin tamamı optimal reaksiyon koşullarında benzaldehit dönüşümünü maksimum yapmaktadır. Benzilalkol seçimliliği ve reaksiyon kinetik verileri (hız sabiti, reaksiyon hızı) hesaplanmış ve değerler Tablo 4.8'de gösterilmiştir.

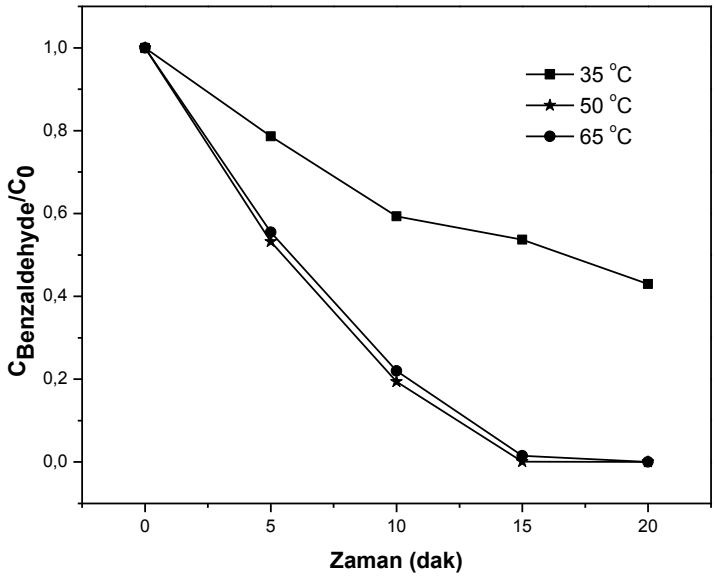
Tablo 4.10: APTMSCLT üzerindeki Pd^0 (%) değişiminin reaksiyon kinetiğine etkisi.

Pd^0 (%)	***% S_{BAL}***	***%Verim***	***Hız Sabiti, k*** ***(dak^{-1})***	***Reaksiyon hızı,*** ***$r_{BAL}*10^{-2}$*** ***($mol/g_{cat}.dak$)***
0,5	90	90	0,079	1,823
1	96	96	0,100	2,141
1,5	97	97	0,107	2,424
2	100	100	0,142	3,344

Kinetik veriler incelendiğinde, katalitik aktivitenin metal yüklemesi ile doğru orantılı olarak arttığı söylenebilir. Aktivitenin en yüksek olduğu yerde metal yüklemesi optimum olarak belirlenmiştir. 2Pd/APTMSCLT katalizörü sonuçlar incelendiğinde en kısa süre ve en yüksek kinetik verileri sağlamıştır. Metal yüklemesi %0,5 ten %1 e çıkartıldığında aktivitede yüksek bir artış söz konusu olurken diğer yüzdelerde fazla bir aktivite artışı olmamış %2 de ise nihai aktivite elde edilmiştir. Maliyet açısından, metal yüzdesini arttırmaktan çok fonksiyonel yüzeyli APTMSCLT destek maddesi üzerinde homojen dağılım sağlanarak gerekli optimizasyon sağlanmıştır. Ayrıca yüksek oranda metal yüklemesi yüzeyde homojen yapıyı bozarak aglomerasyona veya gözeneklerin kapanmasına yol açabileceği için tercih edilmemiştir.

4.2.5. Sıcaklığın Benzaldehit Hidrojenasyonu Üzerine Etkisi

Hidrojenasyon reaksiyonları geleneksel metotlarda genellikle yüksek basınçlı kaplarda ve belirli sıcaklıklarda denemeler ile gerçekleştirilir. Bu anlamda literatür çalışmalarıyla kıyaslama yapmak için farklı sıcaklıklarda 2 Pd/APTMSCLT katalizör ile benzaldehit hidrojenasyonu denemeleri yapılmıştır. Farklı sıcaklıklarda yürütülen denemeler sonucu elde edilen dönüşümler Şekil 4.16'da gösterilmiştir.



Şekil 4.16: Farklı sıcaklıklarda benzaldehit hidrojenasyonu dönüşüm grafiği.

Hidrojenasyon reaksiyonunda en düşük dönüşüm 35 ºC'de gerçekleşirken 50 ve 65 ºC'de elde edilen dönüşümler aynıdır. Reaksiyon kinetiğinde direkt lineerizasyon ile birinci mertebe reaksiyon verileri rahatlıkla elde edilebiliyordu. Reaksiyon hız sabiti, ***k*** aslında direkt sabit olarak nitelendirilemez; sadece reaksiyona giren türlerin konsantrasyonlarından bağımsızdır. ***k***' nın miktarı ya spesifik reaksiyon hızı yada hız sabiti ile tanımlanır ve sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir.

İsviçreli kimyacı Arrhenius tarafından ilk olarak varsayılan belirli reaksiyon hızı ***k***' nın sıcaklığa bağlılığı;

$$k(T) = A.e^{-E/RT} \tag{4.13}$$

şeklinde Arrhenius denklemi ile ifade edilmektedir. Eşitlikte E, aktivasyon enerjisini (J/mol); R, gaz sabiti (8,314 J/mol) değerini ve T, sıcaklık değerini (K) ifade etmektedir.

Tez kapsamında gerçekleştirilen reaksiyonlar oda sıcaklığında gerçekleştirildiği için en iyi aktivite gösteren katalizör için aktivasyon enerjisini hesaplayabiliriz. k=0,142 dak^{-1}, T=298K ve A=1 için;

$$0{,}142(298K) = 1.e^{-E/8{,}314*298} \tag{4.14}$$

$$E = 4836\,J/mol \tag{4.15}$$

olarak hesaplanır. Elde edilen aktivasyon enerjisi sabit kabul edilerek farklı iki sıcaklık için Arrhenius denklemi integral sınırları değiştirilerek;

$$ln\frac{k_2}{k_1} = -\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \tag{4.16}$$

şeklinde revize edilebilir. Eşitlik 4.16 kullanılarak sırasıyla 35, 50 ve 65 ºC'lerde elde edilen hız sabiti ve reaksiyon hızı değerleri Tablo 4.9'da listelenmiştir. Referans değer olarak 25 ºC'de elde edilen aktivasyon enerjisi ve hız sabiti kullanılmıştır.

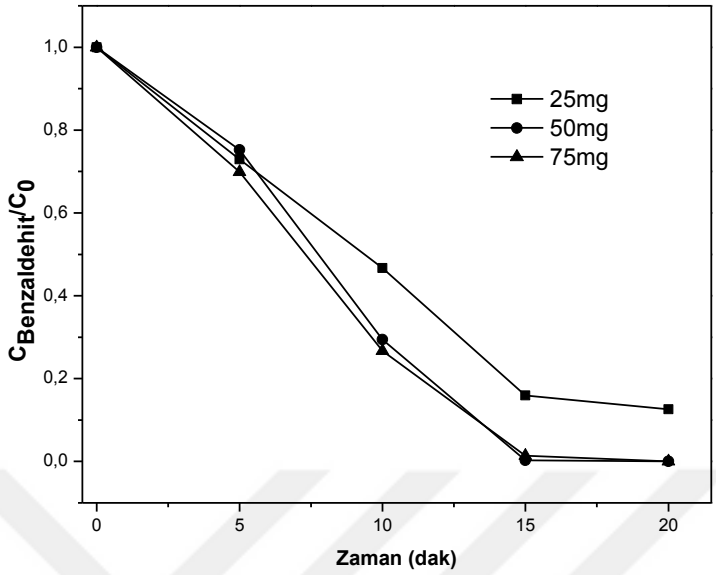
Tablo 4.9: Sıcaklık değişiminin kinetik veriler üzerindeki etkisi.

Sıcaklık (°C)	*% S_{BAL}*	*%Verim*	*Hız Sabiti, k* *(dak^{-1})*	*Reaksiyon hızı, $-r_{BALD}*10^{-2}$* *($mol/g_{cat}.dak$)*
35	100	57	0,152	1,542
50	100	100	0,166	3,917
65	50	50	0,179	4,224

Hesaplanan hız sabiti değerleri sıcaklığa bağlı olarak sıcaklık arttıkça artmaktadır. Bu bize benzaldehit hidrojenasyon reaksiyonu doğası hakkında fikir vermektedir. Sıcaklık ile doğrusal olarak ilerleyen reaksiyon hız sabitinin benzaldehit yok olma hızları ($-r_{BALD}$) sıralaması $-r_{BALD}$(65 ºC) > $-r_{BALD}$(50 ºC) > $-r_{BALD}$(35 ºC) şeklinde gerçekleşmiştir. Ancak 65 ºC'de reaksiyon hızı sabiti yüksek bir değerde olmasına karşın S_{BAL} değeri düştüğü için nihai benzilalkol miktarı azalmış ve reaksiyon farklı bir ürüne doğru ilerlemiştir [52]. 35 ºC'de ise istenilenin çok altında bir dönüşüm ve şeçimlilik değerleri elde edilmiştir. Eğer halojen lamba değilde sıcaklık etkili bir reaksiyon sistemi düşünülecek olsaydı 50ºC optimal bir proses parametresi olacaktı, ancak oda sıcaklığında ve halojen lamba hem daha ekonomik hemde daha çevreci bir yöntem olduğu için tercih edilmiştir.

4.2.6. Katalizör Miktarının Benzaldehit Hidrojenasyonu Üzerindeki Etkisi

Katalizör miktarı optimum proses parametrelerinin belirlenmesinde önemli bir adımdır. Benzaldehit hidrojenasyonunda 50 mL hacimde gerçekleştirilen reaksiyon için farklı 3 miktarda katalizör kullanılarak elde edilen empirik veriler Şekil 4.17'de görülmektedir.



Şekil 4.17: Katalizör miktarının hidrojenasyon aktivitesi üzerindeki etkisi.

Katalizörün miktarı ortamda yeterli miktarda bulunursa yüzey reaksiyonu için H_2 moleküllerinin ve benzaldehidin kolaylıkla bağlanıp yüzey reaksiyonunu gerçekleştireceklerdir. 25 mg reaksiyonun gerçekleşmesi için yeterli aktif alanı sunmadığından dönüşüm düşerken, 75 mg katalizör yüklemesi de birim katalizör başına benzilalkol oluşum reaksiyonu hızını düşürmektedir. Katalizör miktarının reaksiyon kinetiğine etkisi ve birim katalizör başına reaksiyon hızları Tablo 4.10'da verilmiştir.

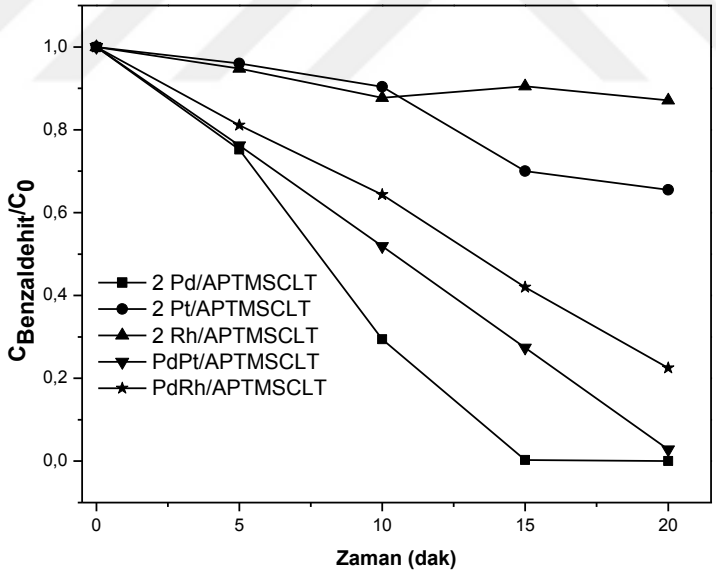
Tablo 4.10: Farklı katalizör yüklemelerinde aktivite değişimi.

Katalizör Miktarı (mg)	***% S_{BAL}***	***%Verim***	***Hız Sabiti, k (dak^{-1})***	***Reaksiyon hızı, $r_{BAL}*10^{-2}$ ($mol/g_{cat}.dak$)***
25	97	85	0,101	4,125
50	100	100	0,142	3,344
75	65	65	0,080	0,814

Reaksiyon ortamında 50 ml hacim için en iyi benzilalkol üretimi 50 mg katalizör yüklemesi olduğu durumda gerçekleşmiştir. Birim katalizör miktarı arttıkça reaktanların bağlanacağı aktif site sayısı artarak reaksiyon stereo-seçiciliği olumsuz etkilenmiş, sonucunda ise istenilen ürünün seçimliliği düşmektedir [51]. Dolayısıyla benzilalkol oluşum reaksiyon hızları ve seçimlilik kıyaslaması yapıldığında 50 mg katalizör miktarı optimal değer olarak belirlenmiştir.

4.2.7. Zeolit Yüzeyine Farklı Metal Grupları (Rh, Pt) İmmobilizasyonunun Aktivite Üzerindeki Etkileri

Genel hatlarıyla proses parametreleri, fraksiyonel-faktöriyel deney tasarımında belirlenen aralıklarda değiştirilerek prosesin optimizasyonu sağlanmıştır. En iyi koşullara getirilen proseste en aktif katalizör grubu olan 2Pd/APTMSCLT grubunda 2 farklı metal grupları kullanılarak katalitik denemeler yapılmıştır. Gerçekleştirilen bu denemelere ait aktivite sonuçları Şekil 4.18'de gösterilmiştir.



Şekil 4.18: Farklı metal grupları ile hazırlanan APTMSCLT gruplarının katalitik aktivite üzerindeki etkisi.

Denemelerde Rh ve Pt metalleri aynı süreçler ile indirgenerek kütlece %2 oranında tek ve ikili olarak sentezlenerek reaksiyon ortamına katılmıştır. En iyi benzaldehit dönüşümünü 2Pd/APTMSCLT gösterirken %99 dönüşüme ulaşan PdPt/APTMSCLT bunu takip etmektedir.

Aktivite sonuçları kıyaslandığında Pd ile ikili metal oksit PdPt ve PdRh grupları saf hallerine göre daha iyi benzaldehit dönüşümü sağlamıştır. Hidrojenasyon denemeleri sonuçları farklı metal grupları ile elde edilen reaksiyon hız sabiti ve reaksiyon hızları Tablo 4.11'de gösterilmiştir.

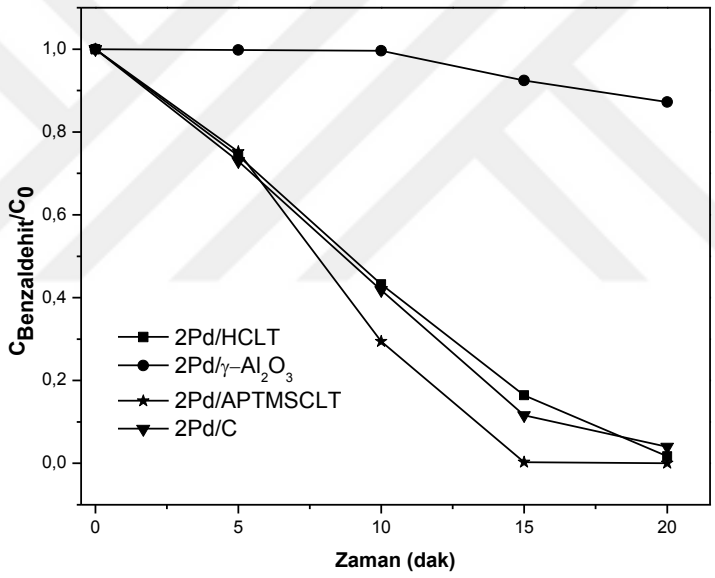
Tablo 4.11: Zeolit yüzeyindeki metal gruplarının reaksiyon kinetiğine etkisi.

Katalizör	***% S_{BAL}***	***%Verim***	***Hız Sabiti, k*** ***(dak^{-1})***	***Reaksiyon hızı,*** ***$r_{BAL}*10^{-2}$*** ***($mol/g_{cat}.dak$)***
2Pd/APTMSCLT	100	100	0,142	3,344
2Pt/APTMSCLT	56	19	0,137	1,097
2Rh/APTMSCLT	1	13	0,116	0,478
PdPt/APTMSCLT	88	85	0,124	2,827
PdRh/APTMSCLT	99	77	0,138	2,533

Deneysel verilerden elde edilen sonuçlara göre Pt^0 ve Rh^0 tekli metal katalizörlerde dönüşüm ve seçimlilik değerleri düşük kalmıştır. Pd^0 metali genel anlamda bütün denemelerde yüksek dönüşüm ve seçimlilik değerleri vermektedir. PdPt ve PdRh ikili formunda da yapıya bağlanan diğer iki metal (Pt^0,Rh^0) grubuna göre Pd^0 saf haldeki formlara göre aktiviteyi arttırmıştır. Reaksiyon verilerinin lineerize edilmesi sonucu elde edilen kinetik verilere göre aktivite sıralaması; 2Pd/APTMSCLT > PdPt/APTMSCLT > PdRh/APTMSCLT > 2Pt/APTMSCLT > 2Rh/APTMSCLT şeklinde olmuştur. Rh^0 tek başına zeolit üzerinde kötü dağılım göstermesi ve buna bağlı olarak aktivitenin oldukça düşük olmasına karşın Pd^0 metali ile oldukça homojen bir morfolojide olması aktivitesini olumlu yönde etkilemiştir. Pt^0 metalinde ise durum bunun tersi yönünde gelişmiştir. Burada metallerin indirgenmesinden önce kullanılan başlangıç maddelerinin doğası etkili olmuş olabilir. PdRh ikilisinin hız sabiti 0,138 dak^{-1} iken PdPt ikilisinde bu değer düşerek 0,124 dak^{-1} olmuştur. Genel olarak elde edilen veriler karakterizasyon sonuçları ile örtüşmektedir.

4.2.8. Katalizör Destek Maddesinin Benzaldehit Hidrojenasyonuna Etkisi

Reaksiyonlarda katalizörü daha fonksiyonel hale getirmek (hidrojen ile katalizörün ve hidrojen bağlanmış olan platin veya diğer metallere organik bileşiğin temasını arttırmak) için ve aktif metalin homojen olarak ortamda bulunmasını sağlamak için destek malzemeleri kullanılmaktadır [22,45]. Destek malzemesi hidrojenasyon üzerine belli bir etki uygular, bu etki özellikle reaksiyon hızı üzerine olmakla beraber bazen de reaksiyon seçimliğini de etkiler. Bu yüzden optimize edilmiş deney koşullarında destek malzemesinin etkisini araştırmak üzere farklı destek maddeli katalizörler ile denemeler yapılmıştır. Hidrojenasyon aktivite sonuçları Şekil 4.19'de gösterilmiştir.



Şekil 4.19: Katalitik aktiviteleri kanıtlanmış destek maddeleri ile hazırlanmış katalizörlerin aktivite karşılaştırması.

Benzaldehit dönüşümü üzerinden katalizör aktiviteleri kıyaslandığında sıralama 2Pd/APTMSCLT>2Pd/HCLT>2Pd/C>2Pd/ɣ-Al_2O_3 şeklindedir. Burada 3 grup destek maddesi birbirine yakın dönüşüm değerleri gösterirken 2Pd/ɣ-Al_2O_3 katalizörü sadece %13 oranında bir dönüşüm gerçekleştirebilmiştir. Destek maddelerinin sınıflandırılması hidrojenasyonda güncel trend ve yüzey alanı geniş ve aktivitesi kanıtlanmış maddeler üzerinden sağlanmıştır. Heterojen sistemlerde yüzey reaksiyonu kısıtlayıcı basamak olduğunda katalizör yüzey alanı, gözeneklilik

gibi özellikler ön plana çıkmaktadır. Bu özelliklerin karşılaştırması Tablo 4.12'de reaksiyon kinetik verileri üzerinden yapılmıştır.

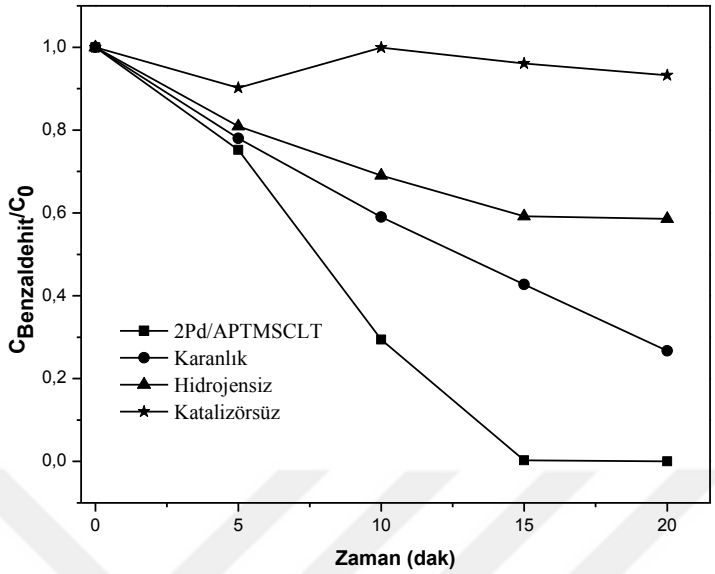
Tablo 4.12: Katalitik aktiviteleri kanıtlanmış farklı destek maddelerinin reaksiyon kinetik verileri üzerindeki etkisi.

Katalizör	***% S_{BAL}***	***%Verim***	***Hız Sabiti, k*** ***(dak^{-1})***	***Reaksiyon hızı,*** ***$r_{BAL}*10^{-2}$*** ***($mol/g_{cat}.dak$)***
2Pd/APTMSCLT	100	100	0,142	3,344
2Pd/HCLT	45	44	0,098	1,017
2Pd/C	54	52	0,083	1,018
2Pd/ɣ-Al_2O_3	28	4	0,075	0,253

Tablo incelendiğinde dönüşüm değerleri birbirine yakın olan gruplarda fark yaratan benzilalkol seçimliliği (S_{BAL}) olduğu dikkat çekmektedir. Reaksiyon hızları kıyaslandığında dönüşüm değerlerine benzer şekilde sıralama olmasına karşın reaksiyon hızı en yüksek ikinci katalizör 2Pd/HCLT için S_{BAL} değerinin 2Pd/C katalizöre göre düşük olmaktadır. Burada katalizör destek maddesinin doğası reaksiyon stereoseçimliliğini etkileyerek verimi %52'den %44'e düşürmektedir [53]. 2Pd/APTMSCLT katalizöründe ise reaksiyon hızının yüksek olmasının yanında seçimlilik ve verim değerleride maksimum düzeyde olması katalizörün seçiminde etkili olmuştur. Neticede karakterizasyon sonuçları ile aktivite değerleri birbiri ile uyuşmaktadır.

4.2.9. Blanck Testlerinin Benzaldehit Hidrojenasyonu Prosesine Etkisi

Bir ışık kaynağının kullanıldığı proseslerde adsorpsiyon, ışıma gibi etkilerin araştırılması reaksiyonun foto-hidrojenasyon olarak nitelendirilmesi için önemlidir. Bu nedenle ışıma olmadan adsorpsiyon, katalizör olmadan hidrojenasyon, hidrojen beslemesi olmaksızın denemeler yapılarak son optimizasyon aşaması tamamlanmıştır. Bu denemeler sonucu elde edilen benzaldehit dönüşüm değerleri Şekil 4.20'da gösterilmiştir.



Şekil 4.20: Reaksiyon genel yürütme parametrelerinin yokluğunda (Blanck test) hidrojenasyon etkinliği.

Reaksiyon sonuçları incelendiğinde katalizörsüz denemede nihai dönüşümün %2 oranında olması ancak öncesinde konsantrasyon değerindeki küçük dalgalanmalar reaksiyonun tersinir doğasını doğrulamaktadır [52,82]. Hidrojen olmadığı durumda yaklaşık %42 oranında bir dönüşüm sağlanmıştır. Hidrojenin reaksiyon ortamında olmamasına karşın reaksiyonda bir hidrojen donörü gibi davranan IPA hidrojenasyonun kısmen gerçekleşmesini sağlamıştır [57]. Reaksiyonda ışıma etkisini araştırmak için ise karanlık ortamda denemede yapılmıştır. Optimal koşullarda 2Pd/APTMSCLT ile elde edilen tam dönüşüm ile kıyaslandığında halojen lamba olmaksızın dönüşüm %73 te kalmıştır. Işıma etkisi yaklaşık %30 luk bir iyileştirme sağlamıştır. Karşılaştırma açısından benzilalkol seçimliliği ve reaksiyon kinetik verileri Tablo 4.13'da gösterilmiştir.

Tablo 4.13: Blanck test denemelerinin benzaldehit hidrojenasyonu reaksiyon kinetiği üzerine etkisi.

Reaksiyon Koşulları	***% S_{BAL}***	***%Verim***	***Hız Sabiti, k*** ***(dak^{-1})***	***Reaksiyon hızı,*** ***$r_{BAL}*10^{-2}$*** ***($mol/g_{cat}.dak$)***
2Pd/APTMSCLT	100	100	0,142	3,344
Karanlık	100	73	0,084	1,447
Katalizörsüz	0	0	-	-
Hidrojensiz	0	0	-	-

Reaksiyon kinetik verileri hidrojenasyonun katalizör yüzeyine adsorplandıktan sonra gerçekleştiğini doğrular niteliktedir. Işıma etkisi seçimlilik üzerinde çok etki göstermeksizin verimi düşürdüğü açıktır. Ancak yinede halojen lamba etkisi göz önünde bulundurularak reaksiyonunun fotokatalitik hidrojenasyon olduğu savunulabilir. Halojen lamba ışıması olmadan reaksiyon hızı 1,447 mol/g_{cat}.dak değerinde iken ışıma altında iki kattan fazla bir artış göstermektedir. Buda ışımanın etkisini doğrulamaktadır. Katalizör ve hidrojen olmadan belirli dönüşüm sağlanabilsede benzilalkol oluşumu söz konusu olmamaktadır. Bu sonuçlar ile ortamdaki katalizörün seçimlilik üzerdeki bariz etkisi ortaya çıkmıştır.

Proses optimizasyonu için genel yürütme parametreleri değiştirilerek belirli bir ilerleme kaydedilmiştir. Genel anlamda en iyi koşullara getirilen reaksiyon parametrelerinden emin olduktan sonra katalizör etkisini araştırmak için farklı türde katalitik denemeler yürütülmüştür. Karakterizasyon teknikleri ile belirli bir kanı oluştuktan sonra reaksiyon verileri ile bunlar doğrulanmıştır. Sonuçlar kısmında karşılaştırmalar detaylı şekilde incelenecektir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Tez kapsamında aromatik bileşiklerin hidrojenasyon ile indirgenmesinde model bileşik olarak görülen benzaldehitin aminosilan grupları; 3-Aminopropil(dietoksi)metilsilan (APDEMS), (3-Aminopropil)trietoksisilan (APTES) ve (3-Aminopropil)trimetoksisilan (APTMS) modifiye zeolit yüzeyinin çeşitli metal partiküllerin (Pd, Pt ve Rh) immobilizasyonu sonucu hazırlanan katalizörler ile tam ve kısa sürede benzilalkole dönüşümü sağlanmıştır. Benzaldehit hidrojenasyon reaksiyonunda hazırlanan bifonksiyonel katalizörlerin işlevselliği açısından, farklı yöntemler ile sentezlenen katalizör grupları da en iyi koşullardaki reaksiyonda denenmiştir. Optimal reaksiyon parametrelerinin belirlenmesinde Plackett-Burman fraksiyonel faktöriyel deney tasarım yöntemi kullanılmıştır. Aktiviteleri test edilen katalizörlerin morfolojik yapıları, kristal boyutları ve yüzey alanları çeşitli karakterizasyon yöntemleri ile aydınlatılmış ve literatür çalışmaları ile karşılaştırılmıştır.

Doğal zeolit klinoptilolit (CLT) gözenekli ve geniş yüzey alanlı bir yapıya sahip olmasının yanında asidik merkezlere sahip olmayışı reaksiyonların katalizlenmesini zorlaştırmaktadır. Bu anlamda zeolit yüzeyinin asidik forma dönüştürülmesi veya aktif bileşenlerin yüzeye bağlanacağı şekilde fonksiyonel hale getirilmesi önemlidir. İyon değişimi yöntemi yüzeyin aktive edilmesinde genellikle tercih edilen bir yöntemdir, ancak klinoptilolit Si/Al oranının yüksek oluşu (5>1) iyon değişim kapasitesini düşürerek yüzeydeki asit sitelerinin oluşumunu zayıflatır. Bu nedenle zeolit yüzeyinin ılımlı koşullar altında diklorometan ortamında fonksiyonel hale getirilmesi hedeflenmiştir.

Aromatik bileşiklerin hidrojenasyon reaksiyonları genellikle yüksek sıcaklık ve basınçta gerçekleştirilen ekzotermik ve tersinir reaksiyonlardır. Ancak reaksiyonlarda yüksek sıcaklık ve basınç hidrojenasyonu kolaylaştırırken stereo-seçimliliği düşürmektedir. Tez kapsamında 25 ºC de ve atmosferik basınçta (1atm) benzaldehit 20 dakika gibi bir sürede tam dönüşüm ve seçimlilik ile benzilalkole dönüşmüştür. Ayrıca istenilen stereo-seçimlilikte ürün elde etmek için reaksiyon ortam pH'ınında etkisi göz önünde bulundurulmalıdır. Hazırlanan çözeltinin pH'ı 5 civarında, asidik şekilde olmuştur. Burada Auwers-Skita kanunu uyarınca asidik ortamların cis ürünlere nötral veya alkalin ortamların ise trans ürünlere seçimliliği arttırdığı dikkate alınmıştır. Böylece reaksiyon ortamımızın asidik olması sayesinde çoğu denemede benzaldehidin direkt olarak benzilalkole yüksek seçimlilik ile dönüşümü sağlanmıştır. Bu

koşullar dikkate alınarak basit bir düzenek kurulumu ile pahalı ve karmaşık yüksek basınç-sıcaklık kaplardan kaçınılmış ve aromatik aldehitlerin indirgenmesinde daha çevreci bir metot geliştirilmiştir.

Tablo 5.1: Literatür çalışmaları ile tez çalışması karşılaştırması

Katalizör	***Reaksiyon Sıcaklığı***	***Reaksiyon Süresi***	***Basınç***	***% Verim***
Pd/C, Pd/Al_2O_3 ve Pd/SiO_2	25°C	150 dk	Atmosferik Basınç $H_{2(g)}$	83-100
Ni/Al_2O_3, Ni/SiO_2, Ni/TiO_2 ve Ni/CeO_2	140°C	360 dk	0, 33 bar $H_{2(g)}$	5- 90
Bentonit, Pd/Bentonit	100°C	300 dk	2.5-5 bar $H_{2(g)}$	82-94
Au/Al_2O_3, Ni/Al_2O_3 ve Pd/Al_2O_3	120°C	900 dk	Atmosferik Basınç $H_{2(g)}$	100
2Pd/APTMSCLT (Tez katalizörü)	25°C	20 dk	Atmosferik Basınç $H_{2(g)}$	100

Proses optimizasyonu çalışmalarından sonra sentezlenen katalizörlerin ilk olarak BET yüzey alanı ölçüm cihazında spesifik yüzey alanları arasında karşılaştırmalar yapılmıştır. Analiz sonucunda elde edilen verilerden aminosilan grubu bağlı katalizörlerin yüzey alanları arasında farklılık görülmemiştir. Kabaca bir yüzey alanı sıralaması yapılacak olursa 2Pd/C > 2Pd/HCLT > 2Pd/APTMSCLT > 2Pd/ɣAl_2O_3 şeklinde bir düzen ortaya çıkmaktadır. Katalizör yüzey alanı reaksiyon hızında belirli bir etki meydana getirse de tek başına aktivitenin açıklanmasında yeterli değildir. BET yüzey alanı ölçümlerinde dikkat çekici nokta aminosilan gruplarının ilavesinin yüzey alanında bir azalmaya neden olduğu söylenebilir. Yüzey alanının düşmesine karşın zeolit yüzeyinin fonksiyonel hale gelmesi yüzeyde asidik sitelerin oluşumunu dolayısıyla aktivitelerin artışını sağlamıştır.

FT-IR titreşimlerinden katalizörlerde meydana gelen bağlanma türleri ve adsorpsiyon bantlarından bağlanma dereceleri tespit edilmeye çalışılmıştır. Pd^0 metal immobilizasyonu sonrası zeolit spektrumunun 3484 cm^{-1} dalga boyunda N—H bağına tekabül eden asimetrik titreşim bandında bir intensite artışına neden olduğu görülmüştür. Bu intensite artışı

2Pd/APTMSCLT örneğinde Pd^0 metalinin amin grupları (APTES, APDEMS) ile hazırlanan katalizörlere göre daha şiddetli olmuştur. N—H titreşim bandında oluşan bu etki göz önünde bulundurulduğunda, APTMSCLT ile Pd^0 metalinin diğer amin gruplarına göre daha güçlü bir bağ oluşturduğu söylenebilir.

FT-IR spektrumlarında 2920 cm^{-1} ve 2850 cm^{-1} aralığındaki bantlar ise aminosilan zeolitlerin yapısındaki asimetrik C-H ve simetrik C-CH_2 gerilimlerine denk gelmektedir. Bu bantların frekansları aminosilan ve zeolit arasındaki fiziksel bağlanmaya bağlı olarak azalmaktadır. Bu fiziksel bağlanmanın şiddeti C-H titreşimleri üzerinden kıyaslandığında 2Pd/APTMSCLT>2Pd/APTES>2Pd/APDEMS şeklinde bir sıralama oluşmaktadır. Bunun sonucunda reaksiyon ortamında daha yüksek aktivite gösteren katalizörün daha kararlı bir yapıda olduğu savunulabilir.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri katalizörlerin morfolojik yapıları ve aktivite farklılıkları hakkında bize genel bilgiler verebilmektedir. Tez kapsamında sentezlenen katalizörler (aminosilan grupları) önce kendi aralarında daha sonra literatürde aktivitesi kanıtlanmış katalizör grupları ile karşılaştırılmıştır. 2Pd/APTMSCLT katalizörü aynı grup destek malzemesi üzerinde Pt, Rh, PdPt ve PdRh metal grubu katalizörler ile kıyaslandığında yığın bir faz üzerinde daha homojen bir dağılım göstermiştir. Benzer şekilde, 2Pd/APDEMSCLT ve 2Pd/APTESCLT katalizörleri için homojenlik azalmakta ve yüzeyde aglomerasyona bağlı olarak bir kümelenme ve çok fazla irili ufaklı parçacıkların olduğu anlaşılmaktadır.

Aromatik bileşiklerin hidrojenasyonunda katalizör yüzeyinde hidrojenlenmiş benzoat gibi bir araürünün ve H_2 atomlarının etkili şekilde bağlanması ile reaksiyon gerçekleşmekte, bu bağlanmalar arasında geçen süreye göre de seçimlilik etkilenmektedir. Yüzeyde metal nanopartiküller ne kadar homojen dispersiyon gösterirse bu bağlanma ve kopmalar o kadar kolay olacaktır. Dolayısıyla SEM görüntülerinden de teyit edilen bu durumda, 2Pd/APTMSCLT katalizörün diğer metal gruplarına göre en kısa sürede ve tam seçimlilikle benzilalkol üretmesi bu mekanizma üzerinden açıklanabilir.

XRD difraksiyon piklerinden doğal zeolit Na-klinoptilolit (83-1260 JCPDS kart numarası) üzerine aminosilan gruplarının (APTMSCLT, APTESCLT, APDEMSCLT) ilavesinin kristal yapıyı değiştirmediği gözlemlenmemiştir. Buna ek olarak farklı aminosilan gruplarının Pd^0

(JCPDS kart numarası 05-0681) metali ilavesinden sonra elde edilen XRD difraksiyon piklerinde kristal boyutlar birbirine oldukça yakın ve düşük olduğu görülmektedir.

Tablo 5.2: Farklı destek maddelerinin karşılaştırmalı kristal boyut ve reaksiyon hızları

Katalizör	Kristal Boyut (nm)	% Verim	$r_{BAL}*10^{-2}$ (mol/g_{cat}.dak)
2Pd/HCLT	14	44	1,017
2Pd/α-Al_2O_3	17	15	0,316
2Pd/ɣ-Al_2O_3	6	4	0,253
2Pd/C	6	52	1,018

Tablo 5.2 incelendiğinde, benzaldehit hidrojenasyonu reaksiyonunda farklı destek maddelerinin kullanımı ile elde edilen aktivite sonuçlarında en aktif gruplar zeolit ve aktif karbon grubudur. Karakteristik gözenekli yapıya sahip zeolitler, aktive edildikten sonra yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olan aktif karbon gibi destek maddelerine göre yarışmalı reaksiyonlarda daha etkili olabilmektedir. Aktif karbon reaksiyon hızı HCLT zeolit ile aynı düzeyde olmasına karşın zeolitin moleküler elek yapısı seçimlilikte önemli rol oynamaktadır. Oysa, aktif karbon destek çok iyi adsorban olması nedeniyle yarışmalı reaksiyonu etkilemekte ve seçimliliği düşürmektedir. Bu nedenle reaksiyonun seyri açısından zeolit destek maddelerinin modifikasyonu hedef alınmıştır.

Tablo 5.3: Aminosilan katalizörlerin karşılaştırmalı kristal boyut ve reaksiyon hızları.

Katalizör	Kristal Boyut (nm)	% Verim	$r_{BAL}*10^{-2}$ (mol/g_{cat}.dak)
2Pd/APTMSCLT	7	100	3,344
2Pd/APDEMSCLT	5	82	1,137
2Pd/APTESCLT	6	94	1,579
2Rh/APTMSCLT	8	13	0,478
2Pt/APTMSCLT	5	19	1,097
PdRh/APTMSCLT	C_{Pd}=4, C_{Rh}=5	77	2,533
PdPt/APTMSCLT	C_{Pd}=4, C_{Pt}=4	85	2,827

Pt, Rh ve ikili PdPt ve PdRh nanopartikülleri immobilizasyonu ile hazırlanan katalizörler 2Pd/APTMSCLT katalizörü ile difraksiyon pikleri üzerinden karşılaştırılmış ve benzer kristal boyut ve %kristalinite değerleri bulunmuştur. 2Rh/APTMSCLT ve 2Pt/APTMSCLT katalizörleri Pd^0 metali ile ikili oluşturduklarında kristal boyutlarında küçükte olsa bir düşüş gözlemlenmiştir. Bu kristal boyut düşüşünün katalitik aktivite üzerinde de etkili olduğu savunulabilir. Bunun yanında iyon değişimi ile hazırlanan HCLT, saf klinoptilolit ile yaklaşık aynı kristal boyuta sahip olmasına karşın, aminosilan katalizörlede kristal boyut azalmaktadır. Literatür araştırmalarına göre kimyasal absorpsiyon (kemisorpsiyon) ağırlıklı olarak olarak kademe, kenar ve köşe alanlarında meydana geldiği, ortalama kristal boyut düştükçe ve partikül dağılımı homojenize oldukça daha da kolaylaştığı öngörülmektedir. Dolayısıyla gerek SEM görüntüleri gerekse XRD difraktogramlarından elde edilen veriler karşılaştırıldığında; aminosilan grupları (APTES, APDEMS, APTMS) katalizörlerin, HCLT destek maddesine göre reaksiyonlarda daha aktif oldukları doğrulanmıştır.

NBA-TG yöntemi ile gerçekleştirilen toplam yüzey asitlik ölçümü sonuçlarına göre katalizör asitlik karakteristiğine göre üç temel desorpsiyon basamağı gözlemlenmiştir. Yüzeye fiziksel olarak adsorplanmış su ve NBA desorpsiyonu sonucu 117°C'de zayıf asitlik, yüzeye kimyasal olarak adsorplanmış NBA'in desorpsiyonu ile 300°C'lerde orta asitlik ve zeolit yüzey ve gözeneklerine kemisorbe olan NBA'nın 650-980°C'lerde desorpsiyonu ile kuvvetli asitlik bölgelerinin oluştuğu görülmüştür. Sentezlenen katalizörlerde en belirleyici desorpsiyon basamağının 300-650°C aralıklarında oluşan orta asitlik bölgeleri olduğu dikkat çekmektedir. Dolayısıyla NBA-TG yöntemi ile hesaplanan toplam asitlik değerleri sıralaması 2Pd/APTMSCLT > 2 Pd/APDEMSCLT > 2Pd/APTESCLT > 2Pd/HCLT şeklinde olmuştur.

Yüzey asitliğinin, HCLT gibi asidik karaktere sahip katalizörlerin katalitik aktivitelerinde önemli rol oynadığı bilinmektedir. Heterojen sistemlerde reaksiyonun başlaması için reaktanların bu asit sitelere adsorplanması ve asit siteler ile reaktan molekülleri arasında gerçekleşen etkin bir hidrojen transferi olması gerekmektedir. İyon değişimi ile saf klinoptilolitin yüzeyinin H^+ katyonu yüklenmesi ile yüzeyi asidik forma dönüştürülmüştür. Aminosilan gruplarında ise metal hidrürlerin indirgenmesinde kuvvetli bir ajan olan $NaBH_4$ kullanılmıştır. Metalik indirgemeden sonra aminosilan fonksiyonel zeolitin ortama eklenmesi zeolit yüzeyine metal ile beraber $NaBH_4$ yapısından gelen H^+ katyonlarının da bağlandığı tahmin edilmektedir. Bu sayede karakteristik bir asidik yapıya sahip olan HCLT, aminosilan

gruplarından (APDEMSCLT, APTESCLT, APTMSCLT) daha düşük asitlik değeri vermiş olduğu doğrulanabilir.

Benzaldehit başlangıç konsantrasyonu (C_{BALD0}), heterojen katalizör mekanizmasında difüzyon ve kütle aktarımı adımları hızlı gerçekleşen sistemlerde reaksiyon hızı (r_{BAL}) üzerinde doğrudan etkilidir. Tez kapsamında 5 farklı C_{BALD0} değerlerinde denemeler gerçekleştirilmiş ve 1250 ppm başlangıç konsantrasyonunuda en yüksek reaksiyon hızı ($3,344x10^{-2}$ mol/g_{cat}.dak) elde edilmiştir. Konsantrasyon arttıkça rekasiyon hızıda ters orantılı olarak azalmıştır.

Difüzyon etkisini araştırmak üzere hidrojen molar akış hızı (F_{H2O}, mol/dak) değiştirilerek reaksiyon hızı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Ortama beslenen H_2 miktarını iki katına çıkarıldığı durumda reaksiyon hız sabiti (k, dak^{-1}) 0,142 den 0,146 ya artmıştır. Bu durumdaki değişim oldukça azdır ve katalizör aktif siteleri yakınındaki konsantrasyon (C_{BALD}^{*}) yığından farksız olarak görülür. Hız sabitinde meydana gelen bu değişim ve ortamda sürekli H_2 fazlasının bulunması hız ifadesinde hidrojen konsantrasyonunun (C_{H2}) ihmal edilmesini sağlamıştır. Böylece reaksiyonun hız ifadesi sadece benzaldehit konsantrasyonuna (C_{BALD}) bağlı ve Langmuir kinetiğine uyar pseudo birinci mertebeden olduğu varsayılmıştır.

Reaksiyon ortamında kullanılan benzaldehit konsantrasyonunun yanında katalizör yoğunluğu (ρ_{kat}) da reaksiyon hızına etki etmektedir. Özellikle katalizörün adsorpsiyon karakteristiğine bağlı olarak başlangıç reaksiyon hızı (r_{BAL0}) katalizör miktarı ile yakından alakalıdır. Bu etkiyi test etmek için 3 farklı oranda katalizör miktarı ile deneme yapılmış ve ortamdaki katalizör yoğunluğu arttıkça benzil alkol oluşum hızı düştüğü görülmüştür. Aktivite sıralaması r_{BAL}(25mg) > r_{BAL}(50mg) > r_{BAL}(75mg) şeklinde olmuştur. Birim katalizör miktarı arttıkça reaktanların bağlanacağı aktif site sayısı artarak reaksiyon stereo-seçimliliği olumsuz etkilenmiş, sonucunda ise istenilen ürünün seçimliliği düşmüştür. Aktivite sonuçları değerlendirildiğinde, en yüksek % benzaldehit verim ve % seçimlilik değerleri 50 mg katalizör ile yapılan reaksiyon sonrası elde edilmiştir.

Aminosilan grupları arasında genel olarak benzer karakteristik özellikler olsa da Pd^0 metalinin bağlanma derecesine göre aktivite düşüşleri olmaktadır. FT-IR verilerinden elde edilen 2Pd/APTMSCLT>2Pd/APTESCLT>2Pd/APDEMSCLT şeklindeki bağlanma derecesi sırası benzaldehit hidrojenasyonu katalitik aktivite ile birebir uyuşmaktadır. Bu bağlamda yüzeye sıkı tutunan Pd^0 reaksiyonda daha kararlı bir yapı göstererek aldehit zehirlenmesi gibi durumlardan

daha az etkilenmiştir. Oysa, zayıf bağlanan diğer iki grup (APTES, APDEMS) Pd^0 metalininin reaksiyon ortamında sinterleşme ve yığın oluşumuna karşı direncini düşürmekte buda aktiviteyi olumsuz etkilemektedir.

APTMSCLT en aktif destek maddesi olarak belirlendikten sonra metal yüklemesinin (Pd^0) etkisini araştırmak için %0.5, 1.0, 1.5 ve 2.0 değerlerinde oranlarda katalizörler sentezlenmiş ve aktiviteler kıyaslanmıştır. Metal yüklemesi %0.5'ten %1'e çıkartıldığında aktivitede yüksek bir artış söz konusu olurken diğer yüzdelerde fazla bir aktivite artışı olmamış % 2.0'de ise nihai aktivite elde edilmiştir. Pd/APTMSCLT katalizöründe metal yüklemesi arttıkça reaksiyon hızıda (r_{BAL}) doğrusal olarak artmaktadır. Dolayısıyla tam seçimlilik ve dönüşüm değerlerine ulaşılan 2Pd/APTMSCLT katalizörü proses maliyeti açısından nominal değer olarak belirlenmiştir.

Aromatik bileşiklerin hidrojenasyonu ekzotermik bir tepkime olduğu için genellikle dışardan bir ısı etkisi ile reaksiyonlar gerçekleşmektedir. Sıcaklık etkisini araştırmak için gerçekleştirilen denemeler sonucu, hesaplanan hız sabiti değerleri sıcaklığa bağlı olarak ve sıcaklık arttıkça artmaktadır. Bu bize benzaldehit hidrojenasyon reaksiyonu doğası hakkında fikir vermektedir. Sıcaklık ile doğrusal olarak ilerleyen reaksiyon hız sabitinin benzaldehit yok olma hızları ($-r_{BALD}$) sıralaması $-r_{BALD}$(65 ºC) > $-r_{BALD}$(50 ºC) > $-r_{BALD}$(35 ºC) şeklinde gerçekleşti. Ancak 65 ºC de reaksiyon hızı sabiti yüksek bir değerde olmasına karşın S_{BAL} değeri düştüğü için nihai benzilalkol miktarı azalmış ve reaksiyonda hidrojenasyon-hidrojenoliz dengesi bozularak farklı bir yönde ilerlemiştir. Neticede sıcaklık ile gerçekleştirilen denemelerde en ideal şartlar 50 ºC'de sağlanmıştır.

Reaksiyonlarda stereo-seçicilik açısından, çiftli bağların hidrojenasyonu sadece $NaBH_4$ kullanılarak indirgenen Pd^0 katalizörler ile seçimli olarak hidrojenasyonu gerçekleştirilirken aldehit gruplar üzerinde herhangi etki göstermediği bilinmektedir. Reaksiyon verilerinin lineerize edilmesi sonucu elde edilen kinetik verilere göre aktivite sıralaması; 2Pd/APTMSCLT > PdPt/APTMSCLT > PdRh/APTMSCLT > 2Pt/APTMSCLT > 2Rh/APTMSCLT şeklinde olmuştur. 2Rh/APTMSCLT ve 2Pt/APTMSCLT katalizörlerine Pd^0 metalinin ilavesi ile kristal boyutun düştüğü ve kemisorpsiyonun iyileşmesi ile aktivitelerinde artış olduğu gözlemlenmiştir. Başlangıç maddelerinin benzer metal tuzları olduğu PdRh/APTMSCLT katalizörü ile benzil alkol oluşum hızı 0,478 mol/g_{cat}.dak iken 2,533 mol/g_{cat}.dak olmuştur. Aynı durum PdPt/APTMSCLT katalizöründe de gerçekleşmiş ancak aynı oranda olmamıştır. Benzer

başlangıç maddelerinin kullanılması homojen dağılımı arttırdığı ve aktiviteyi iyileştirdiği savunulabilir. Netice itibari ile farklı metal grupları ile elde edilen aktivite sonuçları karakterizasyon verileri ile birebir uyuşmaktadır.

Sonuç olarak;

- Aromatik bileşiklerin indirgenmesinde model bileşik olan benzaldehit, ılımlı koşullar altında sentezlenen heteroyapılı bifonksiyonel aminosilan katalizörler ile tam ve %100 verim ile benzilalkole dönüştürülmüştür.
- Literatürdeki hidrojenasyon çalışmaları dikkate alındığında; reaksiyon kinetiği katalizör yüzeyine yalnızca bir bileşenin tutunduğu tek site adsorpsiyon üzerinden yürüyen pseudo birinci mertebe *Langmuir-Hinshelwood-Haugen-Watson* kinetiği ile örtüştüğü görülmektedir.
- Benzaldehit hidrojenasyon mekanizması ise, genellikle ilk kademenin bütün katalizörlerde direkt olarak benzilalkole indirgendiği ve moleküler hidrojen ile gerçekleştirilen *Cannizzaro Mekanizması* olduğu varsayılmaktadır
- Tez kapsamında doğal klinoptilolit üzerinden sentezlenen katalizörlerin yüksek aktiviteleri dikkate alınarak farklı organik bileşiklerin hidrojenasyonunda da kullanılabileceği düşünülmektedir.
- Katalizör hazırlamada kullanılan metodoloji literatürde daha önce denenmemiş olması da çalışmayı benzer yöntemlere göre daha özgün kılmaktadır.

KAYNAKLAR

[1]. NEGISHI,E., MEIJERE, A.de, 2002, *Handbook of ORGANOPALLADIUM CHEMISTRY for Organic Synthesis,* Volume 1, A John Wiley & Sons, Inc., Publication, Indiana, ISBN: 0-471-31506-0.

[2]. Horiuti, J. and Miyahara K., 1968, *Hydrogenation of Ethylene on Metallic Catalysts*, NSRDS-NBS 13, U.S. Government Printing Office, Washington.

[3]. Ipatieff, V.N. and Haensel, V., 1940, HYDROGENATION OF KETONES, *UNITED STATES PATENT OFFICE*, 7(260-668), 1-2.

[4]. Argo, A.M., Odzak, J.F., Lai, F.S., & Gates, B.C., 2002, Observation of ligand effects during alkene hydrogenation catalysed by supportedmetal clusters, *Nature*, 415, 623-626.

[5]. Johnstone, R.A.W. and Wilby, A.H., 1985, Heterogeneous Catalytic Transfer Hydrogenation and Its Relation to Other Methods for Reduction of Organic Compounds, *Chem. Rev.,* 85, 129-170.

[6]. Del Valle, J.R. and Goodman, M., 2002, Stereoselective Synthesis of Boc-Protected *cis* and *trans*-4-Trifluoromethylprolines by Asymmetric Hydrogenation Reactions, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41(9), 1600-1602.

[7]. Doucet, H., Ohkuma, T., Murata, K., Yokozawa, T., Kozawa, M., Katayama, E., England, A.F., Ikariya, T. and Ryoji Noyori, R., 1998, *trans*-[$RuCl_2$(phosphane)2(1,2-diamine)] and Chiral *trans*-[$RuCl_2$(diphosphane)(1,2-diamine): Shelf-Stable Precatalysts for the Rapid, Productive, and Stereoselective Hydrogenation of Ketones, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 12(37), 1703-1707.

[8]. Chirik, P.J., 2015, Iron- and Cobalt-Catalyzed Alkene Hydrogenation: Catalysis with Both Redox-Active and Strong Field Ligands, *Acc. Chem. Res.,* 48, 1687-1695.

[9]. Kačer, P. and Červenỳ, L., 2002, Structure effects in hydrogenation reactions on noble metal catalysts, *Applied Catalysis A*, 229, 193-216.

[10]. Tao, R., Miao, S., Liu, Z., Xie, Y., Han, B., An, G., Ding, K., 2008, Pd nanoparticles immobilized on sepiolite by ionic liquids: efficient catalysts for hydrogenation of alkenes and Heck reactions, *Green Chem.*, 11, 96-101.

[11]. Chakraborty, S., Dai, H., Bhattacharya, P., Fairweather, N.T., Gibson, M.S., Krause, J.A. and Guan, H., 2014, Iron-Based Catalysts for the Hydrogenation of Esters to Alcohols, *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 7869-7872.

[12]. Korstanje, T.J., Van der Vlugt, J.I., Elsevier, C.J., de Bruin, B., 2015, Hydrogenation of carboxylic acids with a homogeneous cobalt catalyst, *Catalysis*, 350(6258), 298-302.

[13]. Friedfeld, M.R., Shelvin, M., Hoyt, J.M., Krska, S.W., Tudge, M.T., Chirik, P.J., 2013, Cobalt Precursors for High-Throughput Discovery of Base Metal Asymmetric Alkene Hydrogenation Catalysts, *American Association for the Advancement of Science*, 342, 1076-1080.

[14]. Zell, T. And Milstein, D., 2015, Hydrogenation and Dehydrogenation Iron Pincer Catalysts Capable of Metal−Ligand Cooperation by Aromatization/Dearomatization, *Acc. Chem. Res.*, 48, 1979-1994.

[15]. Wang, S. And Liu, H., 2007, Selective hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol on Cu–ZnO catalysts, *Catalysis Letters*, 117(1-2), 62-67.

[16]. Rehman, M.Z., Kazi, A.A., Ahmad, S., Khan, G.R., 2004, Comparative Study of Carbonyl Protecting Groups in the Synthesis of Hydrocortisone-21-Acetate, *Jour. Chem. Soc. Pak.*, 4(26), 404-411.

[17]. Baker, R.H. and Schuetz, R., 1947, High Pressure Hydrogenations with Adams Catalyst, *Evanston*, 69, 1250-1252.

[18]. Reetz, M.T. and Koch, M.G., 1999, Water-Soluble Colloidal Adams Catalyst: Preparation and Use in Catalysis, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 7933-7934.

[19]. Bachiller-Baeza, B., Guerrero-Ruiz, A., Rodríguez-Ramos, I., 2000, Role of the residual chlorides in platinum and ruthenium catalysts for the hydrogenation of α,β-unsaturated aldehydes, *Applied Catalysis A: General*, 192, 289-297.

[20]. Jacinto, M.J., Landers, R., Rossi, L.M., 2009, Preparation of supported Pt(0) nanoparticles as efficient recyclable catalysts for hydrogenation of alkenes and ketones, *Catalysis Communications*, 10, 1971-1974.

[21]. He, J., Kunitake, T., Nakao, A., 2003, Facile In Situ Synthesis of Noble Metal Nanoparticles in Porous Cellulose Fibers, *Chem. Mater.*, 15, 4401-4406.

[22]. Taylor, M.J., Durndell, L.J., Isaacs, M.A., Parlett, C.M.A., Wilson, K., Lee, A.F., Kyriakou, G., 2016, Highly selective hydrogenation of furfural over supported Pt nanoparticles under mild conditions, *Applied Catalysis B:Environmental*, 180, 580-585.

[23]. Brieger, G. and Nestrick, T.J., 1973, Catalytic Transfer Hydrogenation, *Chemical Reviews*, 74(5), 567-580.

[24]. Ozawa, Y., Tochihara, Y., Nagai, M., Omi, S., 2003, PdO/Al_2O_3 in catalytic combustion of methane: stabilization and deactivation, *Chemical Engineering Science*, 58, 671-677.

[25]. Wang, K., Huang, T., Liu, H., Zhao, Y., Liu, H., Sun, C., 2008, Size control synthesis of palladium oxide nanoparticles by microwave irradiation, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 325, 21–25.

[26]. Albuquerque, B.L., Denicourt-Nowicki, A., Mériadec, C., Domingos, J.B., Roucoux, A., 2016, Water soluble polymer–surfactant complexes-stabilized Pd(0) nanocatalysts: Characterization and structure–activity relationships in biphasic hydrogenation of alkenes and α,β-unsaturated ketones, *Journal of Catalysis*, 340, 144-153.

[27]. Nasrollahzadeh, M., 2014, Green synthesis and catalytic properties of palladium nanoparticles for the direct reductive amination of aldehydes and hydrogenation of unsaturated ketones, *New J. Chem.*, 38, 5544-5550.

[28]. Mandal, S., Roy, D., Chaudhari, R.V., Sastry, M., 2004, Pt and Pd Nanoparticles Immobilized on Amine-Functionalized Zeolite: Excellent Catalysts for Hydrogenation and Heck Reactions, *Chem. Mater.*, 16, 3714-3724.

[29]. Li, S., Chen, G., Sun, L., 2011, Selective hydrogenation of 3,3-dimethylbutanoyl chloride to 3,3-dimethylbutyraldehyde with silica supported Pd nanoparticle catalyst, *Catalysis Communications*, 12, 813-816.

[30]. Sadeghmoghaddam, E., Gaïeb, K., Shon, Y.S., 2011, Catalytic isomerization of allyl alcohols to carbonyl compounds using poisoned Pd nanoparticles, *Applied Catalysis A: General*, 405, 137-141.

[31]. Noël, S., Léger, B., Ponchel, A., Hapiot, F., Monflier, E., 2014, Effective Catalytic Hydrogenation of Fatty Acids Methyl Esters by Aqueous Rhodium(0) Nanoparticles Stabilized by Cyclodextrin-Based Polymers, *Chemical Engineering Transactions*, 37, 337-342.

[32]. Yoshida, H., Onodera, Y., Fujita, S.İ., Kawamori, H., Arai, M., 2015, Solvent effects in heterogeneous selective hydrogenation of acetophenone: differences between Rh/C and Rh/Al_2O_3 catalysts and the superiority of water as a functional solvent, *Green Chem.*, 17, 1877-1883.

[33]. A. Ali, A.G., Ali, L.I., Aboul-Fotouh, S.M., Aboul-Gheit, A.K., 1998, Hydrogenation of aromatics on modified platinum-alumina catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 170, 285-296.

[34]. Saudan, L.A., Saudan, C.M., Debieux, C. Wyss, P., 2007, Dihydrogen Reduction of Carboxylic Esters to Alcohols under the Catalysis of Homogeneous Ruthenium Complexes: High Efficiency and Unprecedented Chemoselectivity, *Angew. Chem.*, 119, 7617-7620.

[35]. Takeda, Y. Nakagawa, Y., Tomishige, K., 2012, Selective hydrogenation of higher saturated carboxylic acids to alcohols using a ReO_x–Pd/SiO_2 catalyst, *Catal. Sci. Technol.*, 2, 2221-2223.

[36]. Pavlic, A.A. and Adkins, H., 1946, Preparation of a Raney Nickel Catalyst, *A Com. From The Lab. of Org. Chem. of The Univ. Wisconsin*, 1471.

[37]. Simion, A.M., Arimura, T., Simion, C., 2013, Reaction of cinnamaldehyde and derivatives with Raney Ni–Al alloy and Al powder in water. Reduction or oxido-reduction?, *Comptes Rendus Chimie*, 16, 476-481.

[38]. Rentner, J., Kljajic, M., Breinbauer, R., 2014, Recent advances and applications of reductive desulfurization in organic synthesis, *Tetrahedron*, 70, 8983-9027.

[39]. Manyar, H.G., Paun, C., Pilus, R., Rooney, D.W., Thompson, J.M., Hardacre, C., 2010, Highly selective and efficient hydrogenation of carboxylic acids to alcohols using titania supported Pt catalysts, *Chem. Commun.*, 46, 6279-6281.

[40]. Pouilloux, Y., Autin, F., Barrault, J., 2000, Selective hydrogenation of methyl oleate into unsaturated alcohols Relationships between catalytic properties and composition of cobalt–tin catalysts, *Catalysis Today*, 63, 87-100.

[41]. Wen, J., Jiang, J., Zhang, X., 2016, Rhodium-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation of α,β-Unsaturated Carbonyl Compounds via Thiourea Hydrogen Bonding, *Organic Letters*, 18, 4451-4453.

[42]. Moret, S., Dyson, P.J., Laurenczy, G., 2014, Direct synthesis of formic acid from carbon dioxide by hydrogenation in acidic media, *Nat. Commun.*, 5, 4017-4022.

[43]. Zirakzadeh, A., De Aguiar, Sara R.M.M., Widhalm, M., Mereiter, K., Kirchner, K., 2016, Iron(II) complexes featuring chiral PNNP diferrocene: Synthesis and characterization of potential hydrogenation catalysts, *Jornal of Organometallic Chemistry*, 819, 260-265.

[44]. Hernández, W.Y., De Vlieger, K., Van Der Voort, P., Verberckmoes, A., 2016, Ni-Cu Hydrotalcite-Derived Mixed Oxides as Highly Selective and Stable Catalysts for the Synthesis of β-Branched Bioalcohols by the Guerbet Reaction, *Chem. Sus. Chem.*, 9, 3196-3205.

[45]. Jung, A., Jess, A., Schubert, T., Schütz, W., 2009, Performance of carbon nanomaterial (nanotubes and nanofibres) supported platinum and palladium catalysts for the hydrogenation of cinnamaldehyde and of 1-octyne, *Applied Catalysis A: General*, 362, 95-105.

[46]. Falorni, M., Giacomelli, G., Porcheddu, A., Taddei, M., 1999, A Simple Method for the Reduction of Carboxylic Acids to Aldehydes or Alcohols Using H_2 and Pd/C, *J. Org. Chem.*, 64, 8962-8964.

[47]. Mori, A., Miyakawa, Y., Ohashi, E., Haga, T., Maegawa, T., Sajiki, H., 2006, Pd/C-Catalyzed Chemoselective Hydrogenation in the Presence of Diphenylsulfide, *Organic Letters*, 8(15), 3279-3281.

[48]. Azcan, N., Danisman, A., 2007, Alkali catalyzed transesterification of cottonseed oil by microwave irradiation, *Fuel*, 86, 2639-2644.

[49]. Yilmaz, S., Ucar, S., Artok, L., Gulec, H., 2005, The kinetics of citral hydrogenation over Pd supported on clinoptilolite rich natural zeolite, *Applied Catalysis A: General*, 287, 261-266.

[50]. Pan, H., Li, X., Yu, Y., Li, J., Hu, J., Guan, Y., Wu, P., 2015, Pt nanoparticles entrapped in mesoporous metal–organic frameworks MIL-101 as an efficient catalyst for liquid-phase hydrogenation of benzaldehydes and nitrobenzenes, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 399, 1-9.

[51]. Shih, Y.H., Hsu, C.Y., Su, Y.F., 2011, Reduction of hexachlorobenzene by nanoscale zero-valent iron: Kinetics, pH effect,and degradation mechanism, *Seperation and Purification Tech.*, 76, 268-274.

[52]. Haffad, D., Kameswari, U., Bettahar, M.M., Chambellan, A., Lavalley, J.C., 1997, Reduction of Benzaldehyde on Metal Oxides, *Journal of Catalysis*, 172, 85-92.

[53]. Divakar, D., Manikandan, D., Kalidoss, G., Sivakumar, T., 2008, Hydrogenation of Benzaldehyde over Palladium Intercalated Bentonite Catalysts: Kinetic Studies, *Catal. Lett.*, 125, 277-282.

[54]. Uraz, C., Atalay, F.S., 1999, *Performance of Three-Phase Reactors for Hydrogenation of Crotonaldehyde*, Ph.D Thesis, Ege Üniversitesi.

[55]. Zhang, C., Lu, J. Li, M., Wang, Y. Zhang, Z., Chen, H., Wang, F., 2016, Transfer hydrogenation of nitroarenes with hydrazine at near-room temperature catalysed by a MoO_2 catalyst, *Green Chem.*, 18, 2435-2442.

[56]. Beswick, O., Parastaev, A., Yuranov, I., LaGrange, T., Dyson, P.J., Kiwi-Minsker, L., 2017, Highly dispersed cobalt oxides nanoparticles on activated carbonfibres as efficient structured catalysts for the transfer hydrogenationof *m*-nitrostyrene, *Catalysis Today*, 279, 29-35.

[57]. Lucas, S.J., Crossley, B.D., Pettman, A.J., Vassileiou, A.D., Screen, Thomas E.O., Blacker A.J., McGowan, P.C., 2013, A robust method to heterogenise and recycle group 9 catalysts, *Chem. Commun.*, 49, 5562-5564.

[58]. Gichumbi, J.M., Friedrich, H.B., Omondi, B., 2016, Application of arene ruthenium(II) complexes with pyridine-2-carboxaldimine ligands in the transfer hydrogenation of ketones, *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical*, 416, 29-38.

[59]. Knoevenagel, E., Bergdolt, B., 1903, Ueber das Verhalten des $\Delta_{2.5}$-Dihydroterephtalsäuredimethylesters bei höheren Temperaturen und in Gegenwart von Palladiummohr, *Chem. Ber.*, 36, 2857-2860.

[60]. Samec, Joseph S.M., Bäckvall, J.E., Andersson, P.G., Brandt, P., 2006, Mechanistic aspects of transition metal-catalyzed hydrogen transfer reactions, *Chem. Soc. Rev.*, 35, 237-248.

[61]. Clapham, S.E., Hadzovic, A., Morris, R.H., 2004, Mechanisms of the H_2-hydrogenation and transfer hydrogenation of polar bonds catalyzed by ruthenium hydride complexes, *Coordination Chemistry Reviews*, 248, 2201-2237.

[62]. Kathó, Á., Szatmári, I., Papp, G., Joó, F., 2015, Effect of 2-Propanol on the Transfer Hydrogenation of Aldehydes by Aqueous Sodium Formate using a Rhodium(i)-sulfonated Triphenylphosphine Catalyst, *Chimia*, 69(6), 339-344.

[63]. Li, Y.Y., Yu, S.L., Shen, W.Y., Gao, J.X., 2015, Iron‐, Cobalt‐, and Nickel-Catalyzed Asymmetric Transfer Hydrogenation and Asymmetric Hydrogenation of Ketones, *Acc. Chem. Res.*, 48, 2587-2598.

[64]. Zhou, X., Wu, X., Yang, B., Xiao, J., 2012, Varying the ratio of formic acid to triethylamine impacts on asymmetric transfer hydrogenation of ketones, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 357, 133-140.

[65]. Malacea, R., Poli, R., Manoury, E., 2010, Asymmetric hydrosilylation, transfer hydrogenation and hydrogenation of ketones catalyzed by iridium complexes, *Coordination Chem. Rev.*, 254, 729-752.

[66]. Dong, Z.R., Li, Y.Y, Chen, J.S., Li, B.Z., Xing, Y., Gao, J.X., 2005, Highly Efficient Iridium Catalyst for Asymmetric Transfer Hydrogenation of Aromatic Ketones under Base-Free Conditions, *Organic Letters*, 7(6), 1043-1045.

[67]. Díaz-Álvarez, A.E. and Cadierno, V., 2013, Glycerol: A promising Green Solvent and Reducing Agent for Metal-Catalyzed Transfer Hydrogenation Reactions and Nanoparticles Formation, *Appl. Sci.*, 3, 55-69.

[68]. Claus, P., 1998, Selective hydrogenation of *α,β*-unsaturated aldehydes and other C=O and C=C bonds containing compounds, *Topics in Catalysis*, 5, 51-62.

[69]. Zhang, G. and Hanson, S. K., 2013, Cobalt-Catalyzed Transfer Hydrogenation of C=O and C=N Bonds, *Chem. Commun.*, 49, 10151−10153.

[70]. Azua, A., Mata, J. A., Peris, E., Lamaty, F., Martinez, J., Colacino, E., 2012, Alternative Energy Input for Transfer Hydrogenation using Iridium NHC Based Catalysts in Glycerol as Hydrogen Donor and Solvent, *Organometallics*, 31, 3911−3919.

[71]. Hsu, S.-F., Plietker, B., 2014, Selective Transfer Hydrogenation and Hydrogenation of Ketones Using a Defined Monofunctional ($\hat{P}$N-(Bn)$\hat{N}$(Bn)$\hat{P}$)−Ru^{II} Complex, *Chem.-Eur. J.*, 20, 4242−4245.

[72]. Alonso, F., Riente, P., Yus, M., 2011, Nickel Nanoparticles in Hydrogen Transfer Reactions, *Acc. Chem. Res.* 44, 379−391.

[73]. Radhakrishan, R., Do, D. M., Jaenicke, S., Sasson, Y., Chuah, G.-K., 2011, Potassium Phosphate as a Solid Base Catalyst for the Catalytic Transfer Hydrogenation of Aldehydes and Ketones, *ACS Catal.*, 1, 1631−1636.

[74]. Uysal, B., Buyuktas, B.S., 2010, Kinetics of catalytic Meerwein–Ponndorf–Verley reduction of aldehydes and ketones using boron triethoxide, *Chemical Papers*, 64(1), 123-126.

[75]. Chen, T. Y., Tsutsumi, R., Montgomery, T. P., Volchkov, I., Krische, M. J., 2015, Ruthenium-Catalyzed C−C Coupling of Amino Alcohols with Dienes via Transfer Hydrogenation: Redox-Triggered Imine Addition and Related Hydroaminoalkylations. *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 1798−1801.

[76]. Prokopchuk, D. E., Sonnenberg, J. F., Meyer, N., Zimmer-De Iuliis, M., Lough, A. J., Morris, R. H., 2012, Spectroscopic and DFT Study of Ferraaziridine Complexes Formed in the Transfer Hydrogenation of Acetophenone Catalyzed Using trans-[Fe(CO)(NCMe)-($PPh_2C_6H_4CH{=}NCH_2-$)$_2$-κ^4*P,N,N,P*]$(BF_4)_2$, *Organometallics*, 31, 3056−3064.

[77]. Tian, Z., Li, Q., Hou, J., Li, Y., Ai, S., 2016, Highly selective hydrogenation of α,β-unsaturated aldehydes by Pt catalysts supported on Fe-based layered double hydroxides and derived mixed metal oxides, *Catal. Sci. Technol.*, 6, 703-707.

[78]. Hassan, H.A., 2013, *SELECTIVE HYDROGENATION OF CITRAL OVER MESOPOROUS Ru/TiO_2/SiO_2 CATALYSTS*, Thesis (Master), Izmir Institute of Technology.

[79]. Espro, C., Donato, A., Galvano, S., Neri, G., 2016, On the formation of cinnamyl alcohol during the hydrogenation of cinnamaldehyde under mild conditions on supported palladium catalysts, *Reac. Kinet. Mech. Cat.*, 118, 223-233.

[80]. Ammari, F., Lamotte, J., Touroude, R., 2004, An emergent catalytic material: Pt/ZnO catalyst for selective hydrogenation of crotonaldehyde, *Journal of Catalysis*, 221, 32-42.

[81]. Saadi, A., Merabti, R., Rassoul, Z., Bettahar, M.M., 2006, Benzaldehyde hydrogenation over supported nickel catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 253, 79-85.

[82]. Saadi, A., Rassoul, Z., Bettahar, M.M., 2006, Reduction of benzaldehyde on alkaline earth metal oxides, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 258, 59-67.

[83]. Jiang, H.Y. and Zheng, X.X., 2015, Tuning the chemoselective hydrogenation of aromatic ketones, aromatic aldehydes and quinolines catalyzed by phosphine functionalized ionic liquid stabilized ruthenium nanoparticles, *Catal. Sci. Technol.*, 5, 3728-3734.

[84]. Santori, G.F., Casella, M.L., Ferretti, O.A., 2002, Hydrogenation of carbonyl compounds using tin-modified platinum-based catalysts prepared via surface organometallic chemistry on metals (SOMC/M), *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 186, 223-239.

[85]. Amezcua, K.L., Mull, T.J., Mayhugh, A.L., Cordes, D.B., 2015, Development and Evaluation of a Borohydride-palladium System for Selective Reduction of the C=C Bond of α,β-unsaturated Carbonyl Compounds, *Int. J. Undergrad. Res. Creat. Act.*, 7(5), 1-13.

[86]. Prakash, M.G., Mahalakshmy, R., Krishnamurthy, K.R., Viswanathan, 2015, Selective hydrogenation of cinnamaldehyde on nickel nanoparticles supported on titania: role of catalyst preparation methods, *Catal. Sci. Technol.*, 5, 3313-3321.

[87]. Gkizis, P.L., Stratakis, M., Lykakis, I.N., 2013, Catalytic activation of hydrazine hydrate by gold nanoparticles: Chemoselective reduction of nitro compounds into amines, *Catalysis Communications,* 36, 48–51.

[88]. Jenck, J., Germain, J.-E, 1980, High-pressure competitive hydrogenation of aldehydes, ketones, and olefins on copper chromite catalyst, *Journal of Catalysis*, 65(1), 141-149.

[89]. Zu, K., Pizzurro, T.A., Lewandowski, T.A., Goodman, J.E., 2017, Pharmacokinetic data reduce uncertainty in the acceptable daily intake for benzoic acid and its salts, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 89, 83-94.

[90]. Li, M, Wang, X, Cardenas-Lizana, F., Keane, M.A., 2017, Effect of support redox character on catalytic performance in the gas phase hydrogenation of benzaldehyde and nitrobenzene over supported gold, *Catalysis Today*, 279(1), 19-28.

[91]. Sawadjoon, S. Lundstedt, A., Samec, J.S.M., 2013, Pd-Catalyzed Transfer Hydrogenolysis of Primary, Secondary, and Tertiary Benzylic Alcohols by Formic Acid: A Mechanistic Study, *ACS Catal.*, 3, 635-642.

[92]. Li, X., Zheng, W., Pan, H., Yu, Y., Chen, L., Wu, P., 2013, Pt nanoparticles supported on highly dispersed TiO_2 coated on SBA-15 as an efficient and recyclable catalyst for liquid-phase hydrogenation, *Journal of Catalysis*, 300, 9-19.

[93]. Yoshida, K., Gonzalez-Arellano, C., Luque, R., Gai, P.L., 2010, Efficient hydrogenation of carbonyl compounds using low-loaded supported copper nanoparticles under microwave irradiation, *Applied Catalysis A:General*, 379, 38-44.

[94]. De Lange, M.W., van Ommen, J.G., Lefferts, L., 2002, Deoxygenation of benzoic acid on metal oxides 2. Formation of byproducts, *Applied Catalysis A: General*, 231, 17-26.

[95]. Poondi, D., Vannice, M.A., 1997, The influence of MS1 (metal-support interactions) on phenylacetaldehyde hydrogenation over Pt catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 124, 79-89.

[96]. Baghbanian, S.M., Farhang, M., Vahdat, S.M., Tajbakhsh, M., 2015, Hydrogenation of arenes, nitroarenes, and alkenes catalyzed by rhodium nanoparticles supported on natural nanozeolite clinoptilolite, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 407, 128-136.

[97]. Gupta, M., He, J., Nguyen, T., Petzold, F., Fonseca, D., Jasinski, J.B., Sunkara, M.K., 2016, "Nanowire catalysts for ultra-deep hydro-desulfurization and aromatic hydrogenation", *Applied Catalysis B: Environmental*, 180, 246-254.

[98]. Egorova, M. And Prins, R., 2004, Competitive hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene, hydrodenitrogenation of 2-methylpyridine, and hydrogenation of naphthalene over sulfided NiMo/γ -Al_2O_3, *Journal of Catalysis*, 224, 278-287.

[99]. Corma, A., Martínez, A., Martínez-Soria, V., 1997, Hydrogenation of Aromatics in Diesel Fuels on Pt/MCM-41 Catalysts, *Journal of Catalysis*, 169, 480-489.

[100]. Li, X., Zhou, F., Wang, A., Wang, L., Wang, Y., 2012, Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene over MCM-41-Supported Pd and Pt Catalysts, *Energy Fuels*, 26, 4671-4679.

[101]. Zhao, M., Sun, L., Crooks, R.M., 1998, Preparation of Cu Nanoclusters within Dendrimer Templates, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 4877-4878.

[102]. Téllez-Romero, J.G., Cuevas-García, R., Ramírez, J., Castillo-Villalón, P., Contreras-Bárbara, R., Salcedo-Luna, M.C., Puente-Lee, R.I., 2015, Simultaneous naphthalene and thiophene hydrogenation over Ni(X)–Pt/HMOR catalysts, *Catalysis Today*, 250, 12-20.

[103]. Yeung, K.L., and Wolf, E.E., 1991, A scanning tunneling microscopy study of the platinum catalysts particles supported on graphite, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 9(2), 798-803.

[104]. Chen, H., Huang, D., Su, X., Huang, J., Jing, X., Du, M., Sun, D., Jia, L., Li, Q., 2015, Fabrication of Pd/ɣ-Al_2O_3 catalysts for hydrogenation of 2-ethyl-9,10-

anthraquinone assisted by plant-mediated strategy, *Chemical Engineering Journal*, 262, 356–363.

[105]. Chen, Z., Cui, Z.M., Niu, F., Jiang, L., Song, W.G., 2010, Pd nanoparticles in silica hollow spheres with mesoporous walls: a nanoreactor with extremely high activity, *Chem. Commun.*, 46, 6524-6526.

[106]. Liang, Q., Liu, J., Wei, Y., Zhao, Z., MacLachlan, M.J., 2013, Palladium nanoparticles supported on a triptycene-based microporous polymer: highly active catalysts for CO oxidation, *Chem. Commun.*, 49, 8928-8930.

[107]. He, C., Li, J., Zhang, X., Yin, L., Chen, J., Gao, S., 2012, Highly active Pd-based catalysts with hierarchical pore structure for tolüene oxidation: Catalyst property and reaction determining factor, *Chemical Engineering Journal,* 180, 46–56.

[108]. Li, D., Nishijima, A., Morris, D.E., Guthrie, G.D., 1999, Activity and Structure of Hydrotreating Ni, Mo, and Ni–Mo Sulfide Catalysts Supported on γ-Al_2O_3–USY Zeolite, *Journal of Catalysis,* 188, 111–124.

[109]. Li, Y., Pan, D., Yu, C., Fan, Y., Bao, X., 2012, Synthesis and hydrodesulfurization properties of NiW catalyst supported on high-aluminum-content, highly ordered, and hydrothermally stable Al-SBA-15*, Journal of Catalysis*, 286, 124–136.

[110]. Fu, W., Zhang, L., Wu, D., Xiang, M., Zhuo, Q., Huang, K., Tao, Z., Tang, T., 2015, Mesoporous zeolite-supported metal sulfide catalysts with high activities in the deep hydrogenation of phenanthrene, *Journal of Catalysis,* 330, 423–433.

[111]. Pinna, F., Menegazzo, F., Signoretto, M., Canton, P., Fagherazzi, G., Pernicone, N., 2001, Consecutive hydrogenation of benzaldehyde over Pd catalysts Influence of supports and sulfur poisoning, *Applied Catalysis A: General,* 219, 195–200.

[112]. Menegazzo, F., Canton, P., Pinna, F., Pernicone, N., 2008, Bimetallic Pd–Au catalysts for benzaldehyde hydrogenation: Effects of preparation and of sulfur poisoning, *Catalysis Communications,* 9, 2353–2356.

[113]. Perret, N., Cárdenas-Lizana, F., Keane, M.A., 2011, Selective hydrogenation of benzaldehyde to benzyl alcohol over Au/Al_2O_3, *Catalysis Communications,* 16, 159–164.

[114]. Langella, A., Pansini, M., Cappelletti, P., de Gennaro, B., de Gennaro, M., Colella, C., 2000, NH^{+4} , Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} and Pb^{2+} exchange for Na^{+} in a sedimentary

clinoptilolite, North Sardinia, Italy, *Microporous and Mesoporous Materials,* 37, 337–343.

[115]. Wu, Q.J., Wang, L.C., Zhou, Y.M., Zhang, J.F., Wang, T., 2013, Effects of clinoptilolite and modified clinoptilolite on the growth performance, intestinal microflora, and gut parameters of broilers [1], *Poultry Science*, 92, 684-692.

[116]. Lin, H., Liu, Q., Dong, Y., Chen, Y., Huo, H., Liu, S., 2013, Study on Channel Features and Mechanism of Clinoptilolite Modified by $LaCl_3$, *Journal of Materials Science Research*, 2(4), 37-44.

[117]. Akhigbe, L., Ouki, S., Saroj, D., Lim, X.M., 2014, Silver-modified clinoptilolite for the removal of *Escherichia coli* and heavy metals from aqueous solutions, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 21, 10940-10948.

[118]. Gallezot, P., Giroir-Fendler, A., Richard, D., 1990, CHEMIOSELECTIVITY IN CINNAMALDEHYDE HYDROGENATION INDUCED BY SHAPE SELECTIVITY EFFECTS IN Pt-Y ZEOLITE CATALYSTS, *Catalysis Letters*, 5, 169-174.

[119]. Özçelik, Z., Pozan Soylu, G.S., Boz, İ., 2009, Catalytic combustion of toluene over Mn, Fe and Co-exchanged clinoptilolite support, *Chemical Engineering Journal,* 155, 94–100.

[120]. Lee, S.C., Hsieh, C.C., Chen, C.H., Chen, Y.S., 2013, CO_2 Adsorption by Y-Type Zeolite Impregnated with Amines in Indoor Air, *Aerosol and Air Quality Research*, 13, 360–366.

[121]. Liu, X., Gao, F., Xu, J., Zhou, L., Liu, H., Hu, J., 2016, Zeolite@Mesoporous silica-supported-amine hybrids for the capture of CO_2 in the presence of water, *Microporous and Mesoporous Materials*, 222, 113-119.

[122]. Yasuda, H., Yoshimura, Y., 1997, Hydrogenation of tetralin over zeolite-supported Pd-Pt catalysts in the presence of dibenzothiophene, *Catalysis Letters*, 46, 43-48.

[123]. Rosso, I., Galletti, C., Saracco, G., Garrone, E., Specchia, V., 2004, Development of A zeolites-supported noble-metal catalysts for CO preferential oxidation: H_2 gas purification for fuel cell, *Applied Catalysis B: Environmental,* 48, 195–203.

[124]. Laskar, D.D., Tucker, M.P., Chen, X., Helms, G.L., Yang, B., 2014, Noble-metal catalyzed hydrodeoxygenation of biomass-derived lignin to aromatic hydrocarbons, *Green Chem.*, 16, 897-910.

[125]. Primo, A. and Garcia, H, 2014, Zeolites as catalysts in oil refining, *Chem. Soc. Rev.*, 43, 7548-7561.

[126]. Šťastná, E., Černỳ, I., Pouzar, V., Chodounská, H., 2010, Stereoselectivity of sodium borohydride reduction of saturated steroidal ketones utilizing conditions of Luche reduction, *Steroids,* 75, 721-725.

[127]. Paganini, M.C., Chiesa, M., Giamello, E., Coluccia, S., Martra, G., Murphy, D.M., Pacchioni, 1999, Colour centres at the surface of alkali-earth oxides. A new hypothesis on the location of surface electron traps, *Surface Science*, 421, 246-262.

[128]. Stefanovich, E.V. and Truong, T.N., 1995, Correlation between the Madelung field and the reactivity of the MgO low-coordinated surface sites, *J. Chem. Phys.*, 102, 5071-5076.

[129]. Saadi, A., Rassoul, Z., Bettahar, M.M., 2000, Gas phase hydrogenation of benzaldehyde over supported copper catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,* 164, 205–216.

[130]. Pozan Soylu, G.S., Özçelik, Z., Boz, I., 2010, Total oxidation of toluene over metal oxides supported on a natural clinoptilolite-type zeolite, *Chemical Engineering Journal*, 162, 380–387.

[131]. Pozan, G.S. and Boz, I., 2006, Catalytic hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol on Pd/Rh/C catalysts, *Journal of Hazardous Materials*, B136, 917–921.

[132]. Mohd Hanim, S.A., Nik Malek, N.A.N., Ibrahim, Z., 2016, Amine-functionalized, silver-exchanged zeolite NaY: Preparation,characterization and antibacterial activity, *Applied Surface Science*, 360, 121–130.

[133]. Phenom-World, B.V., 2017, Different Types of SEM Imaging – BSE and Secondary Electron Imaging, https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=14309, [Ziyaret tarihi: 10 Ekim 2017].

[134]. Mukherjee, S. And Vannice, M.A., 2006, Solvent effects in liquid-phase reactions I. Activity and selectivity during citral hydrogenation on Pt/SiO_2 and evaluation of mass transfer effects, *Journal of Catalysis*, 243, 108–130.

[135]. Lercher, J.A., Gründling, C., Eder-Mirth, G., 1996, Infrared studies of the surface acidity of oxides and zeolites using adsorbed probe molecules, *Catalysis Today*, 27, 353-376.

EKLER

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Yaşar ZENGİN
Doğum Yeri	Trabzon-Of
Doğum Tarihi	08.03.1990
Uyruğu	☑ T.C. ❒ Diğer:
Telefon	+90 531 269 5686
E-Posta Adresi	yasarzengin461@gmail.com
Web Adresi	www.linkedin.com/in/yaşar-zengin-a07b63b4/



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	TC. SİVAS CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Kimya Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	Tarih girmek için tıklayın veya dokunun.

Yüksek Lisans	
Üniversite	TC. İSTANBUL CERRAHPAŞA ÜNİVERSİTESİ
Enstitü Adı	Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği A.B.D.
Programı	Proses ve Reaktör Tasarımı Tezli Y.L. Programı

Makale ve Bildiriler

Tan, E., Karakus, S., P. Soylu, G.S., Birer, Ö., Zengin, Y., Kilislioglu, A., 2017, Formation and distribution of ZnO nanoparticles and its effect on *E. coli* in the presence of sepiolite and silica within the chitosan matrix via sonochemistry, *Ultrasonics Sonochemistry*, 38, 720-725.

Zengin, Y., P.Soylu, G.S., 2018, Enhancement of Photocatalytic Performance with Metal Oxide V_2O_5 Catalyst Under Different Light Source Illumination, *Environmental Engineering Science*, 35, 4-12.