

**T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**POLAR VE NON-POLAR SOLVENTLERİN KATALİTİK
OKSİDASYON İLE GİDERİMİ VE ETKİN KATALİZÖR
GELİŞTİRİLMESİ**

ZEHRA BETÜL ÖCAL

**DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

DANIŞMAN: PROF. DR. AHMET KARAGÜNDÜZ

NİSAN 2024

**T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜST EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**POLAR VE NON-POLAR SOLVENTLERİN KATALİTİK
OKSİDASYON İLE GİDERİMİ VE ETKİN KATALİZÖR
GELİŞTİRİLMESİ**

ZEHRA BETÜL ÖCAL

**DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

DANIŞMAN: PROF. DR. AHMET KARAGÜNDÜZ

NİSAN 2024

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL

REMOVAL OF POLAR AND NON-POLAR SOLVENTS
BY CATALYTIC OXIDATION AND DEVELOPMENT
OF EFFECTIVE CATALYST

ZEHRA BETÜL ÖCAL

A THESIS OF DOCTORATE
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

ADVISOR: PROF.DR. AHMET KARAGÜNDÜZ

APRIL 2024

DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun 11/03/2024 tarih ve 2024/18 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 03/04/2024 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Zehra Betül ÖCAL'ın tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Ahmet KARAGÜNDÜZ

ÜYE : Prof. Dr. Alireza KHATAEE

ÜYE : Prof. Dr. H. Cengiz YATMAZ


ÜYE : Prof. Dr. Erhan GENGEÇ

ÜYE : Doç Dr. Derya Yüksel İMER

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR



*Eğitim hayatım boyunca,
maddi ve manevi desteğini
benden esirgemeyen annem
Emine ARMAN ÖCAL ve babam
Fazlı ÖCAL'a...*

ÖZET

Tez çalışması; polar ve non-polar solventlerin katalitik oksidasyon yöntemiyle etkili ve ekonomik bir şekilde giderilmesini sağlayan katalizörlerin üretilmesi, incelenmesi ve uygulanmasını amaçlamaktadır. Bu amaçla farklı destek maddeleri ve farklı etkin maddeler kullanılarak 3 farklı katalizör grubu tespit edilmiştir. Destek maddeleri yıllardır geniş yüzey alanıyla katalitik uygulamalarda destek maddesi olarak tercih edilen aktif karbon ve pek çok uygulama alanı sunan hidrotalsit türevidir. Aktif maddeler olarak katalitik uygulamalarda kendine sıklıkla yer bulan Ce ve Co'nun Mn ile sinerjik etkisi gözlenmiştir. Toplam 13 katalizör (Ce-AC, Ce₄Mn-AC, CeMn-AC, CeMn₄-AC, Mn-AC, CeMn, Co-AC, Co₄Mn-AC, CoMn-AC, CoMn₄-AC, CoMn CeCuFe-LDH ve CuFe-LDH), katalizör yapısına göre tespit edilen 3 farklı akış hızı, 5 sıcaklık (250-450°C) ve 2 farklı solvent ile gerçekleştirilen çalışmalarda, oksidasyon performansları, CO₂ konsantrasyonları, katalizörlerin neme karşı dirençleri ve yeniden kullanılabilirlikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Ce'un katalitik oksidasyon üzerinde oldukça etkili olduğunu göstermiştir. Ce hem Mn hem de CuFe ile sinerjik etki göstermiş ve katalitik oksidasyon performansını artırmıştır. En etkili katalizörler olan Ce₄Mn-AC ve CeCuFe-LDH DMAC oksidasyonunda %90 üzerinde performans göstermiştir. Ayrıca Ce'un katalizör ömrünü uzattığı 6 saatlik 9 çalışma döngüsü sonucunda elde edilen veriler ile tespit edilmiştir. CeCuFe-LDH bu döngü sonucunda %5,8'lik performans kaybı gösterirken, Ce₄Mn-AC yalnızca %2,8 performans kaybına uğramıştır. Ayrıca Ce'un neme karşı direnci artırdığı, DMAC sulu çözeltilerinin oksidasyonu çalışmaları gerçekleştirilerek tespit edilmiştir. Böylelikle daha önce çalışılmamış olan DMAC katalitik oksidasyon prosesi için etkili katalizörler önerilmiştir. Buna ek olarak tez çalışmasının en önemli adımlarından olan DMAC katalitik oksidasyon mekanizmasının aydınlatılması için oksidasyon gazı karışımının analizi gerçekleştirilmiş ve ara ürünler de tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar reaksiyonun kısıtlayıcı reaktifinin oksijen olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: DMAC, Katalitik oksidasyon, Ksilen, Seryum, Uçucu organik bileşikler.

ABSTRACT

This study aims to produce, investigate and application of the catalysts that enable the effective and economical removal of polar and non-polar solvents by catalytic oxidation method. For this purpose, three different catalyst groups were identified using different support materials and different active ingredients. Support materials are activated carbon, which has been preferred as support material in catalytic applications for years with its large surface area, and hydrotalcite derivative, which offers many application areas. A synergistic effect of Ce and Co, which are frequently used in catalytic applications as active substances, with Mn has been observed. 13 catalysts (Ce-AC, Ce₄Mn-AC, CeMn-AC, CeMn₄-AC, Mn-AC, CeMn, Co-AC, Co₄Mn-AC, CoMn-AC, CoMn₄-AC, CoMn CeCuFe-LDH and CuFe-LDH), oxidation performances, CO₂ concentrations, resistance to moisture and reusability of catalysts were examined in studies carried out with 3 different flow rates, 5 temperatures (250-450°C) and 2 different solvents determined according to the catalyst structure. The results obtained showed that Ce is very effective on catalytic oxidation. Ce showed a synergistic effect with both Mn and CuFe and increased the catalytic oxidation performance. The most effective catalysts, Ce₄Mn-AC and CeCuFe-LDH, showed over 90% performance in DMAC oxidation. In addition, it was determined that Ce extended the catalyst life with the data obtained as a result of 9 working cycles of 6 hours. While CeCuFe-LDH showed a 5.8% performance loss as a result of this cycle, Ce₄Mn-AC suffered only a 2.8% performance loss. In addition, it was determined by carrying out oxidation studies of DMAC aqueous solutions that Ce increased the resistance to moisture. Thus, effective catalysts have been proposed for the DMAC catalytic oxidation process, which has not been studied before. In addition, in order to elucidate the DMAC catalytic oxidation mechanism, which is one of the most important steps of the thesis study, the oxidation gas mixture was analyzed and intermediate products were identified. The results obtained showed that the limiting reagent of the reaction was oxygen.

Keywords: Catalytic oxidation, Cerium, DMAC, Xylene, Volatile organic compounds.

TEŞEKKÜR

Akademik kariyerim ve doktora tez çalışmam sürecinde kıymetli bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen, çalışmamın her adımında bana destek sağlayan çok kıymetli danışmanım Prof. Dr. Ahmet KARAGÜNDÜZ'e,

Gebze Teknik Üniversitesinde görev aldığım sürede benden desteğini esirgemeyen manevi danışmanım Prof. Dr. Bülent KESKİNLER'e

Tez çalışmam boyunca tezimin tamamlanmasında emek ve katkıları olan değerli hocalarım Prof. Dr. Alireza KHATAEE'ye ve Doç. Dr. Derya Yüksel İMER'e,

Laboratuvar çalışmaları ve gerekli motivasyon konularında desteğini esirgemeyen değerli arkadaşlarım Öğr. Gör. Dr. Gülfem SOYDEMİR'e, Arş Gör. Dr. Okan KARATAŞ'a, Arş. Gör. Gizem BAŞARAN DİNDAŞ'a, Arş. Gör. Zehra KÖLE'ye, Arş. Gör. Şevval Aleyna GÜVEM'e ve Fatma Cansu ULUTUĞ'a,

Tüm eğitim hayatım boyunca yanımda olan, tüm imkanlarıyla beni maddi ve manevi olarak destekleyen çok kıymetli annem ve babam Emine ARMAN ÖCAL ve Fazlı ÖCAL'a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bana 2214/a Doktora Sırası Yurtdışı Araştırma Projesi kapsamında 1 yıl boyunca Heidelberg Üniversitesi/Almanya'da çalışma imkanı sunan TÜBİTAK'a teşekkürü borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar/ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
2. KATALİTİK OKSİDASYON	5
2.1. Katalitik Oksidasyon ile Giderim Sağlanan Kirleticiler	6
2.1.1. Benzen	7
2.1.2. Toluen	8
2.1.3. Ksilen	10
2.1.4. N,N-Dimetilasetamid	11
2.2. Katalitik Oksidasyonda Kullanılan Katalizörler	12
2.2.1. Soy Metal Katalizörler	12
2.2.2. Soy Metal Olmayan Katalizörler	16
2.2.3. Aktif Karbon Destekli Katalizörler	20
2.2.4. LDH Destekli Katalizörler	21
3. DENEYSEL YÖNTEM	24
3.1. Katalizör Üretimi ve Karakterizasyonu	24
3.2. Deneysel Düzenek ve Çalışma Koşulları	27
4. SONUÇLAR	30
4.1. Katalizör Karakterizasyonu	30
4.1.1. Kullanılan Aktif Karbon	30
4.1.2. Aktif Karbon Destekli CeMn Katalizör	32
4.1.3. Aktif Karbon Destekli CoMn Katalizör	44
4.1.4. CuFe-LDH Destekli Ce Katalizör	57
4.2. O-Ksilen Katalitik Oksidasyonu	59
4.2.1. Aktif Karbon Destekli CeMn Katalizör	59
4.2.2. Aktif Karbon Destekli CoMn Katalizör	67
4.2.3. CuFe-LDH Destekli Ce Katalizör	75
4.3. DMAC Katalitik Oksidasyonu	77
4.3.1. Aktif Karbon Destekli CeMn Katalizör	77
4.3.2. Aktif Karbon Destekli CoMn Katalizör	87
4.3.3. CuFe-LDH Destekli Ce Katalizör	96
4.4. Katalizörlerin Neme Karşı Direnci	99
4.4.1. Aktif Karbon Destekli CeMn Katalizör	99
4.4.2. Aktif Karbon Destekli CoMn Katalizör	102
4.4.3. CuFe-LDH Destekli Ce Katalizör	104
4.5. Katalizör Ömrü ve Kullanılan Katalizörlerin Karakterizasyonu	105

4.5.1. Aktif Karbon Destekli CeMn Katalizör	105
4.5.2. Aktif Karbon Destekli CoMn Katalizör	108
4.5.3. CuFe-LDH Destekli Ce Katalizör	110
4.6. Katalitik Oksidasyon Mekanizması	113
5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER	116
KAYNAKLAR	119
ÖZGEÇMİŞ	136
TEZ METNİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR	137



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

dk	: Dakika
g	: Gram
g/L	: Gram
mL	: Mililitre
mL/dk	: Mililitre/dakika
mM	: Milimolar
rpm	: Dakikadaki tur sayısı
ppm	: Milyonda bir
Sa	: Saat
T ₅₀	: %50 verime ulaşılan sıcaklık
T ₉₀	: %90 verime ulaşılan sıcaklık
AC	: Aktif karbon
BET	: Yüzey ve gözeneklilik cihazı
BTEX	: Benzen-Toluen-Etilbenzen-Ksilen
CN	: Karbon Nanotüp
DMAC	: N,N-Dimetilasetamid
DMF	: Dimetilformamid
EDS	: X-ışını spektroskopisi
EPA	: Çevre Koruma Ajansı
FT-IR	: Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi
GTU	: Gebze Teknik Üniversitesi
ICP-OES	: Endüktif eşleşmiş plazma- optik emisyon spektroskopisi
LDH	: Katmanlı çift hidroksit
LDO	: Katmanlı çift oksit
SEM	: Taramalı elektron mikroskopu
TA	: Tek atom
TAK	: Tek atomlu katalizör
UOB	: Uçucu organik bileşenler
UV	: Ultra viyole
XPS	: X-ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	: X-ışını difraktometresi
ZMS	: Silisyum ve alüminyum içerikli zeolit

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1: CeMn-AC katalizör yüzeyinde tutulan oksijen türleri.	19
Şekil 2.2: LDH tabaka yapısı.	22
Şekil 2.3: LDH'dan LDO üretim aşamaları ve sıcaklığın etkisi.	23
Şekil 3.1: CeCuFe-LDH ve CuFe-LDH katalizör üretim prosesi.	24
Şekil 3.2: Aktif karbon destekli katalizör üretim prosesi.	25
Şekil 3.3: Destek maddesi içermeyen katalizör üretim prosesi.	26
Şekil 3.4: Oksidasyon çalışmasında kullanılan kolon ve reaktör.	28
Şekil 3.5: Katalitik oksidasyon çalışması için kullanılan deneysel düzenek.	29
Şekil 4.1: Kullanılan aktif karbona ait XRD profili.	30
Şekil 4.2: Kullanılan aktif karbona ait FT-IR profili.	31
Şekil 4.3: Kullanılan aktif karbona ait SEM görüntüleri.	32
Şekil 4.4: a) Ce-AC ve b) Ce ₄ Mn-AC katalizörlere ait XRD profilleri.	34
Şekil 4.5: a) CeMn-AC ve b) CeMn ₄ -AC katalizörlere ait XRD profilleri.	35
Şekil 4.6: a) Mn-AC ve b) CeMn katalizörlere ait XRD profilleri.	36
Şekil 4.7: a) Ce-AC ve b) Ce ₄ Mn-AC katalizörlere ait SEM görüntüleri.	37
Şekil 4.8: a) CeMn-AC ve b) CeMn ₄ -AC katalizörlere ait SEM görüntüleri.	38
Şekil 4.9: a) Mn-AC ve b) CeMn katalizörlere ait SEM görüntüleri.	39
Şekil 4.10: a) Ce-AC ve b) Ce ₄ Mn-AC katalizörlere ait FT-IR profilleri.	40
Şekil 4.11: a) CeMn-AC ve b) CeMn ₄ -AC katalizörlere ait FT-IR profilleri.	41
Şekil 4.12: a) Mn-AC ve b) CeMn katalizörlere ait FT-IR profilleri.	42
Şekil 4.13: Aktif karbon destekli CeMn katalizörlerin Raman analizleri.	44
Şekil 4.14: a) Co-AC ve b) Co ₄ Mn-AC katalizörlere ait XRD profilleri.	46
Şekil 4.15: a) CoMn-AC ve b) CoMn ₄ -AC katalizörlere ait XRD profilleri.	47
Şekil 4.16: a) Mn-AC ve b) CoMn katalizörlere ait XRD profilleri.	48
Şekil 4.17: a) Co-AC'ye ait SEM görüntüleri a) 50 µm, b) 10 µm, c) 5 µm, d) 1 µm.	49
Şekil 4.18: a) Co ₄ Mn-AC'ye ait SEM görüntüleri a) 50 µm, b) 10 µm, c) 5 µm, d) 1 µm.	50
Şekil 4.19: a) CoMn-AC'ye ait SEM görüntüleri a) 50 µm, b) 10 µm, c) 5 µm, d) 1 µm.	50
Şekil 4.20: a) CoMn ₄ -AC'ye ait SEM görüntüleri a) 50 µm, b) 10 µm, c) 5 µm, d) 1 µm.	51
Şekil 4.21: a) Mn-AC'ye ait SEM görüntüleri a) 50 µm, b) 10 µm, c) 5 µm, d) 1 µm.	52
Şekil 4.22: a) CoMn'ye ait SEM görüntüleri a) 50 µm, b) 10 µm, c) 5 µm, d) 1 µm.	52

Şekil 4.23: a) Co-AC ve b) Co ₄ Mn-AC katalizörlere ait FT-IR profilleri	53
Şekil 4.24: a) CoMn-AC ve b) CoMn ₄ -AC katalizörlere ait FT-IR profilleri.	54
Şekil 4.25: a) Mn-AC ve b) CoMn katalizörlere ait FT-IR profilleri.	55
Şekil 4.26: CeCuFe-LDH katalizörün a,b) SEM analizi, c,d) TEM analizi.	57
Şekil 4.27: a) CuFe-LDH ve CeCuFe-LDH için XRD analiz sonuçları b) CeCuFe-LDH için EDS analizi sonuçları c) CeCuFe-LDH için XPS analiz sonuçları d) CeCuFe-LDH için FT-IR analiz sonuçları.	58
Şekil 4.28: a) Ce-AC, b) Ce ₄ Mn-AC katalizörlerin 250-450 °C’de 100, 125 ve 250 mL/dk akış hızında o-ksilen katalitik oksidasyon verimi.	60
Şekil 4.29: a) CeMn-AC, b) CeMn ₄ -AC katalizörlerin 250-450 °C’de 100, 125 ve 250 mL/dk akış hızında o-ksilen katalitik oksidasyon verimi.	61
Şekil 4.30: a) Mn-AC, b) CeMn katalizörlerin 250-450 °C’de 100, 125 ve 250 mL/dk akış hızında o-ksilen katalitik oksidasyon verimi.	62
Şekil 4.31: a) Ce-AC, b) Ce ₄ Mn-AC katalizörlerin 250-450 °C’de ve 250 mL/dk akış hızında CO ₂ konsantrasyonları.	64
Şekil 4.32: a) CeMn-AC, b) CeMn ₄ -AC katalizörlerin 250-450 °C’de ve 250 mL/dk akış hızında CO ₂ konsantrasyonları.	65
Şekil 4.33: a) Mn-AC, b) CeMn katalizörlerin 250-450 °C’de ve 250 mL/dk akış hızında CO ₂ konsantrasyonları.	66
Şekil 4.34: a) Co-AC, b) Co ₄ Mn-AC katalizörlerin 250-450 °C’de 100, 125 ve 250 mL/dk akış hızında o-ksilen katalitik oksidasyon verimi.	68
Şekil 4.35: a) CoMn-AC, b) CoMn ₄ -AC katalizörlerin 250-450 °C’de 100, 125 ve 250 mL/dk akış hızında o-ksilen katalitik oksidasyon verimi.	69
Şekil 4.36: a) Mn-AC, b) CoMn katalizörlerin 250-450 °C’de 100, 125 ve 250 mL/dk akış hızında o-ksilen katalitik oksidasyon verimi.	70
Şekil 4.37: a) Co-AC, b) Co ₄ Mn-AC katalizörlerin 250-450 °C’de ve 250 mL/dk akış hızında CO ₂ konsantrasyonları.	72
Şekil 4.38: a) CoMn-AC, b) CoMn ₄ -AC katalizörlerin 250-450 °C’de ve 250 mL/dk akış hızında CO ₂ konsantrasyonları.	73
Şekil 4.39: a) Mn-AC, b) CoMn katalizörlerin 250-450 °C’de ve 250 mL/dk akış hızında CO ₂ konsantrasyonları.	74
Şekil 4.40: a) CeCuFe-LDH için 250-450 °C’de 150, 500 ve 750 mL/dk akış hızında o-ksilen katalitik oksidasyon verimi b) CeCuFe-LDH için 250-450 °C’de ve 150 mL/dk akış hızında CO ₂ konsantrasyonları.	76
Şekil 4.41: CuFe-LDH ve CeCuFe-LDH katalizörün 250-450 °C’de ve 150 mL/dk akış hızında o-ksilen katalitik oksidasyon verimi.	77

Şekil 4.42: a) Ce-AC, b) Ce ₄ Mn-AC katalizörlerin 250-450 °C’de 100, 125 ve 250 mL/dk akış hızında DMAC katalitik oksidasyon verimi.	80
Şekil 4.43: a) CeMn-AC, b) CeMn ₄ -AC katalizörlerin 250-450 °C’de 100, 125 ve 250 mL/dk akış hızında DMAC katalitik oksidasyon verimi.	81
Şekil 4.44: a) Mn-AC, b) CeMn katalizörlerin 250-450 °C’de 100, 125 ve 250 mL/dk akış hızında DMAC katalitik oksidasyon verimi.	82
Şekil 4.45: a) Ce-AC, b) Ce ₄ Mn-AC katalizörlerin 250-450 °C’de ve 250 mL/dk akış hızında DMAC oksidasyonu sonucu CO ₂ konsantrasyonları.	84
Şekil 4.46: a) CeMn-AC, b) CeMn ₄ -AC katalizörlerin 250-450 °C’de ve 250 mL/dk akış hızında DMAC oksidasyonu sonucu CO ₂ konsantrasyonları.	85
Şekil 4.47: a) Mn-AC, b) CeMn katalizörlerin 250-450 °C’de ve 250 mL/dk akış hızında DMAC oksidasyonu sonucu CO ₂ konsantrasyonları.	86
Şekil 4.48: a) Co-AC, b) Co ₄ Mn-AC katalizörlerin 250-450 °C’de 100, 125 ve 250 mL/dk akış hızında DMAC katalitik oksidasyon verimi.	89
Şekil 4.49: a) CoMn-AC, b) CoMn ₄ -AC katalizörlerin 250-450 °C’de 100, 125 ve 250 mL/dk akış hızında DMAC katalitik oksidasyon verimi.	90
Şekil 4.50: a) Mn-AC, b) CoMn katalizörlerin 250-450 °C’de 100, 125 ve 250 mL/dk akış hızında DMAC katalitik oksidasyon verimi.	91
Şekil 4.51: a) Co-AC, b) Co ₄ Mn-AC katalizörlerin 250-450 °C’de ve 250 mL/dk akış hızında DMAC oksidasyonu sonucu CO ₂ konsantrasyonları.	93
Şekil 4.52: a) CoMn-AC, b) CoMn ₄ -AC katalizörlerin 250-450 °C’de ve 250 mL/dk akış hızında DMAC oksidasyonu sonucu CO ₂ konsantrasyonları.	94
Şekil 4.53: a) Mn-AC, b) CoMn katalizörlerin 250-450 °C’de ve 250 mL/dk akış hızında DMAC oksidasyonu sonucu CO ₂ konsantrasyonları.	95
Şekil 4.54: a) CeCuFe-LDH için 250-450 °C’de 150, 500 ve 750 mL/dk akış hızında DMAC katalitik oksidasyon verimi b) CeCuFe-LDH için 250-450 °C’de ve 750 mL/dk akış hızında çıkış gaz karışımında CO ₂ konsantrasyonu.	97
Şekil 4.55: CuFe-LDH ve CeCuFe-LDH katalizörün 250-450 °C’de ve 750 mL/dk akış hızında DMAC katalitik oksidasyon performansları.	99
Şekil 4.56: a) Ce ₄ Mn-AC, b) Mn-AC için 250-450 °C’de ve 250 mL/dk akış hızında % 100, %95, %90 ve %80 DMAC sulu çözeltilerinin katalitik oksidasyon verimi.	101
Şekil 4.57: a) CoMn-AC, b) CoMn ₄ -AC için 250-450 °C’de ve 250 mL/dk akış hızında %100, %95, %90 ve %80 DMAC sulu çözeltilerinin katalitik oksidasyon verimi.	103

Şekil 4.58: CeCuFe-LDH katalizörün 250-450 °C’de ve 750 mL/dk akış hızında %100 ve %90 DMAC sulu çözeltilerinin katalitik oksidasyon verimi.	104
Şekil 4.59: Aktif karbon destekli CeMn katalizörlerin 250 mL/dk akış hızında DMAC katalitik oksidasyonu için yeniden kullanılabilirliği a) Ce ₄ Mn-AC, b) Mn-AC.	106
Şekil 4.60: DMAC oksidasyonunda kullanılmış Ce ₄ Mn-AC’ye ait karakterizasyon verileri a) SEM analizi, b) XRD analizi, c) FT-IR analizi, d) Raman analizi.	107
Şekil 4.61: a) CoMn-AC, b) CoMn ₄ -AC için 250 mL/dk akış hızında DMAC katalitik oksidasyonu için yeniden kullanılabilirliği.	110
Şekil 4.62: CeCuFe-LDH katalizörün 750 mL/dk akış hızında DMAC katalitik oksidasyonu için yeniden kullanılabilirliği.	112
Şekil 4.63: DMAC oksidasyonunda kullanılmış CeCuFe-LDH’a ait karakterizasyon verileri a) XRD analizi, b) SEM analizi.	113
Şekil 4.64: Ce ₄ Mn-AC ile DMAC katalitik oksidasyonu yan ürün konsantrasyonları a) N ₂ O, b) NO, c) CH ₅ N, d) CHOH, e) CO.	114
Şekil 4.65: Ce ₄ Mn-AC için önerilen DMAC katalitik oksidasyon mekanizması.	115

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 1.1: Çalışmalarda kullanılan deneysel plan.	4
Tablo 2.1: Benzen katalitik oksidasyon çalışması örnekleri.	8
Tablo 2.2: Toluen katalitik oksidasyon çalışması örnekleri.	9
Tablo 2.3: Ksilen katalitik oksidasyon çalışması örnekleri.	10
Tablo 2.4: DMAC giderim çalışması örnekleri.	12
Tablo 2.5: Platinyum katalizörler ile organik kirletici oksidasyonu çalışmaları.	14
Tablo 2.6: Paladyum katalizörler ile organik kirletici oksidasyonu çalışmaları.	15
Tablo 2.7: Altın katalizörler ile organik kirletici oksidasyonu çalışmaları.	16
Tablo 2.8: Tekli metal oksit katalizörler ile organik kirletici oksidasyonu çalışmaları.	17
Tablo 2.9: Çoklu metal oksit katalizörler ile organik kirletici oksidasyonu çalışmaları.	20
Tablo 2.10: Aktif karbon destekli katalizörler ile organik kirletici oksidasyonu çalışmaları.	21
Tablo 2.11: LDH destekli katalizörler ile organik kirletici oksidasyonu çalışmaları.	23
Tablo 3.1: Aktif karbon destekli katalizörlerin teorik yükleme oranları	26
Tablo 4.1: Aktif karbon destekli CeMn katalizör EDS ve ICP-OES sonuçları.	33
Tablo 4.2: Aktif karbon destekli CeMn katalizörlerin BET analizleri.	44
Tablo 4.3: Aktif karbon destekli CoMn katalizörler EDS ve ICP-OES sonuçları.	45
Tablo 4.4: Aktif karbon destekli CoMn katalizörlerin BET analizleri.	56

1. GİRİŞ

Hava kirliliği dünya çapında hızla artmakta ve en önemli sağlık risklerinden birini oluşturmaktadır [1]. Dünya Sağlık Örgütü'ne (WHO) göre, hava kirliliği dünyanın en büyük ve tek çevresel sağlık riski olarak görülmektedir [2]. Hava kirliliği iç ve dış hava ortamının organik kimyasal kirleticiler, inorganik kirleticiler, patojenler ve partikül maddelerin kontaminasyonu olarak tanımlanmaktadır [3]. Hava kirliliğine sebep olan bu türler arasında uçucu organik bileşikler, günlük hayatımızda en sık rastlanan hava kirleticilerindendir. Basit iç mekan havalandırması [4], partikül gidermek için filtre kullanımı [5], elektronik hava temizleyicisi [6], biyofiltrasyon [7], veya oksidasyon prosesleri [8] yaygın olarak kullanılan hava kirliliği kontrol prosesleridir ancak bu prosesler arasından oksidasyon prosesleri en güvenilir, kısmen düşük maliyetli bir teknoloji olduğundan sıklıkla tercih edilmektedir. Bu durumun bir diğer önemli sebebi ise uçucu organik bileşiklerin oksidasyon prosesleri ile H₂O ve CO₂ gibi daha basit bileşiklere dönüştürülmesidir [9]–[11].

Son yıllarda, ortam havasında bol miktarda bulunmaları ve yüksek kanserojen potansiyelleri nedeniyle hava kirliliğinin tehlikeli bileşenleri olarak uçucu organik bileşikler (UOB) üzerine birçok çalışma yapılmıştır [12]. UOB'ler, alkanlar, alkilbenzenler, klorlu hidrokarbonlar ve etil asetat, bütil asetat ve asetofenon gibi diğer çeşitli UOB'ler olarak sınıflandırılan çok çeşitli kirleticileri içerir [13]. Alkilbenzenler grubu, kentsel hava sahasında UOB'lerin en bol aromatik bileşikleri olan benzen, toluen, etilbenzen, p-ksilen, m-ksilen ve o-ksileni (BTEX) içerir. Bu ölçülebilir, spesifik UOB kirleticilerinin istenmeyen etkileri endişelere yol açmış ve bunlara maruz kalmanın halk sağlığı sonuçları hakkındaki çok sayıda raporda maruz kalma belirteçleri olarak kullanılmasına yol açmıştır [14]. BTEX'i içeren UOB'ler, biyogenik kaynaklar da dahil olmak üzere antropojenik ve doğal kaynaklardan atmosfere yayılır ya da diğer UOB'lerin parçalanma ürünleri olarak havada da oluşabilir [15]. BTEX kirliliği çoğunlukla fosil yakıtların enerji, ulaşım ve endüstriyel hammaddeler için kullanılmasından kaynaklanmaktadır [16]. BTEX'in spesifik ortam emisyon kaynakları arasında araç egzozu, benzin istasyonları, elektrik şebekeleri için fosil yakıt enerjisi dönüşümü ve boya solventi gibi çok sayıda endüstriyel üretim süreci yer almaktadır [17].

Maruziyet durumunda büyük etkilere sebebiyet veren uçucu organik bileşiklerin giderilmesi için en yaygın kullanılan yöntem katalitik oksidasyondur. Bu teknoloji ile yüksek verim ile uçucu organik madde giderimi mümkün olmaktadır [18]. Ancak söz konusu yüksek verim yaygın olarak iki şekilde sağlanmaktadır. Bunların birincisi; Pd, Au ve Pt gibi soy metaller kullanılmasıyla elde edilen katalizörler ile görece düşük sıcaklıklarda dönüşüm sağlamaktır. İkincisi ise geçiş metal oksit katalizörleri kullanılarak yüksek sıcaklıklarda dönüşüm gerçekleştirmektir. Her iki alternatifte de yüksek maliyetler göze çarpmaktadır. Katalitik oksidasyon prosesini daha ekonomik bir hale getirmek için destek madde olarak kullanılan bir metal oksitin üzerine başka bir metal oksit yüklenmesi ile hazırlanan iki metalli katalizörler ya da bir adsorbentin destek madde olarak kullanılması ile elde edilen tek ya da çift metal oksit içeren katalizörlerle ilgili çalışmalar mevcuttur [19]–[22]. Ancak yapılan çalışmalar sonucunda, mekanik ve termal olarak yüksek direnç gösterebilen, düşük sıcaklıklarda yüksek dönüşüm verimiyle çalışabilen ve değerli metal içermeyen bir katalizöre ulaşılamamıştır.

Uçucu organik bileşiklerin sulu faz ve gaz fazından giderimi için farklı oksidasyon prosesleri bulunmaktadır. Bu prosesler katalizör kullanım durumuna göre iki sınıfa ayrılabilir. Katalizör içermeyen oksidasyon prosesleri arasında en yaygın olarak tercih edilen oksidasyon prosesleri UV/H₂O₂ [23], UV/O₃ [24], vakum UV [25] ve ozonlama [26] prosesleridir. Katalizör kullanılmayan bu oksidasyon proseslerinin tamamında hidroksi radikal (OH.) oluşumu sağlanmaktadır. UV/H₂O₂ prosesleri gaz fazında kullanılamaması nedeniyle diğer oksidasyon proseslerinden ayrılmaktadır. Katalitik oksidasyon prosesinde kirleticilerin parçalanması için katalizör ve oksijen kullanılırken [28], fotokatalitik oksidasyon proseslerinde ise katalizör UV ışığını absorplayarak elektron çiftleri yaratır [29].

Uçucu organik bileşiklerin katalitik oksidasyonu için farklı konsantrasyon ve sıcaklık aralıklarında yaygın olarak kullanılan katalizör türleri olduğu bilinmektedir. Katalizör aktif maddesi olarak genellikle soy metaller kullanılırken, birden fazla metalin kullanıldığı ya da geçiş metallerinin tercih edildiği katalizör örnekleri de bulunmaktadır [30]. Soy metal bazlı katalizörler genellikle düşük sıcaklıkta en iyi dönüşüm oranını vermektedir ancak oksidasyon sırasında katalizör zehirlenmesi veya su adsorpsiyonu nedeniyle dönüşüm sağlayamadığı bilinmektedir [31]. Soy metal dışındaki metal oksit katalizörleri ise kolayca temin edilebilir, çok daha ucuzdur ve

zehirlenmeye karşı daha dirençlidir. Ayrıca farklı işlevleri içerecek şekilde boyutlandırılabilmesi nedeniyle endüstriyel uygulama için daha uygundur. Bununla birlikte, soy olmayan metal oksit genellikle daha düşük sıcaklıkta katalitik oksidasyonda daha az verimlidir. Sinerjik etki yaratarak verimi artırmak amacıyla iki veya daha fazla metal oksit birleştirilebilir [32]. Genel olarak, endüstriyel baca gazı genellikle tek bir UOB türünden daha fazlasını içerdiğinden, UOB karışımını etkili bir şekilde parçalayabilen katalitik oksidasyon sistemi geliştirmek hayati önem taşır. Çalışmalar, bir UOB karışımının, UOB ve ara ürünler arasındaki aktif bölgeler için rekabet nedeniyle inhibisyon etkisine neden olabileceğini bulmuştur. Bu gibi durumlarda söz konusu sinerjik etki ile inhibisyonun engellenmesi mümkündür [33]–[35].

Bu tez çalışmasının temel amaçlarından biri ve özgün değeri DMAC'ın oksidasyonu için yenilikçi ve benzersiz bir süreç tasarlamaktır. Katalitik oksidasyon yöntemiyle DMAC giderimi daha önce çalışmamış ve karanlıkta kalmış bir konudur. Tasarlanan prosesin ekonomik açıdan uygulanabilir olması ve büyük ölçekli arıtma prosesleri arasında yer bulabilmesi en önemli kriterdir. Bu amaçla katalitik oksidasyon proseslerinde düşük sıcaklıklarda oksidasyon verimi yüksek soy metal katalizörleri yerine sinerjik etkiye sahip ve soy metallere yakın verim sağlayan geçiş metallerinin bir kombinasyonu ile katalitik oksidasyonun sağlanması amaçlanmaktadır. Bu amaçla pek çok katalitik oksidasyon prosesinde üstün performans gösteren Ce'un etkili olacağı tahmin edilerek çalışmalarda Ce üzerine yoğunlaşmıştır. Katalizör üzerindeki aktif maddelerin sinerjik etkisini gözlemlemek için farklı eş metaller seçilmiştir. Literatür araştırması sonucu en yüksek sinerjik etkinin Mn ile gerçekleştiği görülmüştür. Çalışmanın bir diğer amacı Ce ve Mn arasındaki sinerjik etkinin tespit edilmesidir. Katalizör üretim maliyetini düşürmek için destek maddesinin oksidasyon verimi üzerindeki etkisinin araştırılması da çalışmanın amaçlarından biridir. İnert ve düşük maliyetli olması nedeniyle aktif karbon destekli katalizörler üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Ce etkisinin net olarak gözlemlenmesi için Mn sinerjik etkisine cevap veren başka bir aktif karbon destekli katalizöre ihtiyaç duyulmuş ve bu amaçla katalitik oksidasyonda iyi performans gösteren bir başka geçiş metali olan Co devreye girmiştir. Aynı yöntem ve oranlarla hazırlanan Co-Mn katalizörler farklı geçiş metallerinin katalitik oksidasyon üzerindeki etkilerinin aydınlatılması için kullanılmıştır. Yenilikçi bir materyal olan LDH'ların katalitik oksidasyonda etkili

olduğu çalışmalar incelenmiş ve deneysel çalışmalara CeCuFe-LDH ile katalitik oksidasyon etkisinin incelenmesi ile devam edilmiştir. Üretilen bu katalizörler farklı sıcaklıklar, akış hızları ve nem oranları ile test edilmiş ve katalitik oksidasyon performansları test edilmiştir. Kullanılan katalizörün başka kirleticiler için kullanılabilmesi de amaçlandığından, non-polar bir solvent olan ksilen ile de çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Üretilen katalizörlerin üstün olduğu özellikleri tespit edilmiş ve en yüksek oksidasyon verimi gösteren katalizör için DMAC oksidasyon mekanizması incelenmiştir. Tablo 1.1’de çalışmalarda kullanılan deneysel plan verilmiştir.

Tablo 1.1: Çalışmalarda kullanılan deneysel plan.

DENEYLER	TAKİP EDİLECEK PARAMETRELER
6 Ce-Mn Katalizör × 5 Sıcaklık × 3 Akış Hızı × 2 Kirletici x 4 nem oranı	DMAC giderim verimi, Ksilen giderim verimi, CO ₂ konsantrasyonu
6 Co-Mn Katalizör × 5 sıcaklık × 3 Akış Hızı × 2 Kirletici x 4 nem oranı	
2 CuFe-LDH katalizör × 5 sıcaklık × 3 Akış Hızı × 2 Kirletici x 2 nem oranı	

2. KATALİTİK OKSİDASYON

Yüksek konsantrasyonlu uçucu organik bileşiklerin arıtılması için geleneksel yaklaşım termal yakma işlemidir, ancak tam yıkımı sağlamak için 800-1200 °C'yi aşan sıcaklıklar gerektiğinden yakma işlemi yüksek işletme maliyetlerine sahiptir. Eksik veya kötü kontrol edilen yanma işlemi, baca gazında dioksinler ve azot oksitler gibi istenmeyen ürünlerin oluşumuna sebebiyet verir. Çeşitli alternatif teknolojiler mevcuttur ve her teknolojinin farklı organik bileşikler, konsantrasyonlar ve emisyon kaynakları için pratik sınırlamaları vardır. Örneğin, düşük sıcaklıktaki yoğuşma evaporatif çözücülerin işlenmesiyle sınırlıdır; biyokimyasal yöntemler seçici ve konsantrasyona duyarlıdır; adsorpsiyon bazlı teknikler yüksek oranda seyreltilmiş uçucu organik bileşiklerin kullanımıyla sınırlıdır. En etkili teknoloji ise katalitik oksidasyondur, çünkü katalitik oksidasyon geleneksel termal yakma işleminden çok daha düşük sıcaklıklara ihtiyaç duyar ve kirleticiyi başka bir faza aktarmak yerine kirletici bileşiklerin tahrip edilmesini hedefler, bu aşamada da bileşikleri daha basit formlara dönüştürür. Ancak bu teknoloji yanında yüksek maliyetler de getirmektedir. Düşük sıcaklıklarda aktif olan katalizörlerin üretim maliyetleri yüksek iken, düşük üretim maliyetine sahip olduğu bilinen katalizörler yüksek sıcaklıklarda aktivite göstererek işletim maliyetini yükseltmektedir. Birden fazla metal oksit kullanıldığı durumlarda farklı uçucu organik maddeler için işletme sıcaklığının düşürülebildiği görülmüştür ancak bu alanda çalışmalar devam etmektedir. Ayrıca tüm uçucu organik bileşiklerin katalitik oksidasyonuna olanak sağlayacak katalizörler geliştirilememiştir [1].

Katalitik oksidasyon, UOB'lerin tamamen yok edilmesi için etkili bir yol olsa da, çok düşük konsantrasyonda ekonomik olarak mümkün değildir. Enerji tasarrufu sağlayan adsorpsiyon işlemi ile birlikte, katalitik oksidasyon, bu tür düşük konsantrasyonlu UOB'lerin kontrolü için daha da etkili olabilir ve böylelikle adsorpsiyon/katalitik oksidasyon kavramı daha da ileri götürülebilir. Adsorpsiyon ve katalitik oksidasyonu tek bir kontrol ünitesine entegre eden çift fonksiyonlu adsorbent/katalizör sistemi ile genişletilmiştir. Çift fonksiyonlu adsorbent/katalizör sistemlerinin oluşturulmasıyla beraber; hem destek maddesi olarak kullanılacak maddenin maliyeti düşürülerek, ekonomik katalizör üretimini hem de daha düşük konsantrasyonlarda yüksek giderim

verimi sağlamayı mümkün kılacaktır. Bu bilgiler ışığında adsorbent destek maddeleri kullanılarak çift metal oksit bazlı katalizörler üretilerek, optimum işletme koşullarının belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu çalışma kapsamında; bilinen katalizörler ile oksidasyonu sağlanamamış UOB'lerin adsorpsiyon/katalitik oksidasyonunu sağlamak ve düşük konsantrasyon ve düşük sıcaklıklarda adsorbent/katalizör sistemlerinin, katalitik oksidasyona uygun olduğu bilinen UOB'ler için optimize edilmesi amaçlanmıştır.

2.1. Katalitik Oksidasyon İle Giderim Sağlanan Kirleticiler

UOB'ler genellikle buhar basıncı, moleküler yapı, hava/su dağılım katsayısı ve kaynama noktası gibi fizikokimyasal özelliklerle tanımlanır. Amerikan Test ve Malzemeler Derneği, Avrupa Birliği ve Dünya Sağlık Örgütü uçucu organik bileşikleri farklı fizikokimyasal özelliklerine göre tanımlar. Avrupa Birliği, UOB'leri buhar basıncına göre tanımlamıştır. Bu tanıma göre UOB'ler 293 K'de minimum 0.01 kPa buhar basıncına sahip olmalıdır. Dünya Sağlık Örgütü ise UOB'leri kaynama noktasına göre tanımlamıştır. Bu tanıma göre ise 0-100 °C arasında kaynama noktasına sahip uçucu organik bileşikler "çok uçucu organik bileşikler", 240-400 °C aralığında kaynama noktasına sahip bileşikler "yarı uçucu organik bileşikler" olarak adlandırılır.

Atmosferde yayılan UOB'ler çoğunlukla doymuş ve doymamış hidrokarbonlar, halojenli organik bileşikler, organik alkoller ve kükürt bileşikleridir [10]. Bunların dışında yaygın olarak BTEX bileşikleri olarak adlandırılan benzen, toluen, etilbenzen ve ksilen gibi organik bileşiklerin ortam havasında daha yüksek olduğu bulunmuştur. BTEX bileşikleri arasında benzen özel dikkat gerektirir. 1986 tarihli EPA risk değerlendirme yönergeleri, benzeni "bilinen bir insan kanserojeni" olarak sınıflandırmıştır.

Katalitik oksidasyon prosesi BTEX olarak adlandırılan kirleticiler için sıklıkla tercih edilmektedir. Verimli bir oksidasyon sonucunda çevresel etkileri oldukça yüksek olan BTEX; CO₂ ve H₂O gibi inert formlara dönüştürülmektedir. Özellikle benzen ve toluen'in katalitik oksidasyon prosesi ile parçalanması yaygın olarak kullanılır. Ancak yapılan tüm çalışmalar düşük konsantrasyonlar için gerçekleştirilmiştir. DMAC için ise herhangi bir örnek çalışmaya rastlanmamıştır.

2.1.1. Benzen

Benzen (C_6H_6), oda sıcaklığında kolayca buharlaşan, güçlü aromatik kokuya sahip, renksiz veya açık sarı şeffaf yağlı bir sıvıdır [36]. Teratojenik, kanserojen ve mutajenik özellikleriyle bilinen benzen bileşiği özellikle endişe verici bileşenlerdendir [37]. Benzen kaynakları hem doğal hem de antropojenik olabilir. Doğal kaynaklar, yanardağlardan ve orman yangınlarından kaynaklanan emisyonları içerir. Antropojenik kaynaklar ise, ham petrol, benzin ve endüstriyel işlemlerden kaynaklanır. Benzen, plastiklerin, reçinelerin, sentetik elyafların, kauçukların, boyaların, deterjanların, ilaçların, pestisitlerin vb. imalatında ve yağlayıcı olarak kullanılır. İç ortam havasındaki en yaygın benzen kaynaklarından biri sigara dumanıdır ve sigara içenlerin evlerinde ortalama benzen seviyesinin sigara içmeyenlerin evlerine göre daha yüksek olduğu bulunmuştur [38].

Benzen kirliliğinin birincil kaynağı tekstil, boyama, organik kimya ve petrol gibi endüstrilerdir [39]. Halkalı yapısında bulunan π - π konjugasyonundan kaynaklanan doğal stabilite yeteneği nedeniyle parçalanması oldukça zordur ve katalitik oksidasyon, benzen gideriminde en etkili yaklaşım olarak ön plana çıkmıştır [40]–[42]. Ag ile gerçekleştirilen bir çalışma MnO_x destekli Ag'nin düşük sıcaklıkta %100 oksidasyon verimi elde ettiğini göstermiştir [51]. Mn_3O_4 destekli Au ile $220\text{ }^\circ\text{C}$ 'de [52], karbon destekli Pd ile $350\text{ }^\circ\text{C}$ 'de [53], karbon nanotüp destekli Pt ile $115\text{ }^\circ\text{C}$ 'de [21] %100 dönüşüm oranı görülmüştür. Seramik ve cam destekli [54] Pd ile sırasıyla 225 ve $330\text{ }^\circ\text{C}$ 'de %90 dönüşüm elde edilmiştir. Aktif karbon destekli Co-Mn kompozit oksitleri ile $250\text{ }^\circ\text{C}$ 'de benzen için %100 [56], aktif karbon destekli Co, Cu, Fe ve Ni oksitleri ile $250\text{ }^\circ\text{C}$ 'de BTEX karışımı için %100 [57], zeolit destekli CeO_2 ile $300\text{ }^\circ\text{C}$ 'de BTEX karışımı için %100 [58], MnO_x - CeO_2 kompozit oksiti ile $250\text{ }^\circ\text{C}$ 'de benzen için %90 [59], NiO- CeO_2 kompozit oksiti ile $295\text{ }^\circ\text{C}$ 'de benzen için %90 [60] giderim verimi elde edilmiştir. Benzene ait katalitik oksidasyon çalışması örnekleri ve çalışma koşulları Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1: Benzen katalitik oksidasyon çalışması örnekleri.

Benzen Konsantrasyonu, ppm	Kullanılan Katalizör	Sıcaklık, °C	Akış Hızı	Oksidasyon Verimi, %	Kaynak
1500	Ag/MnO _x	250	90000 mLsa ⁻¹ g ⁻¹	100	[51]
1500	Au/ Mn ₃ O ₄	220	40 mLdk ⁻¹ g ⁻¹	100	[52]
1000	Pd/AC ¹	350	19000 mLsa ⁻¹ g ⁻¹	100	[53]
100	Pt/CN ²	115	7.5 × 10 ⁴ sa ⁻¹	100	[21]
1500	Pd/seramik dolgu	225	300 mLdk ⁻¹	90	[54]
1500	Pd/Cam dolgu	330	300 mLdk ⁻¹	90	[54]
100	CoMn-AC ¹	250	100 mLdk ⁻¹	100	[56]
100	MnO _x -CeO ₂	250	300 mLdk ⁻¹	90	[59]
100	NiO-CeO ₂	295	100 mLdk ⁻¹	90	[60]

¹ Aktif karbon

² Karbon nanotüp

2.1.2. Toluen

Toluen (C₇H₈), diğer aromatik bileşiklerle birlikte yapıştırıcılar, mürekkepler, boyalar, cilalar, oje çıkarıcılar ve incelticiler gibi çeşitli ürünlerde endüstriyel uygulamalar için yüksek miktarda kullanılmaktadır [61]. Toluenin endüstride yaygın olarak kullanılması nedeniyle, akut veya kronik maruziyetin ciddi sağlık sonuçlarına yol açtığı bilinmektedir. Toluenin insan sağlığına tehlikeleri arasında kimyasal pnömoni, mide bulantısı ile sindirim sistemi tahrişi, kusma, ağrı, dermatit ve akciğer hasarı yer almaktadır [62]. İnsan sağlığına yönelik bu tehlikeler göz önüne alındığında, havadaki

toluen konsantrasyonu 100 ppm'in altındaki konsantrasyonlarda bile orta derecede toksisitesi nedeniyle önemli bir kirletici olarak kabul edilir [63].

Toluenin katalitik oksidasyon performansları incelenecek olursa; Co₃O₄ destekli [64] ve CeO₂ destekli [65] Au ile sırasıyla 200 ve 300 °C'de, ZrO₂ destekli Pd ile 300 °C'de [66], CeO₂ nanorod destekli Pt ile 180 °C'de [67], ZnO ve Al₂O₃ destekli Pt-Au ile 200 °C'de [68] %100 dönüşüme ulaşılmıştır. Aktif karbon destekli Co-Mn kompozit oksitleri ile 250 °C'de benzen ve toluen için %100 [56], aktif karbon destekli Co, Cu, Fe ve Ni oksitleri ile 250 °C'de BTEX karışımı için %100 [57], zeolit destekli CeO₂ ile 300 °C'de BTEX karışımı için %100 [58], MnO_x-CeO₂ kompozit oksiti ile 260 °C'de toluen için %90 [59], NiO-CeO₂ kompozit oksiti ile 295 °C'de %90 [60] giderim verimi elde edilmiştir. Toluene ait katalitik oksidasyon çalışması örnekleri ve çalışma koşulları Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2.2: Toluene katalitik oksidasyon çalışması örnekleri.

Toluen Konsantrasyonu, ppm	Kullanılan Katalizör	Sıcaklık, °C	Akış Hızı	Oksidasyon Verimi, %	Kaynak
50	Cu-V/Al-Ce	400	150 mLdk ⁻¹	100	[69]
800	Au/Co ₃ O ₄	200	50 mLdk ⁻¹	100	[64]
100	Au/CeO ₂	300	7.6×10 ⁻³ molSa ⁻¹ g ⁻¹	100	[65]
1000	Pd/ZrO ₂	300	100 mLdk ⁻¹	100	[66]
1000	Pt/CeO ₂	180	160 mLdk ⁻¹	100	[67]
1000	Pt-Au/ZnO-Al ₂ O ₃	200	40 mLdk ⁻¹	100	[68]
1000	Pt/ZSM-5	180	180000 mLsa ⁻¹ g ⁻¹	100	[70]
800	Küresel CuCe	300	20000 mLsa ⁻¹ g ⁻¹	95	[71]
800	Sol-Gel CuCe	278	20000 mLsa ⁻¹ g ⁻¹	90	[71]
800	CuCe	273	20000 mLsa ⁻¹ g ⁻¹	90	[71]
1000	CuCe ₃₋₁₁	228	60000 mLsa ⁻¹ g ⁻¹	90	[72]
1000	Co _{0.14} CeZr	258	60000 mLsa ⁻¹ g ⁻¹	90	[73]
1000	Cu ₁ Ce ₃	176	30000 mLsa ⁻¹ g ⁻¹	90	[74]
1000	Co _{0.2} Ce _{0.8} O	231	20000 mLsa ⁻¹ g ⁻¹	90	[75]

2.1.3. Ksilen

Ksilen (C_8H_{10}) üç izomeri (p-ksilen, o-ksilen ve m-ksilen) bulunan ve her biri benzen halkası üzerinde farklı konumlarda konumlandırılmış iki metil grubu içeren organik bir bileşendir. Bu renksiz izomerler hoş bir aromatik koku yayarlar [76] ve başta sindirim, sinir ve solunum sistemlerinde olmak üzere insan vücudu üzerinde çeşitli etkilere sahip olabilirler [77]. Polar olmayan özelliklerinden dolayı ksilen izomerleri baskı, kauçuk üretimi, boya imalatı ve deri işleme gibi endüstrilerde solvent olarak yaygın kullanım alanı bulmaktadır. Ksilen özellikle plastikleştiriciler, polyesterler, ilaçlar ve tarım gibi uygulamalarda kullanılır [78]. Ksilenin uzaklaştırılması için yaygın olarak kullanılan işlemler adsorpsiyon [79] biyolojik bozunma [80] ve oksidasyondur [81]. Ksilene ait katalitik oksidasyon çalışması örnekleri ve çalışma koşulları Tablo 2.3'te verilmiştir.

Tablo 2.3: Ksilen katalitik oksidasyon çalışması örnekleri.

Ksilen Konsantrasyonu, ppm	Kullanılan Katalizör	Sıcaklık, °C	Akış Hızı	Oksidasyon Verimi, %	Kaynak
-	V/TiO ₂	360	1631 mLsa ⁻¹ g ⁻¹	100	[82]
-	Pt/SBA-15	365	90000 mLsa ⁻¹ g ⁻¹	35	[83]
600	CeCuCoO	300	32000 mLsa ⁻¹ g ⁻¹	95	[84]
85	Au/Co ₃ O ₄	300	14690 mLsa ⁻¹ g ⁻¹	68	[85]
150	Pt/Co ₃ O ₄	285	240 mLsa ⁻¹ g ⁻¹	90	[86]

TiO₂ üzerine yüklenmiş V ile yapılan ksilen oksidasyon çalışmasında 360 °C'de %100 oksidasyon verimi gözlenmiştir [82]. Ancak bu çalışmada ksilen-hava karışımının akış

hızı oldukça düşüktür. Bu durum temas süresini ve birim zamanda katalizöre ulaşan ve okside olan ksilen miktarını azaltmıştır. Yükselen akış hızları oksidasyon miktarını düşürmüştür. Oksidasyonda yüksek verimlilik sağlamasıyla bilinen Pt ile gerçekleştirilen çalışmada 365 °C'de %35 oksidasyon verimi elde edilmiştir [83]. Pt ile gerçekleştirilen bir başka çalışmada daha düşük akış hızı tercih edilmiş ve 285 °C'de oksidasyon verimi %90'a ulaşmıştır [86]. CeCuCoO katalizli gerçekleştirilen reaksiyonda yüksek akış hızında 300 °C'de %95 oksidasyon verimi elde edilmiştir [84]. Co₃O₄ destekli Au katalizör de düşük konsantrasyonda 300 °C'de %68 oksidasyon verimi göstermiştir.

2.1.4. N,N-Dimetilasetamid

Bir polar uçucu organik bileşen türü olan N,N-Dimetilasetamid (DMAC, C₄H₉NO), tarım kimyasalları, farmasötik ürünler, kaplamalar, boya sökücüler, vernikler ve diğer uygulamalarda yaygın olarak kullanılan polar ve renksiz bir endüstriyel solventtir [87]. Geri kazanım işleminden sonra bile, üretim ve uygulama sırasında çevreye büyük miktarda DMAC salınabilir [88]. DMAC'ın bozunmaya karşı dirençli olması ve yüksek toksisitesi, çevre ve halk sağlığı üzerinde tehlikeye yol açmaktadır [89]. DMAC, buharların solunması veya sıvı madde ile cilt teması yoluyla vücuda emilmesi; cilt, karaciğer ve merkezi sinir sistemi hasarına neden olabilir [90]. Literatürde, gaz halindeki DMAC'ın katalitik oksidasyon çalışması bulunmamaktadır. DMAC kimyasal giderim prosesleri içinde en yüksek verim sağlayan proses foto-elektro-fenton prosesidir, ve %99 giderim verimi elde etmek mümkündür [86]. DMAC'e ait giderim çalışması örnekleri ve çalışma koşulları Tablo 2.4'te verilmiştir.

Tablo 2.4: DMAC giderim çalışması örnekleri.

DMAC Konsantrasyon, mg/L	Proses	Katalizör	Anot-Katot	Oksidant, mg/L	Verim, %	Kaynak
200	Katalitik Ozonlama	CuFe ₂ O ₄		O ₃ :4.6	95.4	[87]
200	Ozonlama			O ₃ :54	27	[91]
2000	Fenton	FeSO ₄ .7H ₂ O		H ₂ O ₂ :2000	95.8	[92]
250	Foto fenton	FeSO ₄ .7H ₂ O		H ₂ O ₂ :200	90	[93]
250	Elektro fenton		Demir	H ₂ O ₂ :200	96.3	[93]
500	Foto Elektro fenton		Demir	H ₂ O ₂ :1500	99	[93]
200	Elektroliz		Demir		2	[91]
200	Elektroliz-Ozon		Demir	O ₃ :54	89	[91]

2.2. Katalitik Oksidasyonda Kullanılan Katalizörler

2.2.1. Soy Metal Katalizörler

Soy metal katalizörler elektron dizilimleri nedeniyle yüksek stabiliteye sahiptirler. Bu durum kullanım ömürlerinin uzun olduğuna işaret etmektedir. Katalizör ömrü ve performansı üzerinde en etkili parametrelerden biri olan kok oluşumuna karşı dirençleri de bu durumu desteklemektedir [94]. Hem oksidasyon ürünü olan suya hem de kok oluşumuna karşı dirençleri, yüzeyde ve aktif bölgelerde kayba neden olmadığı için daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek oksidasyon verimi elde edilmesine olanak sağlamaktadır. Soy metal katalizörler organik sentez reaksiyonlarında da yaygın olarak kullanılırlar [95]. Sentez reaksiyonlarında homojen katalizör olarak kullanılan soy metal katalizörler sentez ürünlerinin izlenmesine de olanak sağlayacak şekilde geçici olarak molekül yapısına katılır [96]. Oksidasyon reaksiyonları gibi reaksiyonlarda ise heterojen katalizörler olarak tercih edilirler.

Benzen oksidasyonu için sıklıkla tercih edilen Pt, Pd ve Au gibi soy metaller O_2 'yi süperoksit (O_2^-) ve peroksit (O_2^{2-}) gibi aktif oksijen türlerine aktive ederek oksidasyonu sağlarlar [43], [44]. Ancak soy metal katalizörler, yüksek maliyetleri nedeniyle kısıtlayıcıdır [45]. Ayrıca soy metal nanopartiküllerinin oluşturduğu aktif merkezler düşük atomik kullanım verimliliği göstermektedir. Sonuç olarak, soy metal nanopartiküllerinin tek atomlu katalizörlere (TAK) evrimi, benzenin katalitik oksidasyonunda önem kazanmıştır [46]. TAK'lar yalnızca %100 atomik kullanım verimliliği elde etmekle kalmaz, aynı zamanda katalizörün aktivitesini de önemli ölçüde artırır. Bu nedenle, TAK'lar, halkalı bileşiklerde tercih edilir [47]–[49]. Chen ve ark.[50], Ag tek atom (TA) katkılı MnO_x 'in, O_2 'nin aktivasyonunu kolaylaştıran Ag'nin yükseltilmiş 4d yörüngesi nedeniyle benzen için mükemmel katalitik performans sergilediğini göstermiştir.

Platin bazlı katalizörler yüksek aktiviteye ve stabiliteye sahiptir [21]. Yang ve ark. [55], Fe_2O_3 ve Pt- Fe_2O_3 ile karşılaştırıldığında Pt- Fe_2O_3 'te mezo-gözenekli Pt-TA'nın üstün oksidasyon aktivitesini göstermişlerdir. Bu gelişme soy metallerdeki yüksek atom verimliliğine bağlanmıştır [46]. Özellikle demir oksit destekli Pt katalizörler oda sıcaklığında formaldehitin tam oksidasyonunu sağlayabilecek kadar yüksek aktiviteye sahiptir [94]. Bununla birlikte, Pt pahalı olabilir, zehirlenme olasılığı ve nemli ortamda deaktive olması nedeniyle katalitik oksidasyon prosesleri çalışma koşulları oldukça hassastır [32]. Gözeneklilik, yüzey kimyası ve yüzeydeki nanopartikül dağılımı parametreleri Pt bazlı katalizörler üzerinde, diğer katalizöre kıyasla daha büyük etkiye sahiptir [97]. Pt katalizörlerin CeO_2 ile kullanılması oldukça yaygındır [98]–[101]. Az miktarda (%0.2-1) Pt'in oksidasyon sıcaklığını 200 °C kadar düşürdüğü bilinmektedir [102]. Tablo 2.5'te Pt katalizörlere ait oksidasyon çalışması örnekleri verilmiştir.

Tablo 2.5: Platinyum katalizörler ile organik kirletici oksidasyonu çalışmaları.

Katalizör	Kirletici ve Konsantrasyonu, ppm	Akış Hızı,	Sıcaklık, °C	Proses Verimi,%	Kaynak
1.3%Pt/ 23%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	Diklorometan, 500	32000 mLsa ⁻¹ g ⁻¹	375	90	[98]
1%Pt/ 10%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	Toluen, 1000	20000 mLsa ⁻¹ g ⁻¹	220	90	[99]
1%Pt/CeO ₂	Benzen	48000 mLsa ⁻¹ g ⁻¹	150	90	[100]
0.2%Pt/CeO ₂ (Nanorod)	Toluen, 1000	48000 mLsa ⁻¹ g ⁻¹	150	90	[101]
0.2%Pt/CeO ₂ (Nanoküp)	Toluen, 1000	48000 mLsa ⁻¹ g ⁻¹	190	90	[101]
0.2%Pt/CeO ₂ (Nanopartikül)	Toluen, 1000	48000 mLsa ⁻¹ g ⁻¹	175	90	[101]

Pd bazlı katalizörler, diğer soy metallere nazaran daha yüksek termal dirence sahiptir [103]. Böylelikle özellikle destek maddesi olarak aktif karbonun kullanıldığı Pd bazlı katalizörler, UOB'lerin yüksek sıcaklıklarda katalitik oksidasyonu sırasında bariyer görevi görerek aktif karbon yüzeyinde oluşabilecek korozyonu önler. Al₂O₃ destekli Mn katalizörlere (MnO_x-Al₂O₃) kütlece %0,4'lük Pd ilave edilmesiyle katalitik oksidasyon sıcaklığının 80 °C kadar düştüğü görülmüştür [53]. Tablo 2.6'da Pd katalizörlere ait oksidasyon çalışması örnekleri verilmiştir.

Tablo 2.6: Paladyum katalizörler ile organik kirletici oksidasyonu çalışmaları.

Katalizör	Kirletici	Akış Hızı	Sıcaklık, °C	Proses Verimi,%	Kaynak
0.5%Pd/5%CeO ₂ /ZrO ₂	Metan	-	380	90	[104]
0.5%Pd/5%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	Metan	-	420	90	[104]
0.5%Pd/5%La ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	Metan	-	520	90	[104]
1.0%Pd/CeO ₂ (nanorod)	Propan	60000 mLsa ⁻¹ g ⁻¹	420	50	[101]
1.0%Pd/CeO ₂ (nanoküp)	Propan	60000 mLsa ⁻¹ g ⁻¹	336	50	[101]
1.0%Pd/CeO ₂ (nano-octohedra)	Propan	60000 mLsa ⁻¹ g ⁻¹	268	50	[101]

Kimyasal olarak inert ve pahalı olduğu düşünülmesine rağmen, metal oksit üzerine dağılmış Au nanopartikülünün, oksidasyon sıcaklığı düşürebileceği ve dolayısıyla Au bazlı katalitik bir eğilim başlattığı görülmüştür. Metal oksitler ile sinerjik etki gösterdiği için görece düşük maliyetli dönüşüm de mümkün olmaktadır. Co₃O₄ desteği üzerine yüklenmiş, kütlece %6 Au nanoparçacığının, katalitik oksidasyon sıcaklığını 75-100 °C düşürdüğü görülmüştür [64]. Ayrıca benzenin katalitik oksidasyonu için bilinen en iyi aktiviteyi Mn₃O₄ kristalleri destekli kütlece %2 oranında Au içeren katalizör göstermektedir [52]. Tablo 2.7’de Au katalizörler ile katalitik oksidasyon çalışması örnekleri verilmiştir.

Tablo 2.7: Altın katalizörler ile organik kirletici oksidasyonu çalışmaları.

Katalizör	Kirletici	Konsantrasyon	Akış Hızı	Sıcaklık, °C	Proses Verimi,%	Kaynak
Au/TiO ₂	Hegzan	125	-	340	98	[105]
Au/TiO ₂	Toluen	1000	35000 mLsa ⁻¹ g ⁻¹	340	90	[106]
Au/MnO ₂	Hegzan	125	-	170	100	[105]
Au/CeO ₂	Toluen	-	-	360	100	[65]
Au/CeO ₂	Toluen	-	7.6×10 ⁻² mol·g ⁻¹	273	90	[107]
Au/CeO ₂	Toluen	2000	60000 mLsa ⁻¹ g ⁻¹	270	90	[108]
Au/CeO ₂	Toluen	1000	35000 mLsa ⁻¹ g ⁻¹	270	90	[106]
Au/Al ₂ O ₃	Toluen	1000	35000 mLsa ⁻¹ g ⁻¹	400	90	[106]

2.2.2. Soy Metal Olmayan Katalizörler

-Tekli Metal Oksit Katalizörler

Tekli metal oksit katalizörler; aynı metalin farklı değerlikli iyonları arasında gerçekleşen elektron transferi üzerine kurulu bir oksidasyon sistemine sahiptir. MnO_x bazlı katalizörler, dayanıklılığı, esnekliği, düşük toksisitesi ve düşük maliyeti nedeniyle en çok çalışılan metal oksit katalizörlerinden biridir. Yapılan çalışmalar MnO₂'nin diğer yaygın metal oksitlere (TiO₂, CeO₂, CoO, Mn₃O₄, WO₃, Fe₂O₃, CuO, V₂O₅, ZnO, La₂O₃) kıyasla daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek dönüşüm oranına sahip olduğunu göstermiştir [109]. Ayrıca MnO_x farklı kristal fazları ve oksit durumları oluşturabilmesi nedeniyle oksijenin etkili bir şekilde depolamasını sağlar [110]. Sıklıkla kullanılan Mn-O bileşikleri karşılaştırıldığında; Mn₃O₄ bileşiğinin

yüzeyindeki yüksek miktardaki elektrofilik oksijen nedeniyle en küçük kristal boyutuna ve en iyi aktiviteye sahip olduğu görülmüştür [111].

Co_3O_4 , yapısında mobil oksijen varlığına sahip aktif, düşük maliyetli bir metal oksittir [112], [113]. Düşük maliyeti Co_3O_4 'ün desteksiz kullanımını mümkün kılmaktadır. Yapılan çalışmalar desteksiz Co_3O_4 'ün, destekli Co_3O_4 bazlı katalizörlere nazaran daha yüksek performans sergilediğini göstermiştir. Özellikle Al_2O_3 ile desteklendiğinde daha büyük kristal boyutu ve inaktif Co-O-Al bağları daha düşük bir seviyeye yol açmıştır [114].

CeO_2 bazlı katalizörler yüksek miktarda oksijen boşluğuna, oksijen depolayabilme yeteneğine, diğer metallerle güçlü etkileşime sahiptir ve oksidasyon seviyesi kolaylıkla değiştirilebilir. Katalizör yüzeyinde Ce^{3+} ve Ce^{4+} iyonları arasında oluşan oksijen boşluğu Ce katalizörleri eşsiz kılar [9]. Mezoporöz destek üzerinde desteklenen katalizör, yüksek asiditeye ve redoks kabiliyeti nedeniyle en yüksek katalitik aktiviteye ve iyi stabiliteye sahiptir [115]. Tablo 2.8'de tekli metal oksit katalizörler ile organik kirletici oksidasyonu çalışmaları örnekleri verilmiştir.

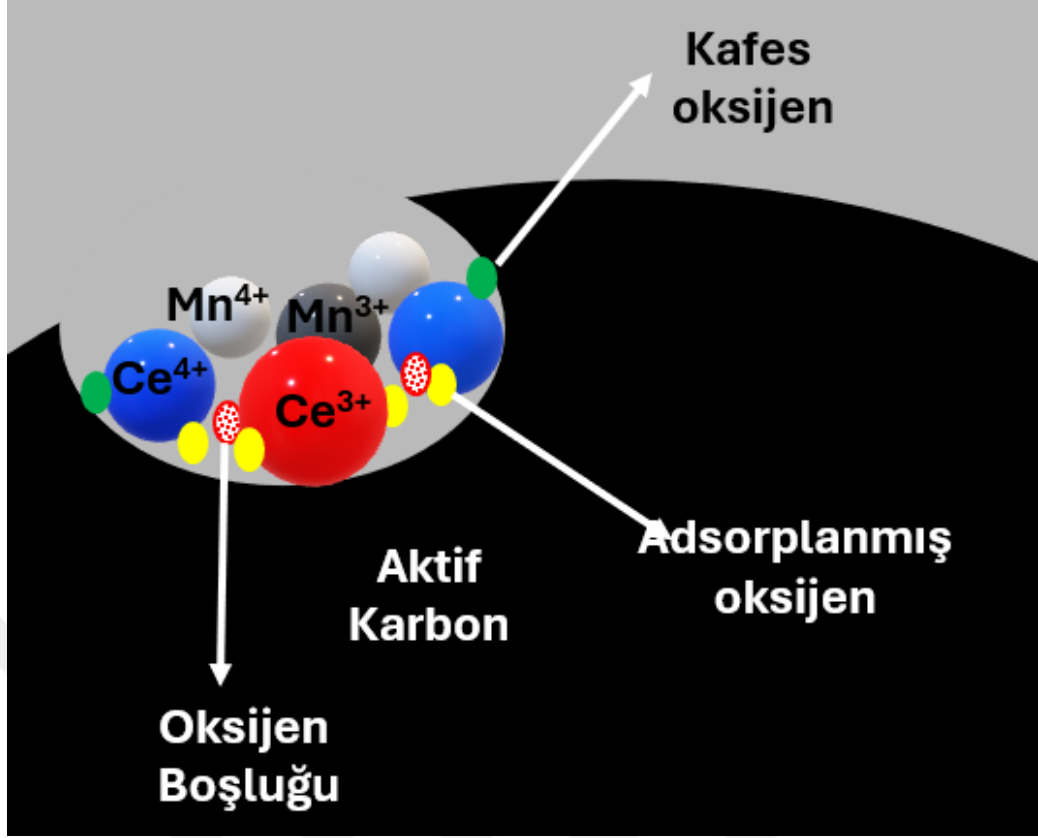
Tablo 2.8: Tekli metal oksit katalizörler ile organik kirletici oksidasyonu çalışmaları.

Katalizör	Kirletici, Konsantrasyon, ppm	Akış Hızı	Sıcaklık, °C	Proses Verimi,%	Kaynak
MnO_2	Hegzan, 125	-	180	100	[116]
Mn-Zr	Toluen	-	260	100	[117]
CeO_2	Toluen, 80	52000 sa^{-1}	255	90	[118]
CeO_2	Toluen, 1000	48000 sa^{-1}	260	90	[119]
CeO_2	Toluen, 1000	20000 sa^{-1}	250	90	[120]
CeO_2	Trikloroetilen, 1000	-	205	90	[121]
CeO_2	Trikloroetilen	$41000 \text{ mLsa}^{-1} \text{ g}^{-1}$	490	90	[122]
CeO_2	Ksilen, 250	60000 sa^{-1}	220	50	[123]
CeO_2	Dikloroetan, 275	15000 sa^{-1}	300	90	[124]

-Çoklu Metal Oksit Katalizörler

İki veya daha fazla metal oksidin birleştirilmesi, uçucu organik bileşik oksidasyonunun heterojen katalitik aktivitesini artırmaktadır. Mn-Ce oksitleri, UOB karışımını katalitik olarak oksitlemek için farklı yollarla sentezlenir. Farklı yöntemlerle farklı yüzey alanları, farklı adsorpsiyon kapasiteleri ve farklı oksidasyon seviyeleri olan kristaller elde etmek mümkündür [59], [125]. Aktif karbon üzerine desteklenen Co-Mn oksitleri, toluen ve etilbenzen katalitik oksidasyonunda sıklıkla kullanılmaktadır. Yüksek aktiviteye sahip olmaları, makroporöz gözenek yapısından ve yüksek miktarda aktif oksijen türünden kaynaklanmaktadır [56]. Sinerjik etkiyi doğru katkı maddeleri ile artırmak da mümkündür. Co-Mn oksitlerine Na ve K katkılarının oksijen tutma kapasitesinde artışa sebep olduğu, hatta ek oksijen boşluklarına olanak sağladığı tespit edilmiştir [126]. Toluen oksidasyonu için nano boyutlu CeO₂'nin farklı şekli üzerine yüklenen Co oksitlerinin etkisi incelendiğinde ise iki metal arasındaki etkileşimin zayıf olduğu için kalan oksijen boşluğunun yüksek olduğu, dolayısıyla aktivitenin de yüksek olduğu görülmüştür [127]. Klorlu uçucu organik bileşik (1,2-dikloroetan) oksidasyonu için karışık Ce-Zr oksitleri incelendiğinde karışık oksitlerin katalitik aktivitesinin tek oksit katalizörden daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum, gelişmiş asidik özelliklerden, yeni Bronsted bölgelerinin üretilmesinden ve oksidin indirgenabilirliğinden kaynaklanmaktadır [128].

MnO_x ve CeO₂ arasındaki güçlü etkileşimler, katalizörü neme karşı dirençli kılan yapısal ve termal bir stabilizasyon sağlar [59], [129]. Mangan oksitler, özellikle MnO₂, ve Mn₂O₃ oksidasyon reaksiyonları için oldukça aktiftir [130] ve Mn içeriğinin %25'in üzerine çıkarılması, Ce üzerinde hem Mn²⁺ hem de Mn³⁺ sunan Mn₃O₄ oluşumunu sağlar. Şekil 2.1'de CeMn-AC katalizör yüzeyinde oluşan ve tutulan oksijen türleri verilmiştir. Yüzeyde oksijen adsorpsiyonunu destekleyen tür Ce³⁺ ve Ce⁴⁺ tür. Ce³⁺ ve Ce⁴⁺ yüzeyde beraber bulduklarında; adsorpladıkları oksijen molekülleri arasında oluşan boşluk oksijen boşluğu olarak adlandırılır ve yüzeyde sürekli oksijen bulunmasına olanak sağlar. Etkileşimde olan tür oksijen adsorplanmayan bir tür olduğunda ise adsorpladıkları oksijen ile diğer yüzey arasında oluşan boşlukta oksijen tutulur ve bu oksijen türü, kafes oksijen olarak adlandırılır [49].



Şekil 2.1: CeMn-AC katalizör yüzeyinde tutulan oksijen türleri.

Co atomlarının eklenmesi ise, oksijen hareketliliğinde etkilidir [131], [132]. Liotta ve ark. [132], propen oksidasyonu için katalizör reaktivitesinde Co varlığının oksijen hareketliliğini artırdığını göstermiştir. Ayrıca Co₃O₄ desteği daha fazla yüzey hidroksil grubuna ve yüzeyde oksijenlenmiş türlere sahiptir, bu da benzen oksidasyonu için yüksek aktiviteyi sağlar [131]. Tablo 2.9'da çoklu metal oksit katalizörler ile organik kirlenici oksidasyonu çalışmaları örnekleri verilmiştir.

Tablo 2.9: Çoklu metal oksit katalizörler ile organik kirletici oksidasyonu çalışmaları.

Katalizör	Kirletici, Konsantrasyon, ppm	Akış Hızı	Sıcaklık, °C	Proses Verimi,%	Kaynak
CoMnK	Formaldehit, 80	60000 mLsa ⁻¹ g ⁻¹	60	100	[126]
CoMnNa	Formaldehit, 80	60000 mLsa ⁻¹ g ⁻¹	80	100	[126]
CoMn	Formaldehit, 80	60000 mLsa ⁻¹ g ⁻¹	100	100	[126]
Mn _{0,67} -Cu _{0,33}	Toluen	-	220	100	[117]
Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂	Trikloroetilen, 1000	-	465	90	[122]
Ce _{0,15} Zr _{0,85} O ₂	Trikloroetilen, 1000	-	450	90	[122]
Mn _{0,4} Zr _{0,6} O ₂	Dikloroetan, 1000	-	450	100	[133]
Mn-Zr	Toluen	-	260	100	[117]
Mn _{0,4} Zr _{0,6} O ₂	Trikloroetilen, 1000	-	550	100	[133]
MnCe	Etanol, 1000	-	170	100	[59]

2.2.3. Aktif Karbon Destekli Katalizörler

Katalizör maliyetini düşürmek ve daha düşük maliyetle daha fazla aktif alana sahip olmak için en yaygın kullanılan destek maddelerinden biri aktif karbondur. Özellikle inert olması ve üretildiği malzemedен bağımsız olarak normalde bir katalizörde sahip olunamayacak kadar yüksek yüzey alanına düşük maliyetle sahip olunması aktif karbonu oldukça tercih edilir kılmaktadır. Aktif karbonun üretildiği materyal performans üzerinde etki göstermese de, aktif karbonun tipi performansı

etkilemektedir. Aynı üretim ve işletme koşullarında küresel aktif karbon ve granül aktif karbona Co eklenerek yapılan etil asetat oksidasyonunda mikro gözenek hacminin küresel aktif karbonda daha yüksek olması nedeniyle oksijen tutma kapasitesinin etkilediği ve oksidasyon verimini artırdığı tespit edilmiştir [134]. Yapılan araştırmalar ışığında Mn ve Ce oksitlerinin katalitik oksidasyon için sıklıkla tercih edildiği ve yüksek verimler elde edildiği görülmüştür. Destek madde olarak aktif karbon kullanılan çalışmalarda ise çoğunlukla hindistan cevizi kabuğu bazlı aktif karbona rastlanmıştır. Aktif karbon destekli katalizör ile yapılan katalitik oksidasyon çalışmaları örnekleri Tablo 2.10'da verilmiştir.

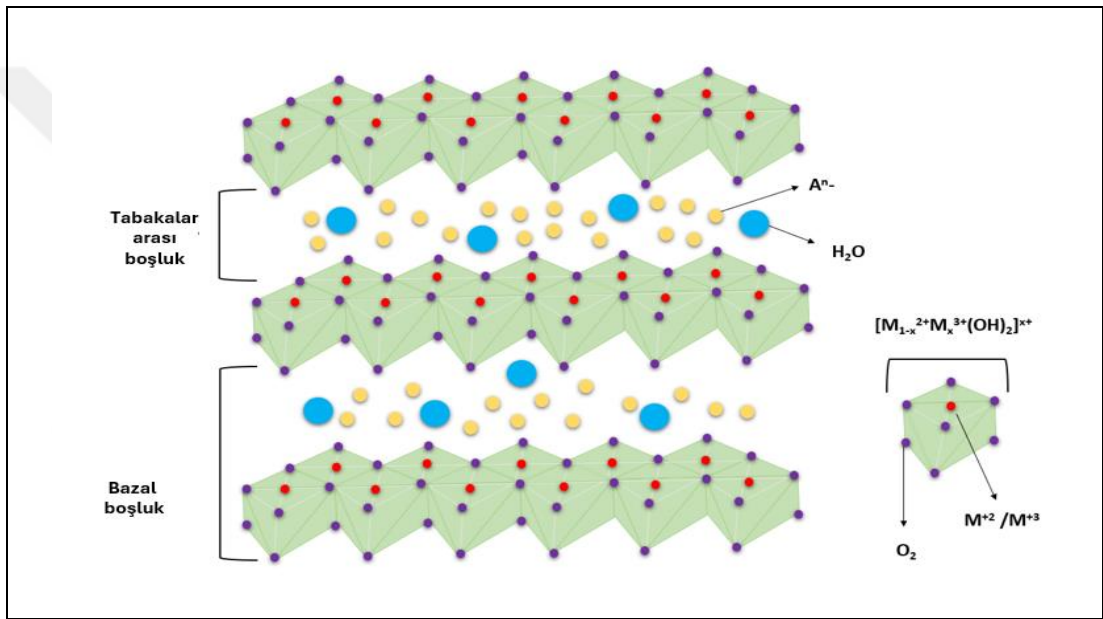
Tablo 2.10: Aktif karbon destekli katalizörler ile organik kirletici oksidasyonu çalışmaları.

Katalizör	Kirletici, Konsantrasyon, ppm	Akış Hızı	Sıcaklık, °C	Proses Verimi, %	Kaynak
CoMn/AC	Toluen	66000 mLsa ⁻¹ g ⁻¹	235	93,5	[56]
Co/KAC	Etil asetat, 133	66000 mLsa ⁻¹ g ⁻¹	210	97	[134]
Co/AC	Etil asetat, 133	66000 mLsa ⁻¹ g ⁻¹	295	93	[134]
V/AC	Propan	35 mLdk ⁻¹	225	30	[135]
Ce-Mn/AC	Amonyak, 1000	500 mLdk ⁻¹	300	100	[136]
Ce-Mn/AC	Amonyak, 6000	15000 mLsa ⁻¹ g ⁻¹	250	75	[137]
Mn/AC	Toluen, 1000	20000 mLsa ⁻¹ g ⁻¹	280	100	[138]
Pd/AC	Ksilen, 800	50000 mLsa ⁻¹ g ⁻¹	220	100	[139]
Pt/AC	Toluen	60 mLdk ⁻¹	190	100	[140]

2.2.4. LDH Destekli Katalizörler

Anyonik kil olarak bilinen katmanlı çift hidroksitler (LDH), hidrotalsit (HT) benzeri bileşiklerin ilginç türleri olarak kabul edilir. LDH'lar, değiştirilebilir bir ara anyon katman içeren bimetallik hidroksit malzemelerdir. Bileşimleri kolaylıkla değiştirilebilir ve bu durum akademik çalışmalarda ve endüstride adsorpsiyon ve katalitik amaçlarla sıklıkla kullanılmasını sağlamaktadır [141], [142].

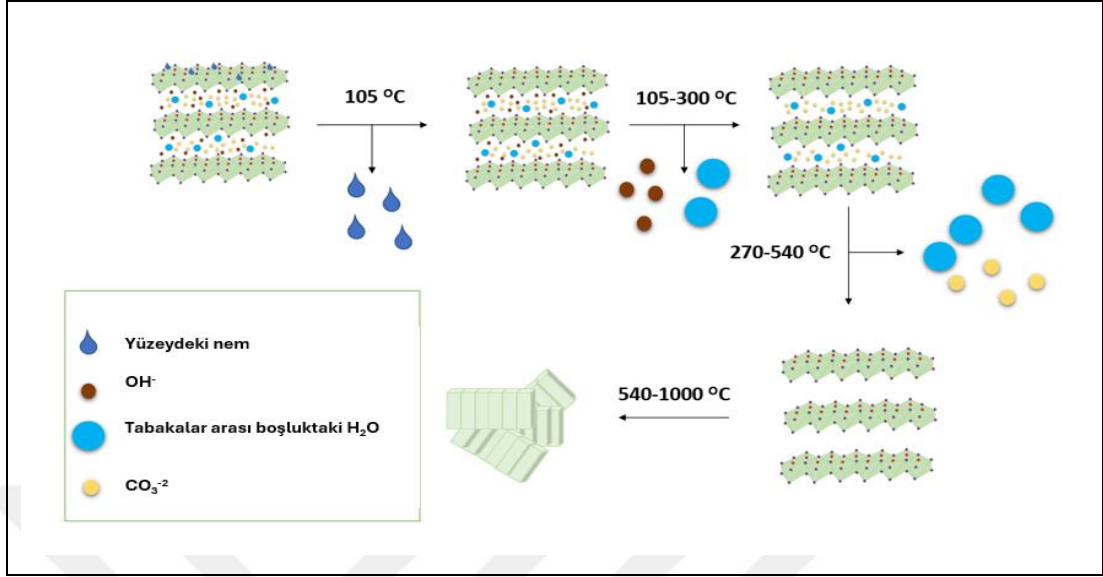
LDH'lerin genel kimyasal formülü $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ olarak gösterilir. Bu formülde M^{2+} ve M^{3+} iyonları, Zn^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} iyonları ve Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} gibi iki değerli ve üç değerli metalleri temsil eder. Ayrıca M^{2+} ve M^{3+} katmanları birbirinin yerine geçebilir ve anyonik moleküller tarafından nötralize edilir [60], [142]. A^{n-} katmanlar arası anyon anlamına gelir ve x , $M^{2+}/M^{2+}+M^{3+}$ oranını temsil eder [143], [144]. Ayrıca su molekülleri katmanları hidrojen bağı yoluyla birbirine bağlar [145], [146]. Şekil 2.2 LDH tabaka yapısını göstermektedir. LDH'nin hidroksit tabakası kalınlığına bazal boşluk denir. Karşıt iyonların ve su moleküllerinin bulunduğu bölge, tabakalar arası boşluktur [147].



Şekil 2.2: LDH tabaka yapısı.

LDH'lar, 400-600 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kalsinasyon yoluyla katmanlı çift oksit (LDO) adı verilen, düzenli aktif bölgelere, daha yüksek yüzey alanına ve kimyasal stabiliteye sahip karışık metal oksitler oluşturur [148]. Kalsinasyon sırasında ilk olarak 105 °C'de yüzey nemi uzaklaştırılır [149]. 105-270 °C arasında bazal boşluktaki su molekülleri kaybolur [150], [151] ve 200-300 °C'de OH⁻ iyonları uzaklaştırılır [152]. 270-540 °C'de dehidroksilasyon tamamlanır ve CO₃²⁻ iyonları uzaklaştırılır [149]. Sıcaklık arttıkça LDH yapısı bozularak Şekil 2.3'te verildiği gibi LDO formuna geçer [153]. Hem LDH'lar hem de LDO'lar adsorbanlar, katalizörler ve katalizör taşıyıcıları olarak kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır [154], [155]. Özellikle geçiş metali içeren LDH'ler ve LDO'lar, organik bileşiklerini indirgemek için katalizör

olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır [142], [156]. Tablo 2.11’de LDH destekli katalizörler ile organik kirletici oksidasyonu çalışmaları örnekleri verilmiştir.



Şekil 2.3: LDH’ dan LDO üretim aşamaları ve sıcaklığın etkisi.

Tablo 2.11: LDH destekli katalizörler ile organik kirletici oksidasyonu çalışmaları.

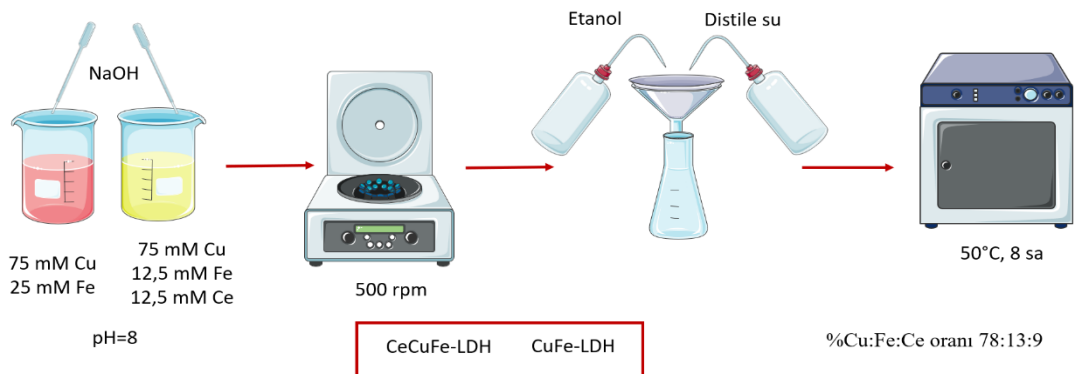
Katalizör	Kirletici, Konsantrasyon, ppm	Akış Hızı	Sıcaklık, °C	Proses Verimi, %	Kaynak
CoAl-LDH	Benzen, 100	100 mLdk ⁻¹	210	90	[157]
MnAl-LDH	Aseton, 258	60 mLdk ⁻¹	164	90	[158]
CoAl-LDH	Aseton, 1000	110 mLdk ⁻¹	222	90	[159]
CuCoAl-LDH	Benzen, 1000	100 mLdk ⁻¹	290	90	[160]
CoNiAl-LDH	Toluen, 100	100 mLdk ⁻¹	227	90	[161]
CoCr-LDH	Diklorobenzen, 1000	100 mLdk ⁻¹	288	90	[162]
CeMn-LDH	Benzen, 100	100 mLdk ⁻¹	210	90	[163]
CuMn-LDH	Toluen, 1000	30000 mLsa ⁻¹ g ⁻¹	300	100	[164]
Mg-Al/LDH	Formaldehit, 200	30 mLdk ⁻¹	300	50	[165]
MnCu-LDH	Metan	20000 mLsa ⁻¹ g ⁻¹	500	50	[166]

3. DENEYSEL YÖNTEM

Deneysel çalışmalarda kullanılan %99 saflıktaki DMAC (C_4H_9NO), bakır(II) trihidrat ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$), seryum (III) nitrat hegzahidrat ($Ce(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), %98 saflıktaki demir (II) nitrat nonahidrat ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), %97 saflıktaki sodyum hidroksit ($NaOH$) Sigma-Aldrich Chemicals, Almanya'dan, %99 saflıktaki mangan (II) nitrat tetrahidrat ($Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$), kobalt (II) nitrat hegzahidrat ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) %98 saflıktaki o-xylene (C_8H_{10}) Merck KGaA, Almanya'dan satın alınmıştır. Katı reaktiflerin kurutulması dışında; hiçbir reaktif için tekrar saflaştırma işlemi gerçekleştirilmemiştir. Kullanılan hindistan cevizi bazlı aktif karbon Türkiye'deki ticari bir marketten temin edilmiştir.

3.1. Katalizör Üretimi ve Karakterizasyonu

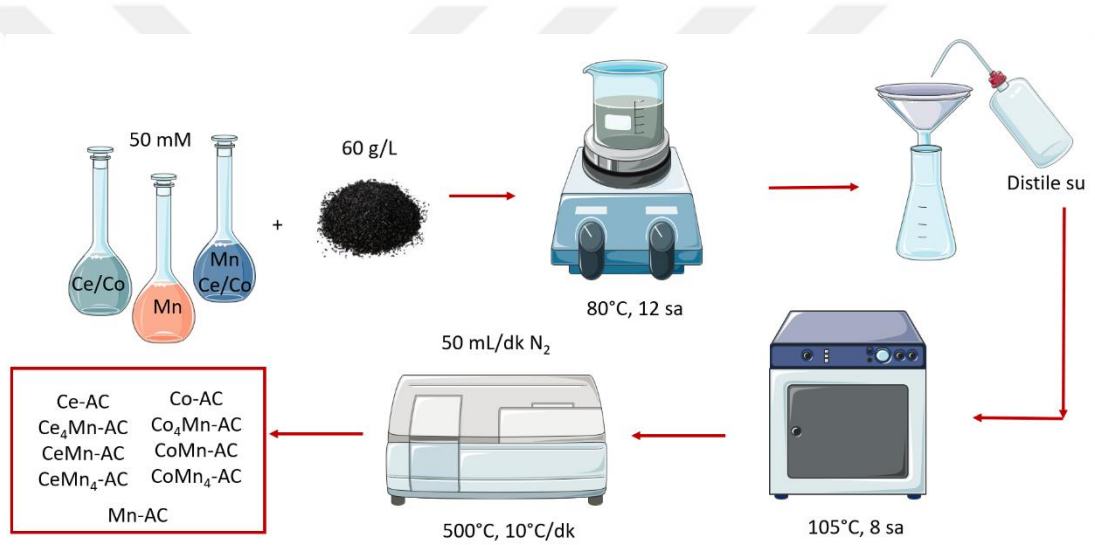
LDH katalizör üretim prosesi Şekil 3.1'de verilmiştir. CuFe-LDH birlikte çöktürme tekniği kullanılarak hazırlanmıştır [167]. Bu amaçla 3 mmol $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ve 1 mmol $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, N_2 gazı ile oksijensizleştirilmiş 40 mL distile su içerisinde çözülmüştür. Çözeltinin pH'ı, 2 M NaOH kullanılarak yavaş yavaş 8'e yükseltilmiştir. Katalizörün sentezi sırasında, malzemelerin istenmeyen reaksiyonlarını veya oksidasyonunu önlemek için 24 saatlik bir yaşlandırma periyodu uygulanmıştır. Elde edilen çökelek, 5000 rpm'de santrifüjlenerek çözeltiden ayrılmış, önce etanol ile ve ardından iki kez Milli-Q su ile yıkanmıştır. Son olarak numuneler, ince toz haline getirilmeden önce $50^\circ C$ 'deki bir etüvde kurutulmuştur.



Şekil 3.1: CeCuFe-LDH ve CuFe-LDH katalizör üretim prosesi.

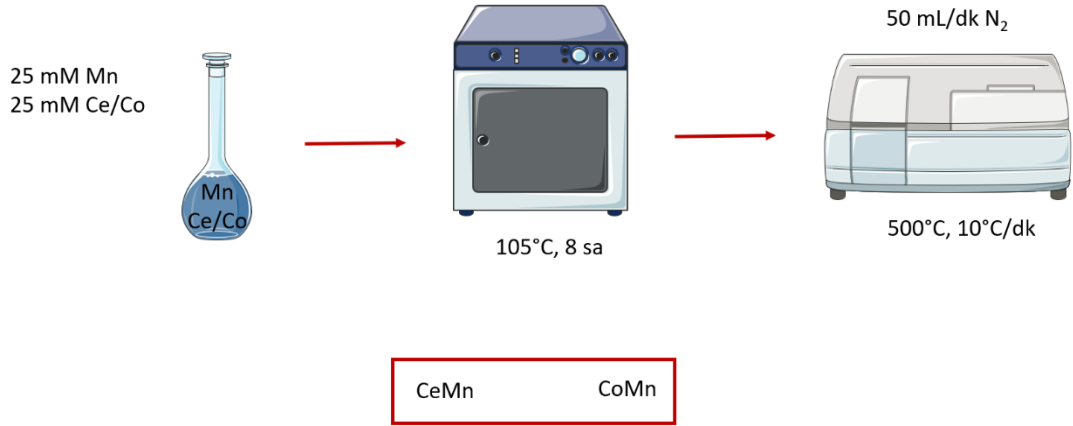
Ce katkılı CuFe-LDH katalizörünün sentezi için 3 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 0,5 mmol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ve 0,5 mmol $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kullanılmış ve CuFe-LDH üretim prosesi aynı şekilde uygulanmıştır.

Aktif karbon destekli Ce-Mn katalizör sentezi için toplam metal konsantrasyonu 50 mM olan 5 farklı çözelti distile su kullanılarak hazırlanmıştır ve 60 g/L hindistan cevizi bazlı aktif karbon kullanılmış ve katalizörler ıslak yükleme metoduyla sentezlenmiştir [136]. Metal tuzu çözeltileri 50 °C'de ısıtılarak ve 2 saat karıştırılmıştır. Çözeltiler soğutulurken granüler aktif karbon çözeltilere ilave edilmiş ve 80 °C'de 12 saat karıştırılmıştır. Yükleme işlemi sonrası katalizörler süzülerek, distile suyla yıkanmış ve 105 °C'de 8 saat kurutulmuştur. Aktif karbon destekli katalizör üretim prosesi Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2: Aktif karbon destekli katalizör üretim prosesi.

Destek maddesinin etkisini gözlemlemek için aktif karbon içermeyen katalizör de üretilmiştir. Bu katalizör için eş molar ve toplam konsantrasyonu 50 mM olan Mn-Ce çözeltisi 105 °C'de tamamen susuz hale gelinceye kadar kurutulmuştur. Aynı işlem aktif karbon destekli Co-Mn katalizör için de uygulanmıştır. Destek maddesi içermeyen katalizör üretim prosesi Şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.3: Destek maddesi içermeyen katalizör üretim prosesi.

LDH destekli katalizör hariç tüm katalizörlere kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Tüm katalizörlerin kalsinasyonu, MTI Corporation RTP 1000D4 kullanılarak 500 °C'de, 50 mL/dk akış hızında, N₂ gazıyla 10 °C/dk artışlarla gerçekleştirilmiştir. Aktif karbon destekli katalizörlerin teorik yükleme oranları Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1: Aktif karbon destekli katalizörlerin teorik yükleme oranları.

	Ce, mM	Mn, mM	Co, mM	AC, g/L
Ce ₄ Mn-AC	40	10	-	60
CeMn-AC	25	25	-	60
CeMn ₄ -AC	10	40	-	60
CeMn	25	25		-
Co ₄ Mn-AC		10	40	60
CoMn-AC		25	25	60
CoMn ₄ -AC		40	10	60
CoMn		25	25	-
Ce-AC	50	-	-	60
Mn-AC	-	50		60
Co-AC		-	50	60

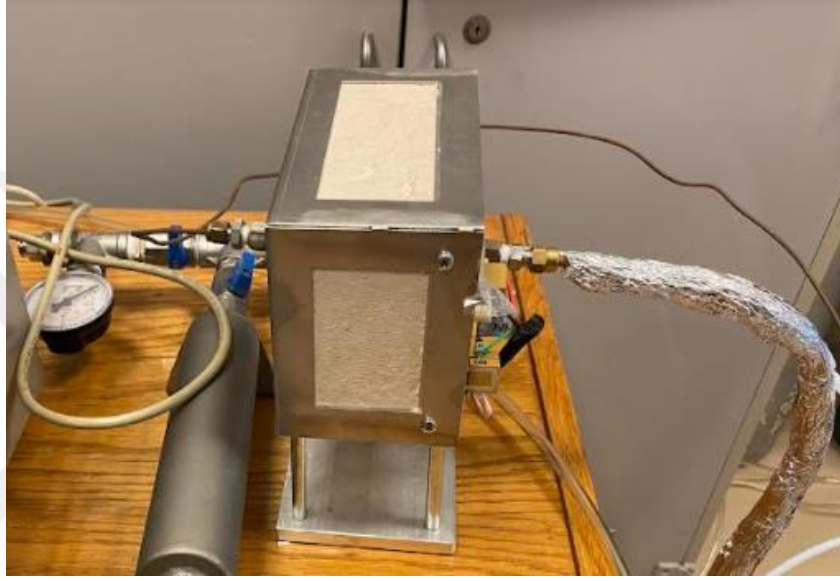
Tüm katalizörlerde, katalizörlerin yüzey özelliklerini ve karakteristiğini belirlemek için bir taramalı elektron mikroskobu (SEM; FEI quanta FEG 450), fonksiyonel gruplar ve etkileşimler üzerinde çalışmak için Fourier dönüşümü kızılötesi

spektroskopisi (FT-IR; Perkin Elmer 100 21), kristal yapıyı araştırmak için bir X-Ray Difraktometresi (XRD; Rigaku X-RAY Difraktometresi D-Max 2200), toplam yüzey ve gözenek alanını ölçmek için bir yüzey ve gözeneklilik cihazı (BET; Micromeritics FlowPrep 060); numunelerin elementel bileşimlerini belirlemek için enerji dağıtıcı bir X-ışını spektroskopisi (EDS; Tescan Mira3 mikroskobu) kullanılmıştır. Hedeflenen ve elde edilen metal oranları arasındaki farkı araştırmak amacıyla, endüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi (ICP-OES; Perkin Elmer Optima 7000 DV) kullanılmıştır. Bu analizlere ek olarak LDH destekli katalizörler için X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS; Thermo VG K Alpha) ve CeMn-AC katalizörler için Raman (Andor, 316LCD-DD) analizleri de gerçekleştirilmiştir. Katalitik oksidasyon çalışmaları sonunda en yüksek oksidasyon verimi görölen katalizörlerde bu analizler tekrarlanmıştır.

3.2. Deneysel Düzenek ve alışma Koşulları

Gaz fazında katalitik oksidasyon çalışması için; kuru hava akış hızları bir kütle akış ölçer (Bronkhorst M19204937A) ile dozlanmıştır. Sistemde kullanılan kuru hava şebekeden elde edilen havanın silikajel kolonundan geçirilmesi ile elde edilmiştir. Çalışmalarda katalizörün destek maddesine göre farklı akış hızları tercih edilmiştir. Aktif karbon destekli katalizörlerde kuru hava akış hızları 100 mL/dk ($30000 \text{ mLsa}^{-1}\text{g}^{-1}$), 125 mL/dk ($37500 \text{ mLsa}^{-1}\text{g}^{-1}$) ve 250 mL/dk ($75000 \text{ mLsa}^{-1}\text{g}^{-1}$) olarak, LDH destekli katalizörlerde ise 150 mL/dk ($31000 \text{ mLsa}^{-1}\text{g}^{-1}$), 500 mL/dk ($103500 \text{ mLsa}^{-1}\text{g}^{-1}$) ve 750 mL/dk ($155000 \text{ mLsa}^{-1}\text{g}^{-1}$) olarak ayarlanmıştır. Solventler sisteme gaz yıkama şişeleriyle dahil edilmiştir. Oda sıcaklığında sıvı halde bulunan uçucu organik bileşenlerin; sabit sıcaklıkta taşınması elzemdir. Bu nedenle kullanılacak olan solventler su banyosu içerisine yerleştirilen gaz yıkama şişelerinde sabit hava akışı ile havalandırılarak buhar fazına geçmesi sağlanmıştır. DMAC ve ksilen başlangıç konsantrasyonu 1740 ve 6536 ppm'dir. Gaz yıkama şişesi, sıcaklığın 20 °C'de sabitlendiği bir su banyosuna yerleştirilmiş ve kuru hava, buhar basıncında gaz fazı konsantrasyonunu elde etmek için gaz yıkama şişesine transfer edilmiştir. Kütle akış ölçeri, solventin vakum kaynaklı geri tepmesinden korumak amacıyla solvent şişesi ile kütle akış ölçer arasına boş bir yıkama şişesi ilave edilmiştir. Kullanılacak olan reaktör tasarlanırken; minimum ve maksimum sıcaklık aralıklarının bu solventler için uygun olması gerektiğinden geniş bir sıcaklık aralığında çalışabilen bir reaktör tercih

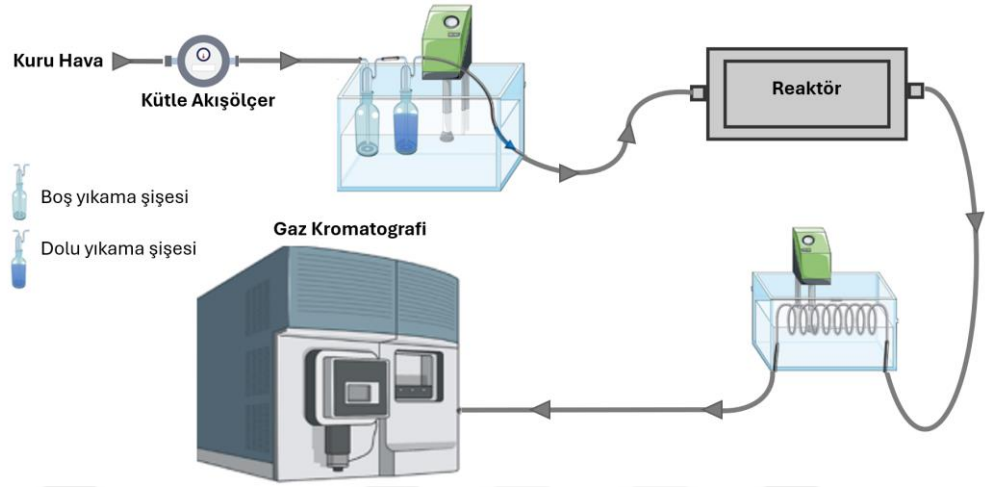
edilmiştir. Söz konusu reaktör; 5 mm iç çapa ve 12 cm uzunluğa sahip paslanmaz çelik bir kolonun katalizör yatağı olarak kullanıldığı ve ısı yalıtımı sağlanmış bir fırın olacak şekilde tasarlanmıştır. Minimum sıcaklığı 20 °C, maksimum sıcaklığı ise 700 °C olup ± 1 °C hassasiyettedir. Katalizörün gaz akışı nedeniyle kolondan dışarı sürüklenmesini önlemek için, katalizör her iki uçta aktif karbon kumaş ile kuvars yünü arasına yerleştirilmiştir. Oksidasyon çalışmasında kullanılan kolon ve içinde bulunduğu reaktör Şekil 3.4’te verilmiştir.



Şekil 3.4: Oksidasyon çalışmasında kullanılan kolon ve reaktör.

Deneyler 250-450 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Solvent-Hava karışımı daha sonra Gaz Kromatografisine (GC-FID ve GC-ECD, Agilent Technologies 6890 N) aktarılmıştır. Deney düzeneği Şekil 3.5’te verilmiştir. Solvent konsantrasyonunu ölçmek için, 1,9 mL/dk akış ve sabit basınç modunda FID dedektörü ve Carbowax kolonu (Kılcal 30 m x 530 μ m x 1,00 μ m) kullanılmıştır. Fırın, giriş ve dedektör sıcaklıkları sırasıyla 160 °C, 230 °C ve 250 °C’dir. Bölünmemiş modda, tamamlama gazı 35 mL/dakika akışla N₂’dir ve Hava:H₂ oranı 300:30’dur. CO₂ konsantrasyonunu ölçmek için 1,7 mL/dk akış ve sabit akış modunda FID dedektörü ve Molsive+Gaspro kolonu (Kılcal 60 m x 530 μ m x 50,00 μ m) kullanılmıştır. Fırın, giriş ve dedektör sıcaklıkları sırasıyla 60°C, 150°C ve 250°C’dir. Bölünmüş modda, tamamlama gazı 10 mL/dakika akışla N₂’dir ve Hava:H₂ oranı 300:30’dur. N₂O konsantrasyonunu ölçmek için, 1,7 mL/dk akış ve sabit basınç modunda ECD dedektörü ve HpPlotQ kolonu (Kılcal 30 m x 530 μ m x 40,00 μ m) kullanılmıştır. Fırın, giriş ve dedektör

sıcaklıkları sırasıyla 60 °C, 120 °C ve 300 °C'dir. Bölünmüş modda, telafi gazı 10 mL/dakika akışla Ar'dur.



Şekil 3.5: Katalitik oksidasyon çalışması için kullanılan deneysel düzenek.

Katalizörlerin kullanım ömrünü tespit etmek için her katalizör grubunun en yüksek oksidasyon performansı gösteren katalizörleri 6 saatlik çalışma döngüsünde 9 kez kullanılmış ve performans kayıpları DMAC konsantrasyonu üzerinden incelenmiştir. Ayrıca en önemli oksidasyon ürünlerinden olan suyun varlığında katalizörlerin davranışları ve performans kayıpları da değerlendirilmiştir. Katalizörlerin neme karşı direncini tespit etmek amacıyla polar solvent olan DMAC'in sulu çözeltileri kullanılmıştır. Deneysel düzenekte solventin bulunduğu gaz yıkama şişesine %95, %90 ve %80 DMAC sulu çözeltilerinin koyulmasıyla deneysel prosedür tekrarlanmış ve katalizörlerin oksidasyon performansları değerlendirilmiştir.

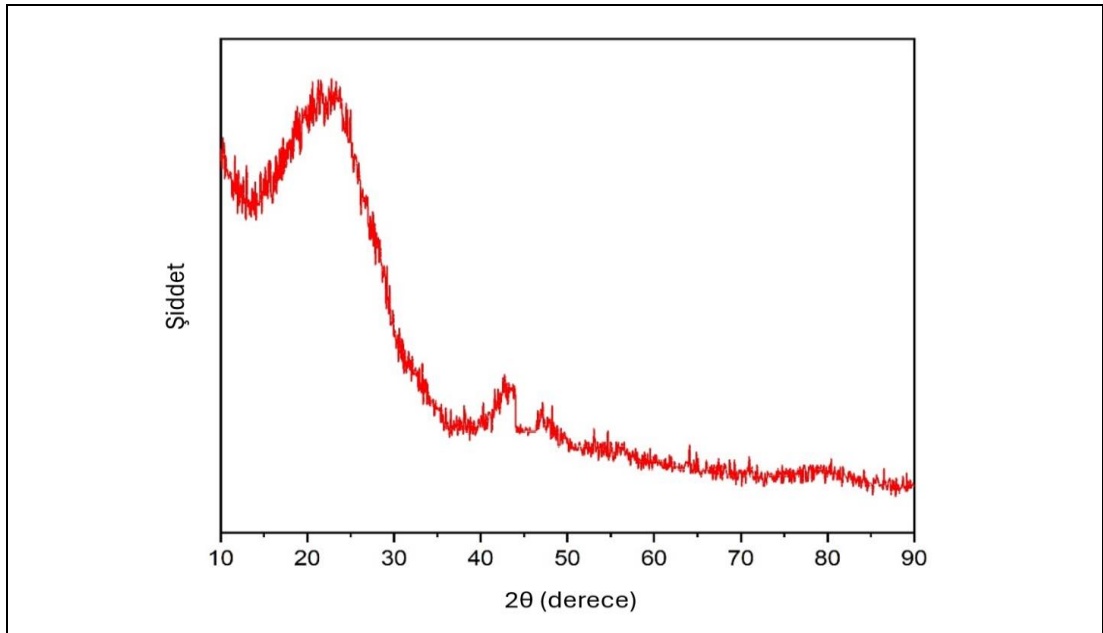
4. SONUÇLAR

Deneysel yöntem başlığında verilen çalışmalara ait sonuçlar bu başlık altında değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar katalizör karakterizasyonu, katalizörlerin polar solvent olan DMAC ve non-polar solvent olan o-ksilen oksidasyon performansı, kullanım ömürleri ve neme karşı dayanıklılıklarını kapsamaktadır. Ayrıca farklı destek maddesi ve metallerle üretilen katalizörler arasında en iyi performans gösteren katalizörler tespit edilmiş ve elde edilen bulgular ışığında katalitik oksidasyon mekanizması önerilmiştir.

4.1. Katalizör Karakterizasyonu

4.1.1. Kullanılan Aktif Karbon

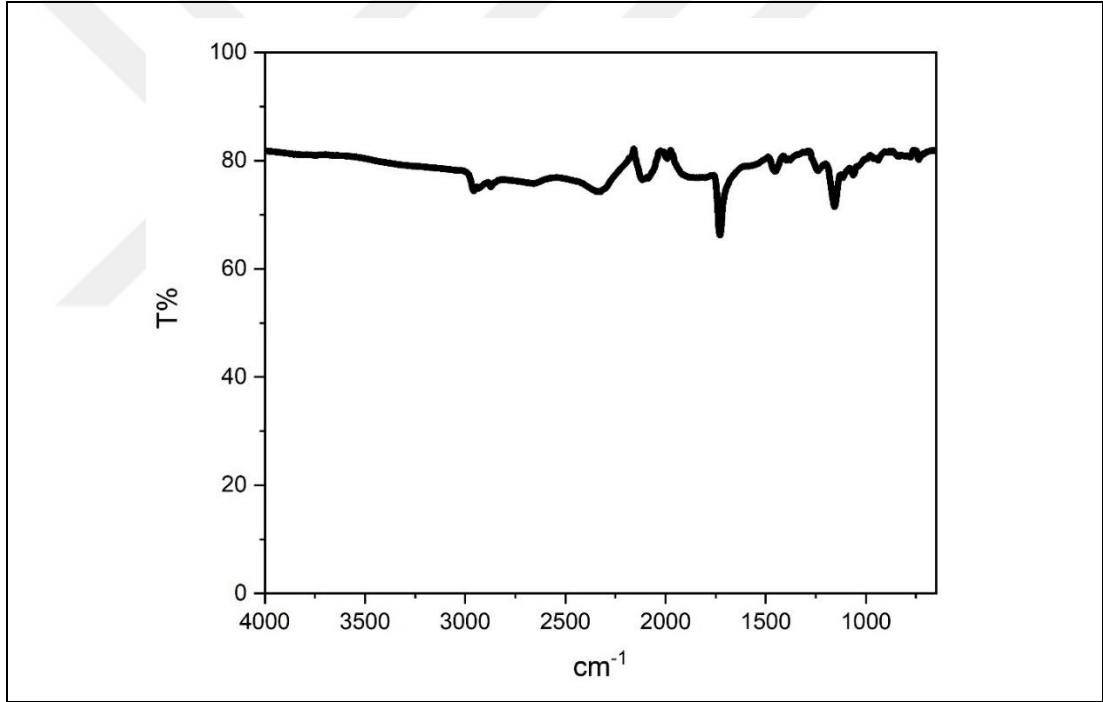
Çalışmalarda kullanılan aktif karbon; hindistan cevizi kabuğu bazlı ve granül yapıdadır. Çalışmalardan önce herhangi bir yüzey aktivasyonu yapılmamıştır. BET analizleri sonucunda yüzey alanının $648.5 \text{ m}^2/\text{g}$, olduğu ve $498.5 \text{ m}^2/\text{g}$ mikropora sahip olduğu görülmüştür. Şekil 4.1’de kullanılan aktif karbona ait XRD profili verilmiştir.



Şekil 4.1: Kullanılan aktif karbona ait XRD profili.

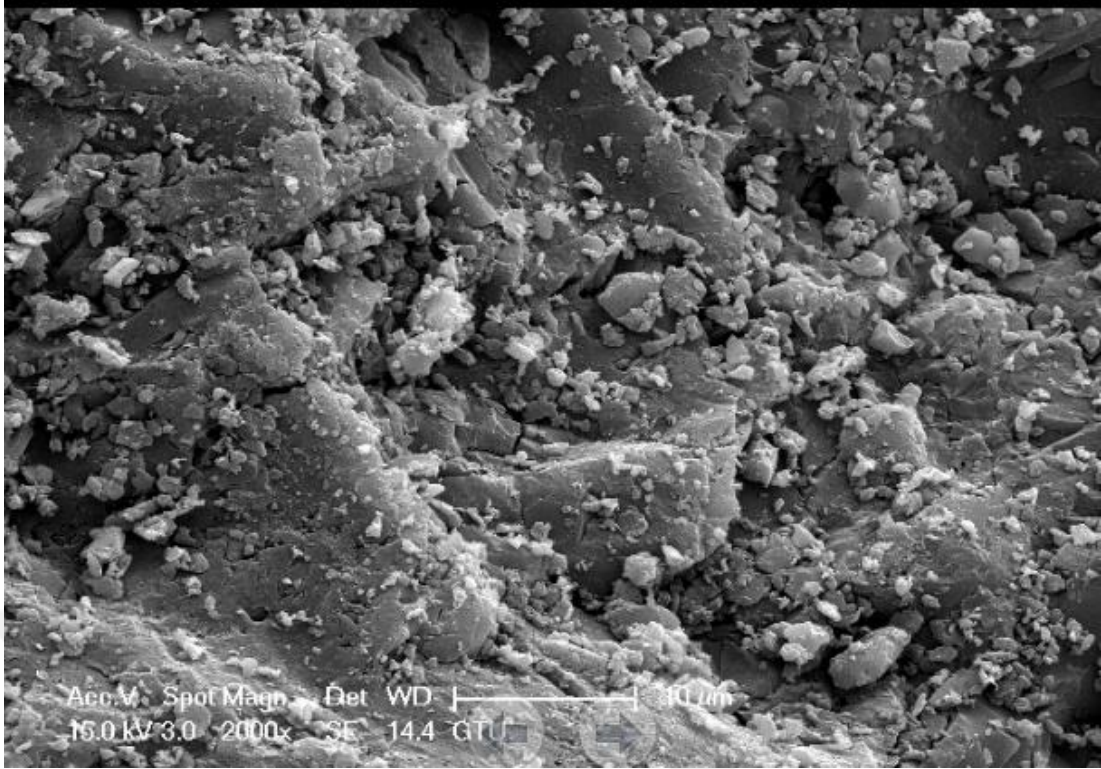
Mikroporca zengin olan aktif karbon türleri genellikle gaz adsorpsiyonu için avantajlıdır. Ancak bu durumda, mikroporların metal tuzları tarafından doldurulması nedeniyle yüzey alanında büyük düşüşler yaşanması olasıdır. Verilen profilde inert yapıda olan AC analizi yapıldığından herhangi bir kristal yapı gözlenmemiştir. 20-27° arasında görülen pik, inert yapıyı temsil etmektedir ve piklere AC neden olmuştur [169]. 42-44° arasındaki pik ise cihaz arka plan gürültüsü olarak tanımlanmıştır.

Kullanılan aktif karbona ait FT-IR profili Şekil 4.2’de verilmiştir. AC'nin FT-IR spektrumu 2956, 2336, 1728 ve 1453 cm^{-1} ’de karakteristik titreşimler göstermektedir. C=C titreşimi 1156 cm^{-1} ’de, C-O titreşimleri ise 1453 cm^{-1} ’de gözlenmiştir. C-H gerilme titreşimleri 2336 cm^{-1} ’de görülmüş ve 2956 cm^{-1} ’deki zirve O-H gerilmesini göstermiştir [174].



Şekil 4.2: Kullanılan aktif karbona ait FT-IR profili.

Çalışmalarda kullanılan aktif karbona ait SEM görüntüsü Şekil 4.3’te verilmiştir. Çalışmalarda kullanılan aktif karbon aktive edilmemiş ve yıkanmamıştır. Bu durum yüzeydeki tozlu görüntüyü açıklamaktadır. Gözenek yapısı ve yüzey morfolojisi belirgindir. Belirgin gözenekler efektif tutmaya olanak sağlamaktadır [173].



Şekil 4.3. Kullanılan aktif karbona ait SEM görüntüsü.

4.1.2. Aktif Karbon Destekli CeMn Katalizör

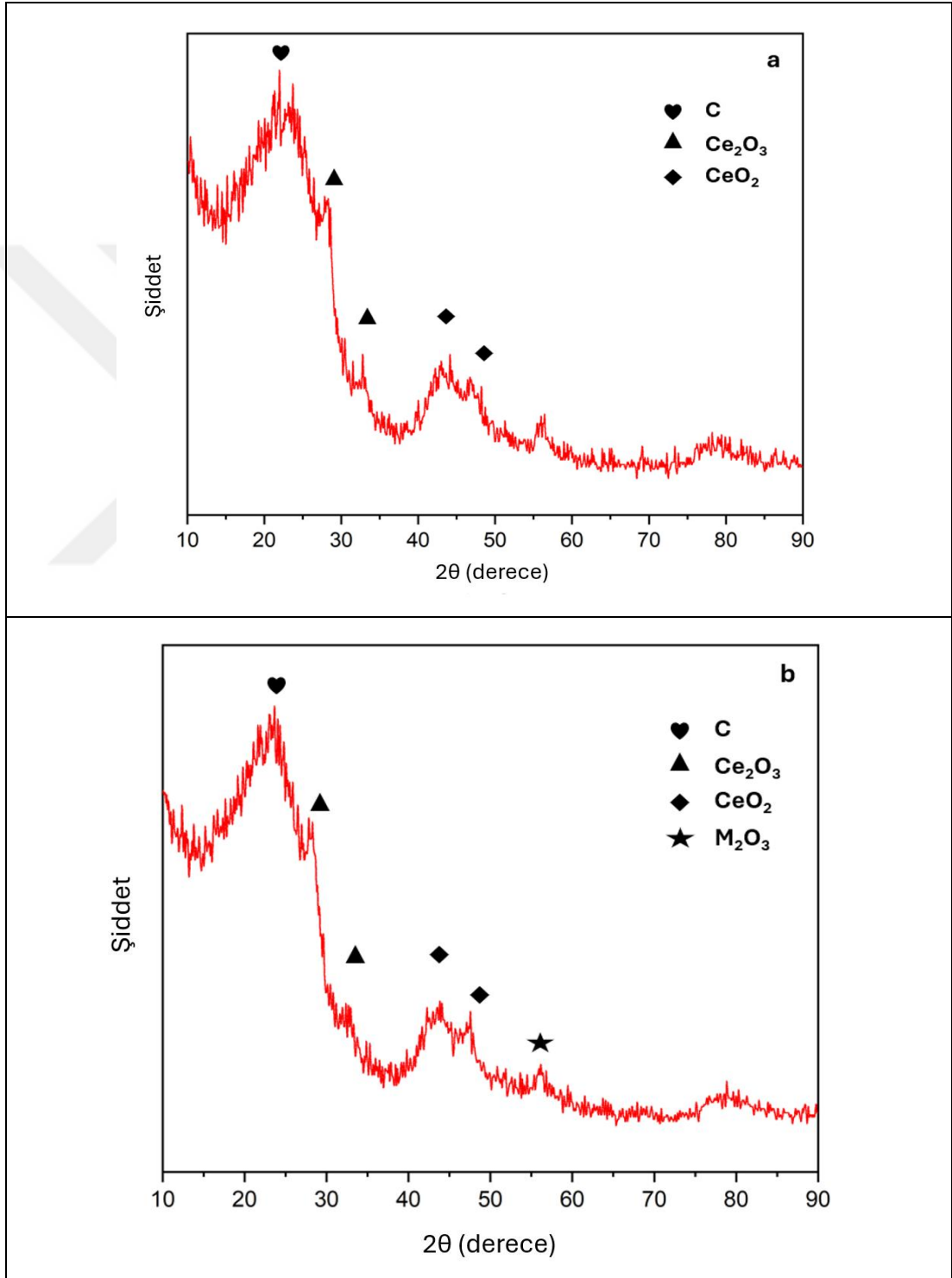
ICP-OES ile elementel analiz için; mikrodalga asit parçalama yöntemi kullanılmıştır [168]. ICP-OES ile element analizi sonrası elde edilen sonuçlar, üretilen katalizörlerden birinde sadece Ce (Ce-AC), birinde sadece Mn (Mn-AC), birinde ise eşit konsantrasyonda Ce ve Mn (CeMn-AC) yüklendiğini göstermiştir. İki katalizörde, aktif karbon üzerinde yükleme oranı 1:4 (Ce_4Mn-AC ve $CeMn_4-AC$) oldu. Destek malzemesi içermeyen katalizörde Ce ve Mn'nin molar konsantrasyonlarının birbirine eşit olduğu (CeMn) belirlenmiştir. Tablo 4.1'de EDS ve ICP-OES analiz sonuçları verilmiştir.

Tablo 4.1: Aktif karbon destekli CeMn katalizör EDS ve ICP-OES sonuçları.

EDS						
	Ce-AC	Ce ₄ Mn-AC	CeMn-AC	CeMn ₄ -AC	Mn-AC	CeMn
Ce (M%)	4,06	3,96	4,21	1,04	0	3,54
Mn (M%)	0	0,71	4,07	3,99	3,57	3,46
C (M%)	80,12	78,59	77,21	78,39	80,01	0
O (M%)	15,82	16,74	14,51	16,58	16,42	15,42
N (M%)	0	0	0	0	0	77,58
ICP-OES						
Ce (M%)	100	78,45	51,98	22,41	0	54,75
Mn (M%)	0	21,55	48,02	77,59	100	45,25

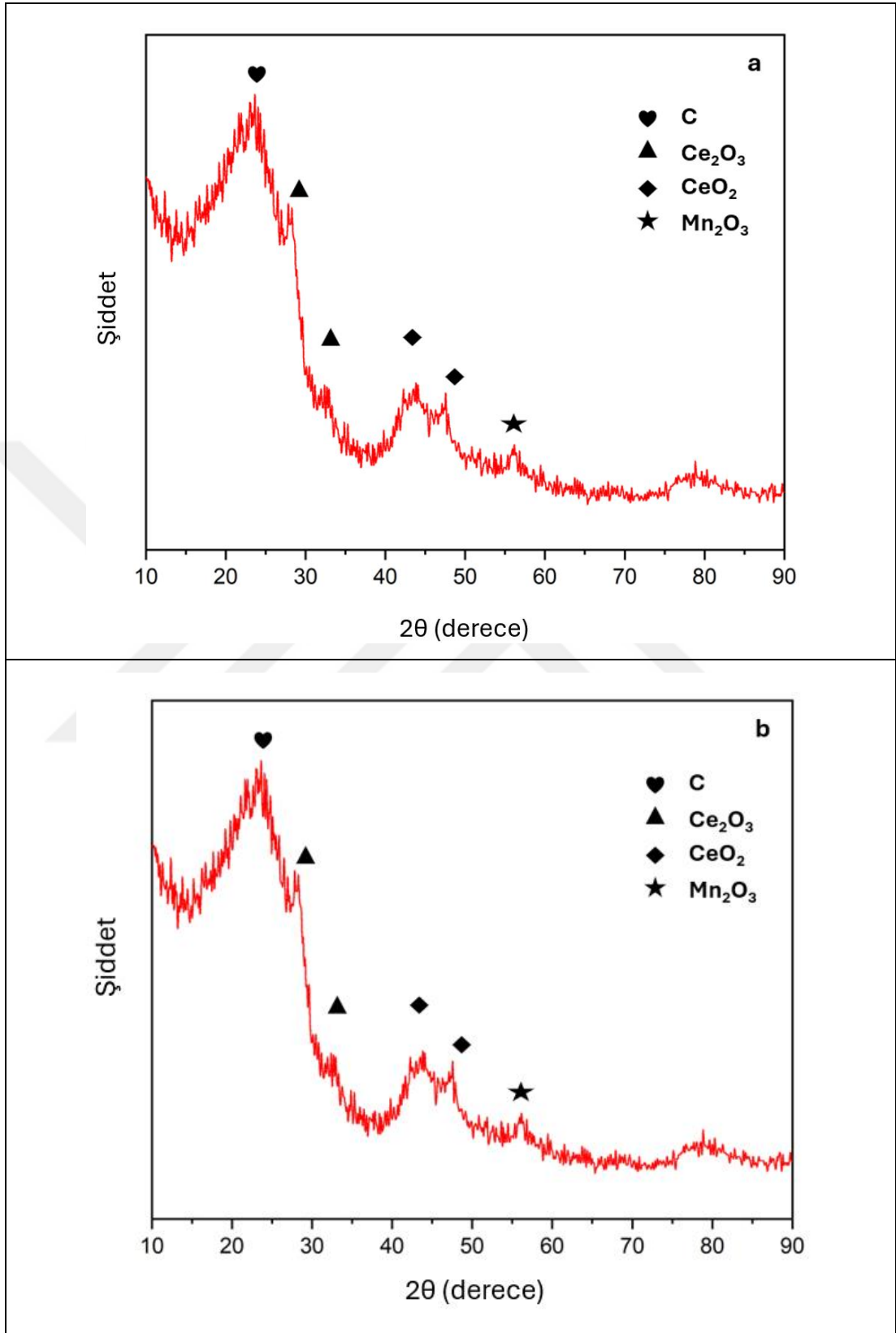
Ce-AC(a) ve Ce₄Mn-AC(b) için XRD analiz sonuçları Şekil 4.4'te verilmiştir. 20-27° arasındaki piklere AC neden olmuştur [169]. Bu pikler CeMn dışındaki tüm numunelerde gözlenmiştir. 28, 33, 48 ve 57°deki zirveler Ce'yi, 28 ve 33°deki zirveler Ce₂O₃'ü [170] ve 48 ve 57°deki zirveler CeO₂'yi temsil etmektedir [169], [171]. Ce⁺³ ve Ce⁺⁴ formlarının yüzeyde bir arada bulunması, katalizörün oksidasyon performansı açısından kritik öneme sahiptir. Ce⁺⁴ tek başına kafes oksijen oluşumuna izin verirken, Ce⁺³ ve Ce⁺⁴ arasındaki boşluklar oksijen boşluğu için önemlidir [170]. Islak emdirme yöntemiyle hazırlanan Ce katkılı katalizörler genellikle CeO₂ formunda bulunur ancak

Mn için birçok farklı form da mümkündür. MnO_2 , Mn_3O_4 ve Mn_2O_3 formlarında bulunabilir [172]. Katkılı katalizörün yüzeyindeki en baskın Mn türü 59° 'daki Mn_2O_3 'tür [169]. Yüzeyle tutulan metal oksit formlarının çeşitliliğinin olmaması oksidasyon mekanizmasının anlaşılmasını kolaylaştıracak önemli bir özelliktir ve bu açıdan başarılı bir yükleme yapıldığı kabul edilebilir [172].



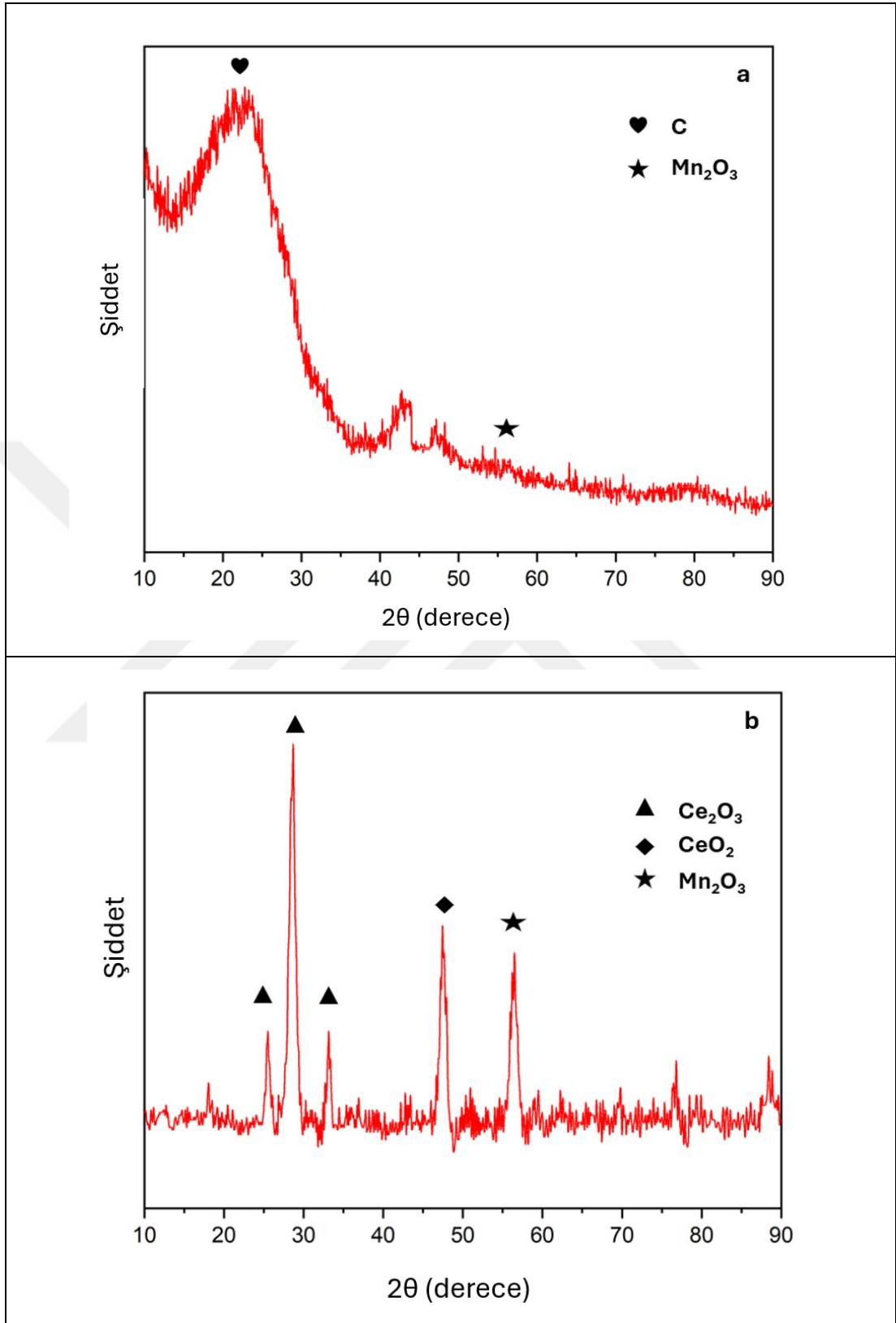
Şekil 4.4: a) Ce-AC ve b) Ce_4Mn -AC katalizörlere ait XRD profilleri.

CeMn-AC(a), CeMn₄-AC(b) için XRD analiz sonuçları Şekil 4.5'te verilmiştir.



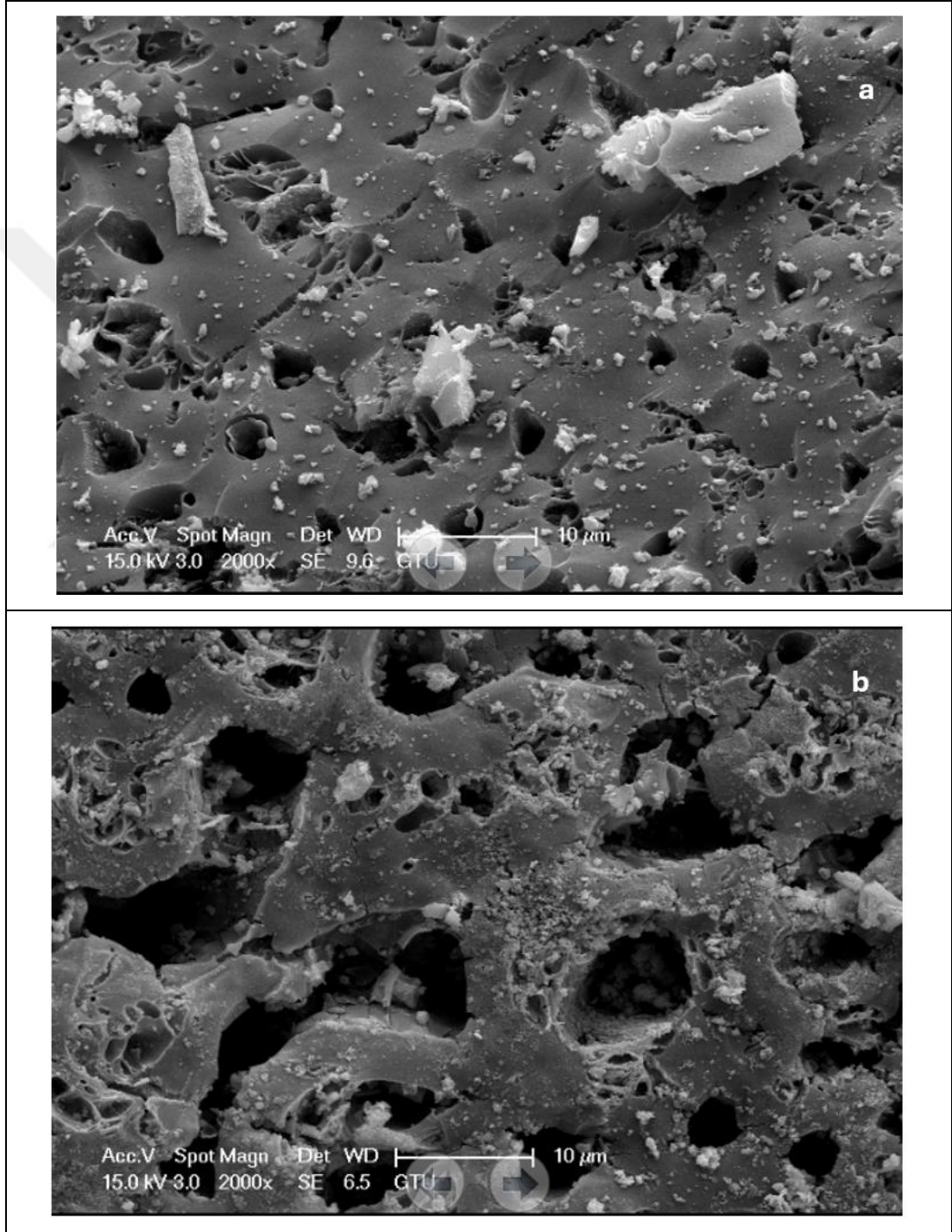
Şekil 4.5: a) CeMn-AC ve b) CeMn₄-AC katalizörlere ait XRD profilleri.

Mn-AC(a), CeMn(b) için XRD analiz sonuçları Şekil 4.6’da verilmiştir.



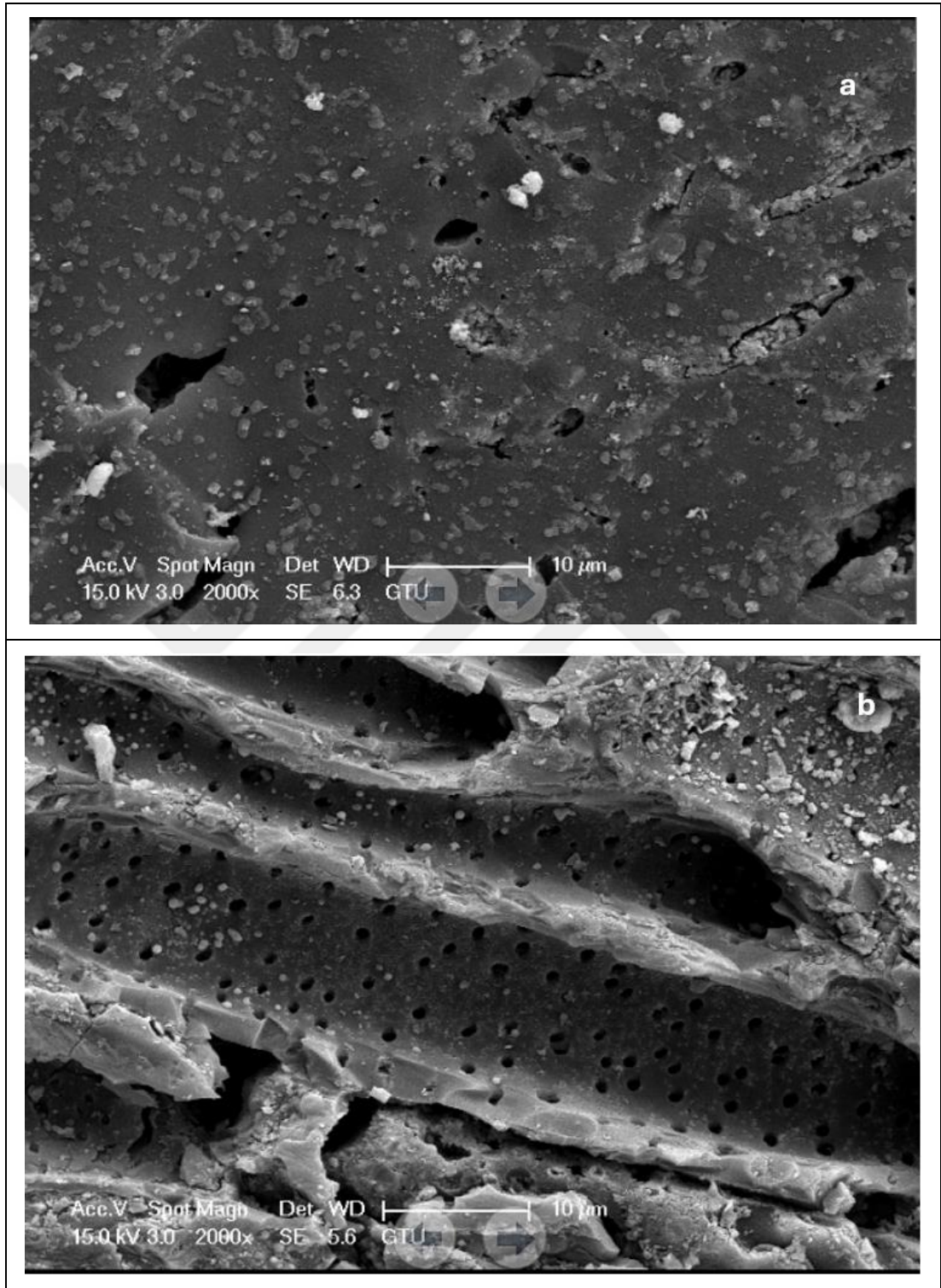
Şekil 4.6: a) Mn-AC ve b) CeMn katalizörlere ait XRD profilleri.

Ce-AC(a) ve Ce₄Mn-AC(b), için SEM analiz sonuçları Şekil 4.7'de verilmiştir. Katkılı katalizörlerin yüzey morfolojisi, yüklemeye yüzey yapısının değiştiğini ve üniform hale geldiğini göstermiştir. Bu tek biçimli yapı etkili yüklemeyi temsil eder [173]. Analiz sonuçlarında katkı etkisi ile gözenek büyüklüğünün ve sayısının azaldığı açıkça görülmektedir. CeMn ise düzgün kristal formundadır ve düşük gözenekliliğe sahip olduğu oldukça belirgindir.



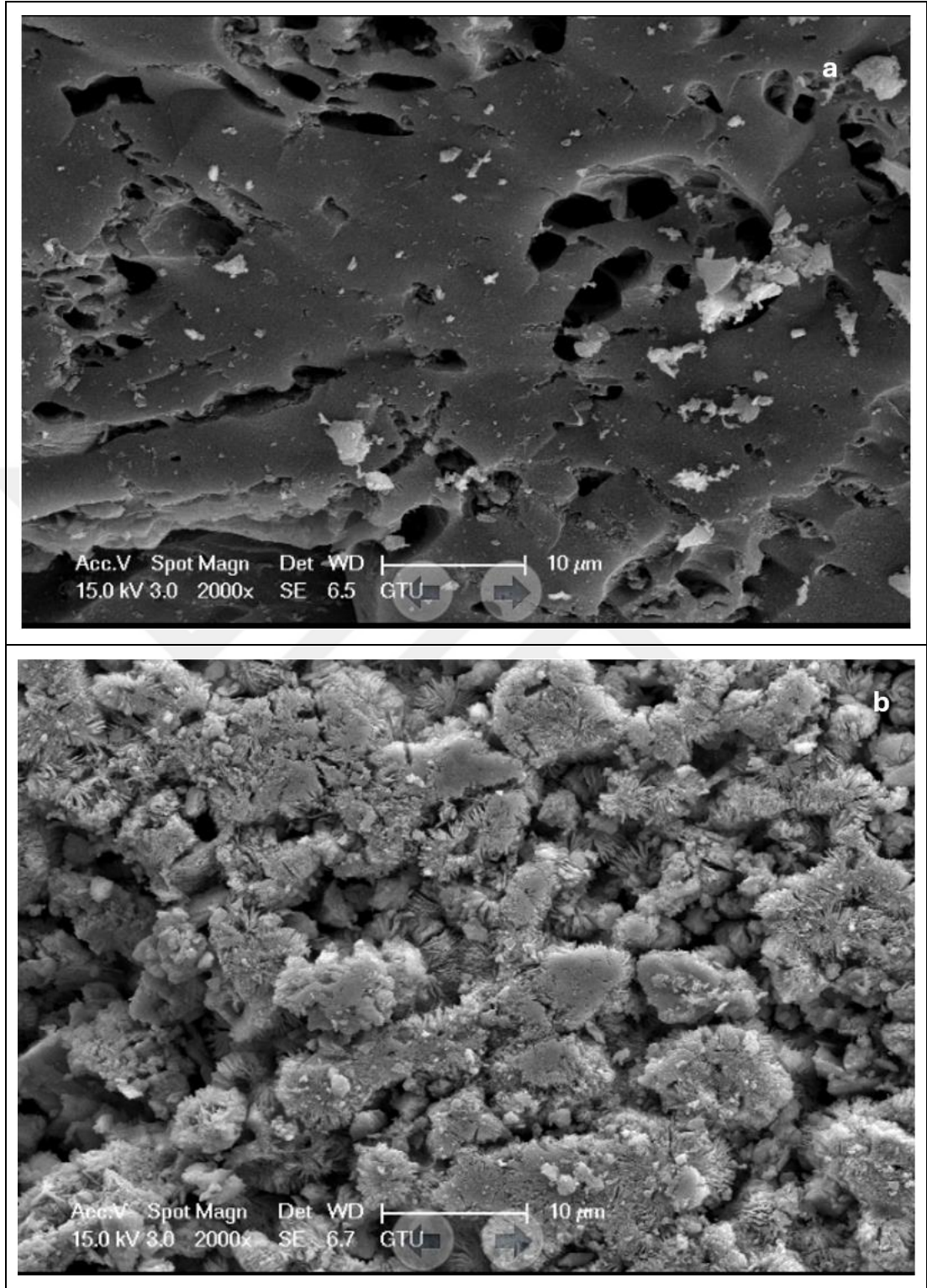
Şekil 4.7: a) Ce-AC, b) Ce₄Mn-AC katalizörlere ait SEM görüntüleri.

CeMn-AC(a) ve CeMn₄-AC(b) için SEM analiz sonuçları Şekil 4.8'de verilmiştir.



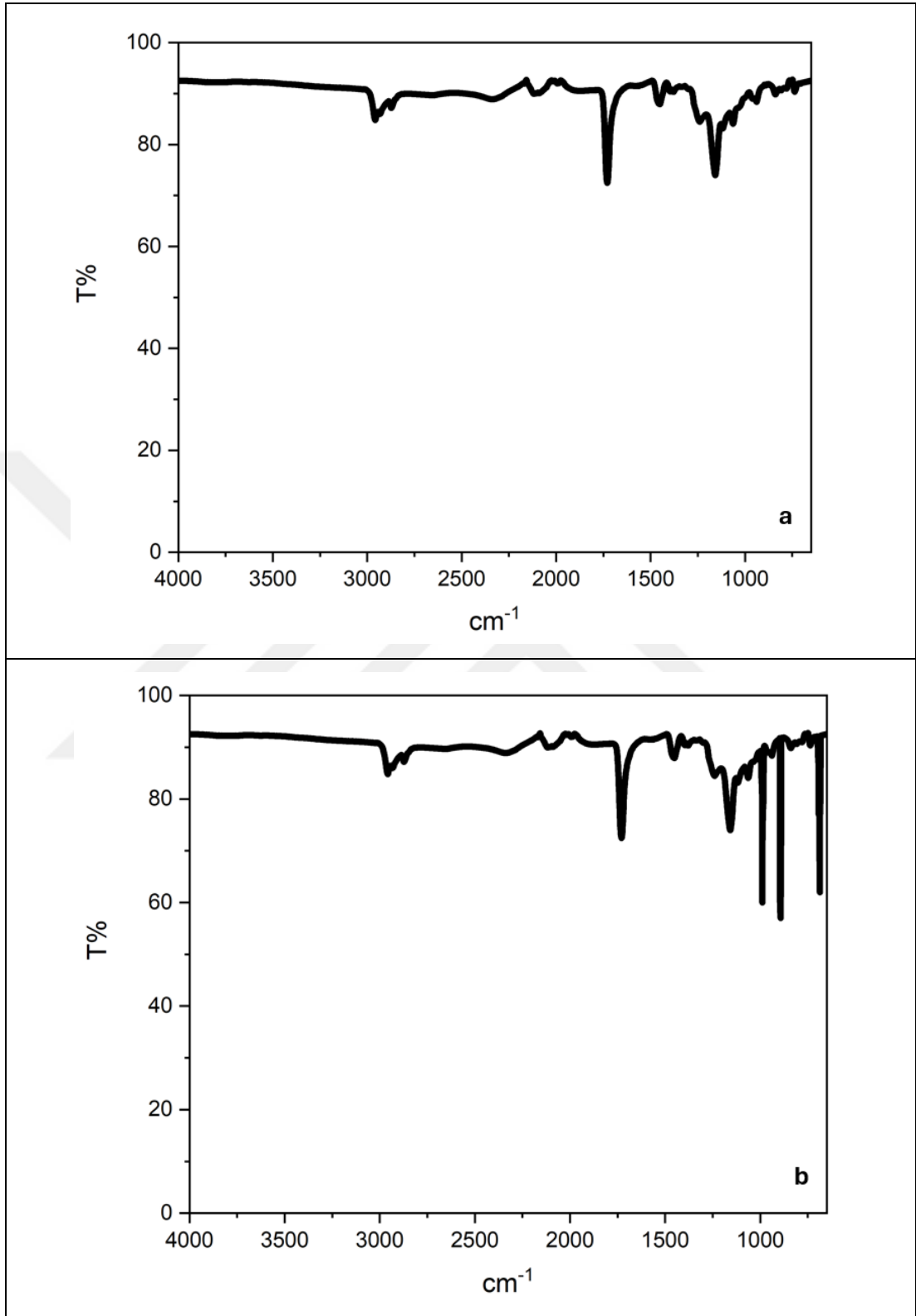
Şekil 4.8: a) CeMn-AC, b) Mn₄Ce-AC katalizörlere ait SEM görüntüleri.

Mn-AC(a) ve CeMn(b) için SEM analiz sonuçları Şekil 4.9'da verilmiştir.



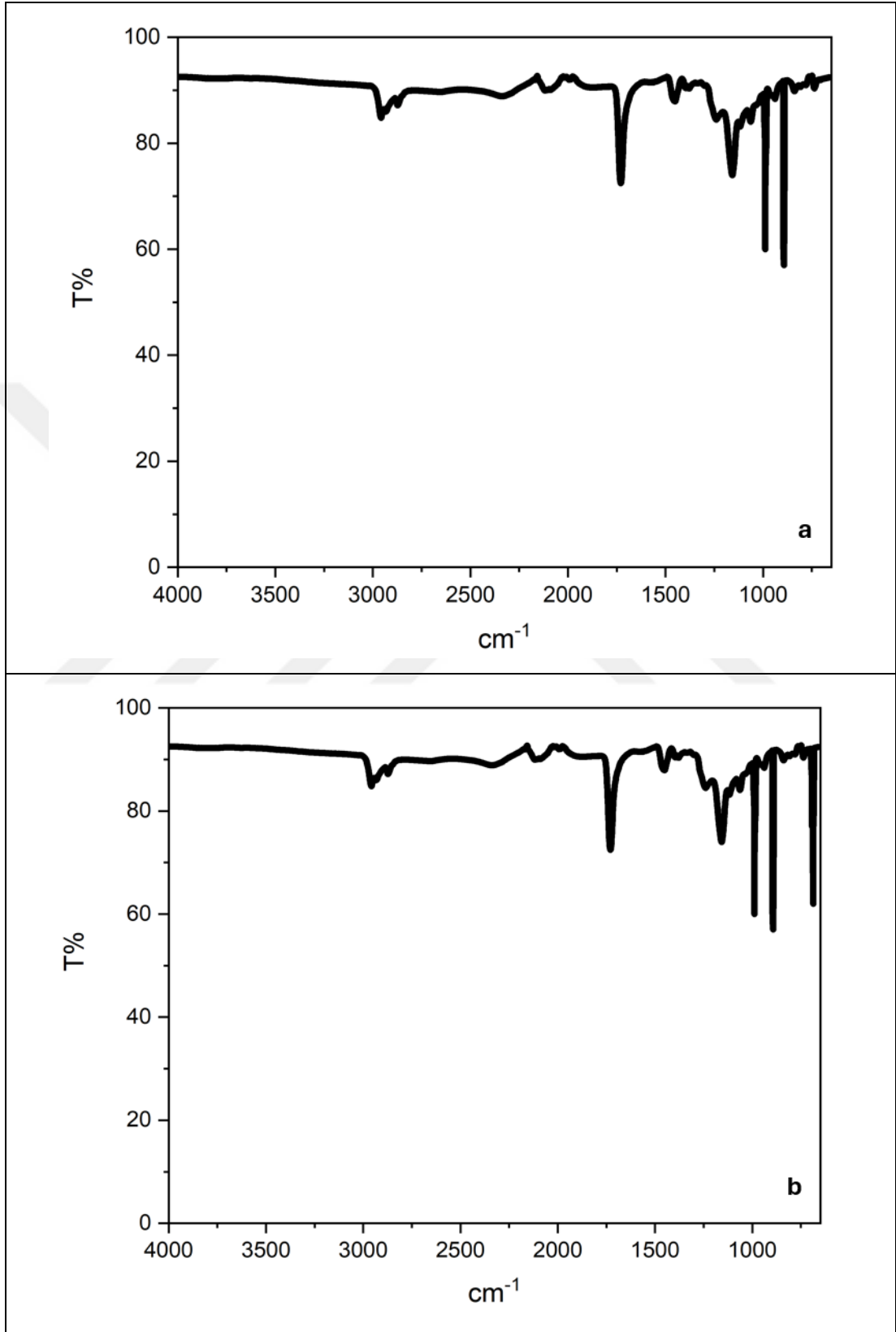
Şekil 4.9: a) Mn-AC, b) CeMn katalizörlere ait SEM görüntüleri.

Ce-AC(a) ve Ce₄Mn-AC(b) için FT-IR analiz sonuçları Şekil 4.10'da verilmiştir.



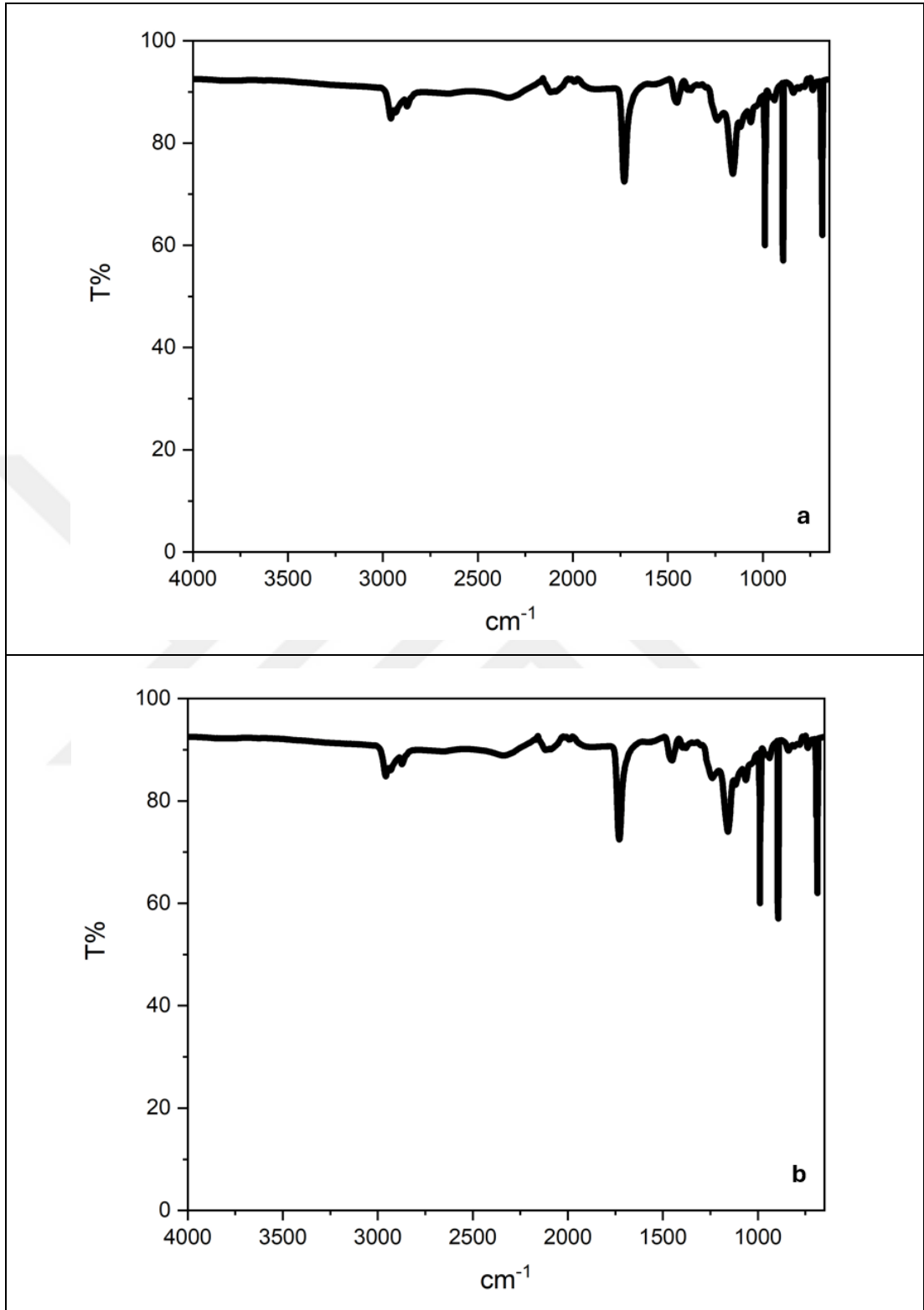
Şekil 4.10: a) Ce-AC ve b) Ce₄Mn-AC katalizörlere ait FT-IR profilleri.

CeMn-AC(a) ve CeMn₄-AC(b) için FT-IR analiz sonuçları Şekil 4.11’de verilmiştir.



Şekil 4.11: a) CeMn-AC ve b) CeMn₄-AC katalizörlerine ait FT-IR profilleri.

Mn-AC(a) ve CeMn(b) için FT-IR analiz sonuçları Şekil 4.12’de verilmiştir.

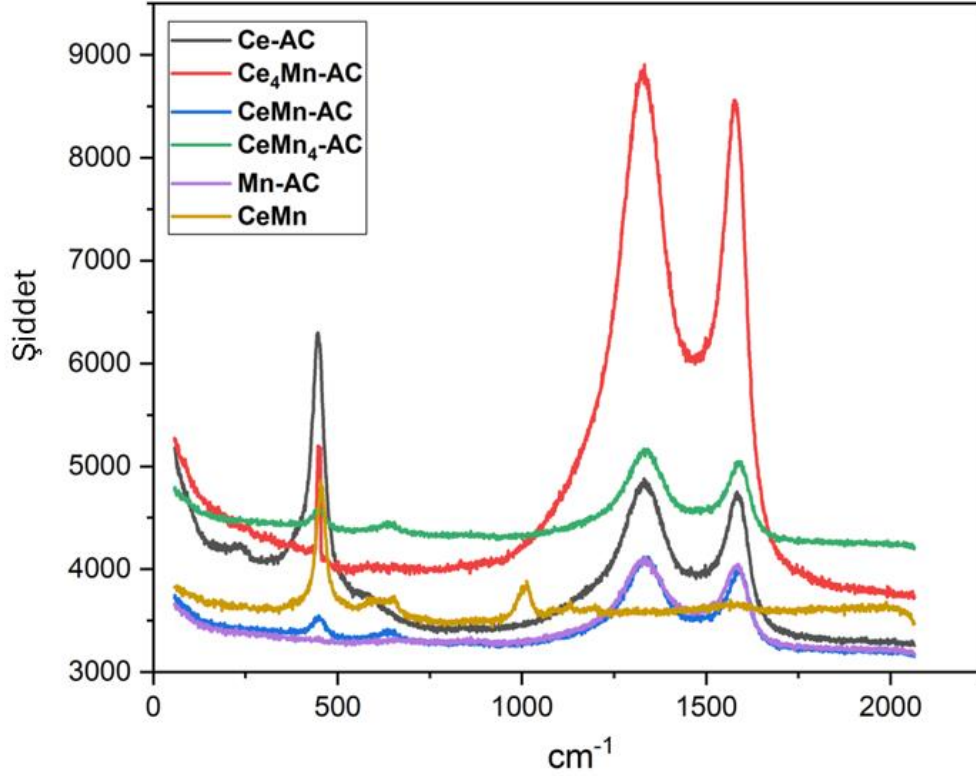


Şekil 4.12: a) Mn-AC ve b) CeMn katalizörlerine ait FT-IR profilleri.

AC'nin FT-IR spektrumu 2956, 2336, 1728 ve 1453 cm^{-1} 'de karakteristik titreşimler göstermektedir. C=C titreşimi 1156 cm^{-1} 'de, C-O titreşimleri ise 1453 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. C-H gerilme titreşimleri 2336 cm^{-1} 'de görülmüş ve 2956 cm^{-1} 'deki zirve O-H gerilmesini göstermiştir [174]. 1056 cm^{-1} ve 734 cm^{-1} 'deki pikler alkoller, fenoller veya eterlerdeki C-O titreşimlerine atfedilebilir. Hindistan cevizi kabuğundaki hidroksil ve karbonil gruplarının lignoselülozik yapısından dolayı aromatik bileşiklerin görülmesi olasıdır. FT-IR spektrumları 1381 cm^{-1} 'deki titreşimin C=O gerilmesinden kaynaklandığını göstermiştir. AC-Ce için gerilmenin neden olduğu titreşimler 1392 ve 1381 cm^{-1} 'de görülebilir [175]. Ayrıca 939, 838 ve 736 cm^{-1} 'deki zirveler aromatik C=C halkalarının gerilme titreşim bandından kaynaklanıyor olabilir [176]. Çeşitli çalışmalarda 1400-1680 cm^{-1} aralığındaki bantların karbonil gruplarının karakteristik pikleri olduğu ve bu bantların konumlarındaki kaymanın diğer metallerin eklenmesinden kaynaklandığı görülmüştür. Düşük dalga sayısında çok sayıda bant olması nedeniyle Ce-O bandının ve ilgili diğer oksijen içeren bağların tespiti doğru bir şekilde gerçekleştirilememektedir [177].

Ce-AC, Ce₄Mn-AC, CeMn-AC, CeMn₄-AC, Mn-AC, CeMn için Raman analiz sonuçları Şekil 4.13'te verilmiştir. Raman profilinde 460 cm^{-1} 'de güçlü pik ve 595 cm^{-1} 'de zayıf pik görülmektedir. Mn-AC katalizörü dışındaki tüm katalizörlerde bu pik gözlenmiştir. Bu zirveler Ce-O bağı temsil eder. Özellikle güçlü zirvenin yüksekliği, oksijen boşluğu yaratma performansını temsil eder. En yüksek Ce oranı Ce-AC katalizöründe görüldüğünden bu katalizör en güçlü piki vermiştir [178]. 954 cm^{-1} 'de görülen pik Mn-metal bağı gösterir. Bu bağ sadece CeMn katalizöründe görülmesi, AC destekli katalizörlerde Ce ile Mn arasında herhangi bir bağ olmadığını göstermektedir [179]. 1300-1700 cm^{-1} arasında görülen pikler AC'yi temsil etmektedir [180], [181]. Raman spektroskopisinde üretildiği malzeme ne olursa olsun AC'yi temsil eden pikler bu bölgede görülmektedir. Beklenildiği gibi AC içeren bu pik katalizörlerde oldukça belirgindir ancak CeMn katalizöründe görülmemiştir.

AC, Ce-AC, Ce₄Mn-AC, CeMn-AC, CeMn₄-AC, Mn-AC ve CeMn için BET analiz sonuçları Tablo 4.2'de verilmiştir. AC üzerine kaplama yapıldığında yüzey alanının oldukça azaldığı gözlemlendi. Bu etkili bir kaplama yapıldığını gösterir.



Şekil 4.13: Aktif karbon destekli CeMn katalizörlerin Raman analizleri.

Tablo 4.2: Aktif karbon destekli CeMn katalizörlerin BET analizleri.

	Ce-AC	Ce ₄ Mn-AC	CeMn-AC	CeMn ₄ -AC	Mn-AC	CeMn
Toplam						
Yüzey	45.9	54.1	53.7	49.7	49.7	28.9
Alanı, m²/g						
Mikropor,	14.9	14.9	19.9	14.1	11.2	-
m²/g						

4.1.3. Aktif Karbon Destekli CoMn Katalizör

ICP-OES ile elementel analiz için; mikrodalga asit parçalama yöntemi kullanılmıştır [168]. ICP-OES ile element analizi sonrası elde edilen sonuçlar, üretilen katalizörlerden birinde sadece Co (Co-AC), birinde ise eşit konsantrasyonda Co ve Mn (CoMn-AC) yüklendiğini göstermiştir. İki katalizörde, aktif karbon üzerinde yükleme oranı 1:4 (Co₄Mn-AC ve CoMn₄-AC) olmuştur. Destek malzemesi içermeyen katalizörde Co ve Mn'nin molar konsantrasyonlarının birbirine eşit olduğu (CoMn)

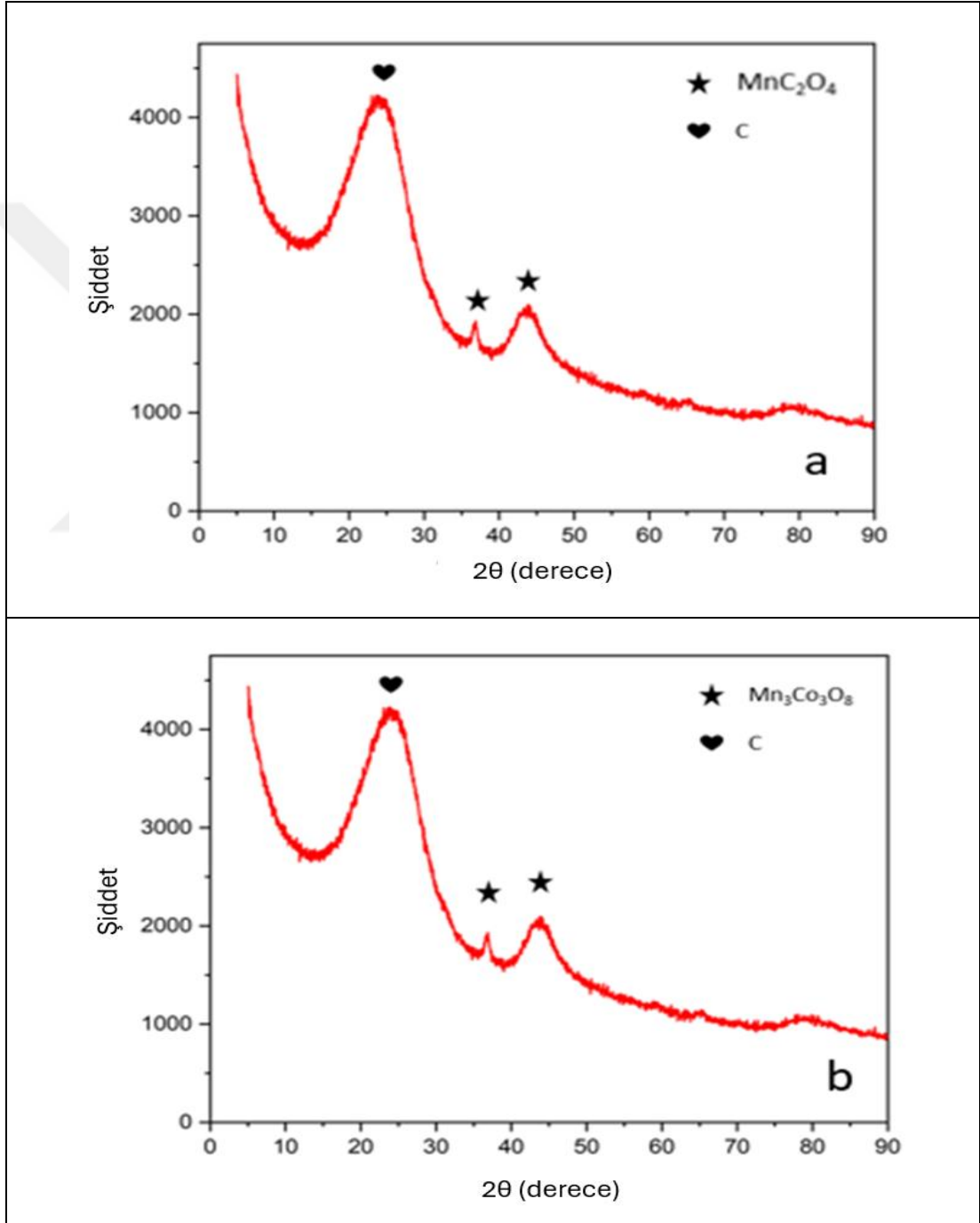
belirlenmiştir. Tablo 4.3'te CoMn katalizörlere ait EDS ve ICP-OES analiz sonuçları verilmiştir.

Tablo 4.3: Aktif karbon destekli CoMn katalizör EDS ve ICP-OES sonuçları.

EDS						
	Co-AC	Co ₄ Mn-AC	CoMn-AC	CoMn ₄ -AC	Mn-AC	CoMn
Co (M%)	8,79	4,11	2,49	1,12	0	4,28
Mn (M%)	0	0,98	2,24	3,89	3,57	4,51
C (M%)	81,17	84,12	81,74	77,96	80,01	0
O (M%)	10,04	10,79	13,53	17,03	16,42	13,87
N (M%)	0	0	0	0	0	77,32
ICP-OES						
Co (M%)	100	81,11	50,53	21,79	0	51,71
Mn (M%)	0	18,89	49,47	78,21	100	48,26

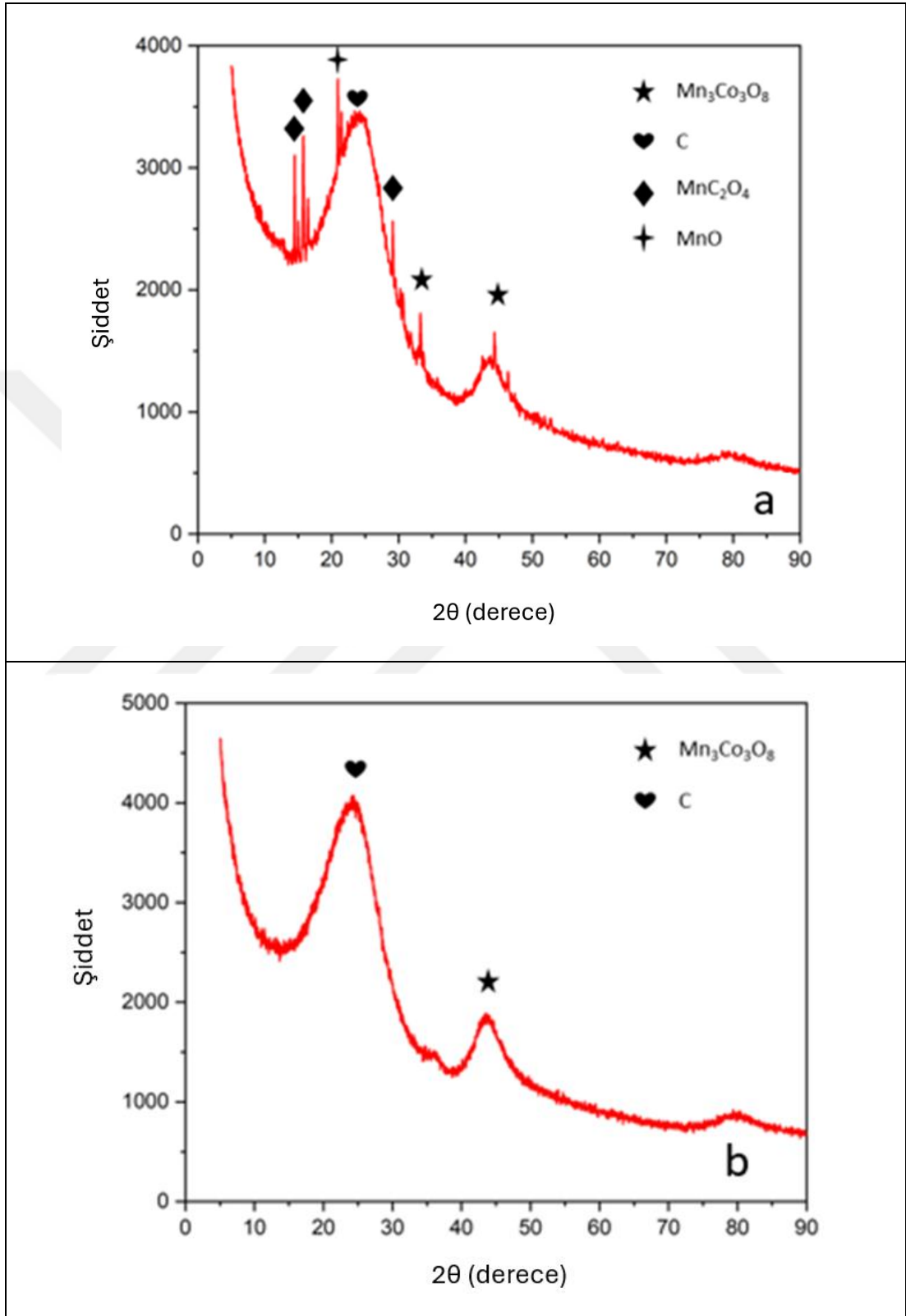
XRD analizleri incelendiğinde aktif karbon içeren bütün katalizörlerde belirgin bir şekilde C piki gözlemlenmiştir. 20-27^o arasındaki pik AC kaynaklıdır [183]. Bu zirveler, CoMn hariç tüm numunelerde gözlenmiştir. Cihaz kütüphanesinden edinilen bilgiler ICP-OES analiz sonuçları bir noktada örtüşmektedir. XRD analizi sonucunda

da Mn içermediği bilinen katalizörde Mn içeriğine rastlanmıştır. Yaş emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizörler için oluşan Mn formu farklılık gösterebilir [172]. Birden fazla Mn türü oluşumu olağandır ve yüzeyde tutulan metal oksit formlarının çeşitliliğinin olmaması oksidasyon mekanizmasının anlaşılmasını kolaylaştıracak önemli bir özelliktir [172]. Co-AC(a) ve Co₄Mn-AC(b) için XRD analiz sonuçları Şekil 4.14'te görülmektedir.



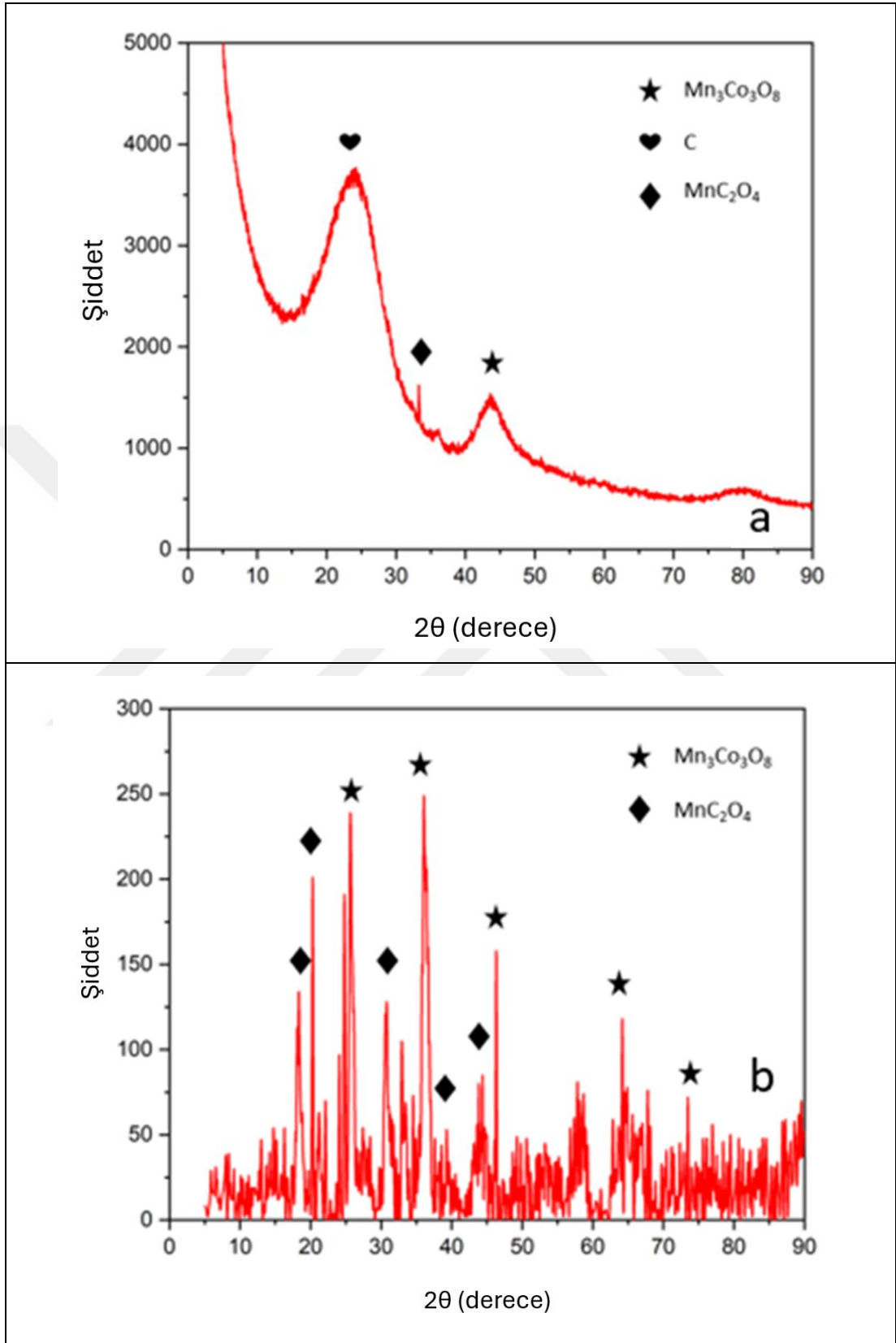
Şekil 4.14: a) Co-AC ve b) Co₄Mn-AC katalizörlere ait XRD profilleri.

CoMn-AC(a) ve CoMn₄-AC(b) için XRD analiz sonuçları Şekil 4.15’de görülmektedir.



Şekil 4.15: a) CoMn-AC ve b) CoMn₄-AC katalizörlere ait XRD profilleri.

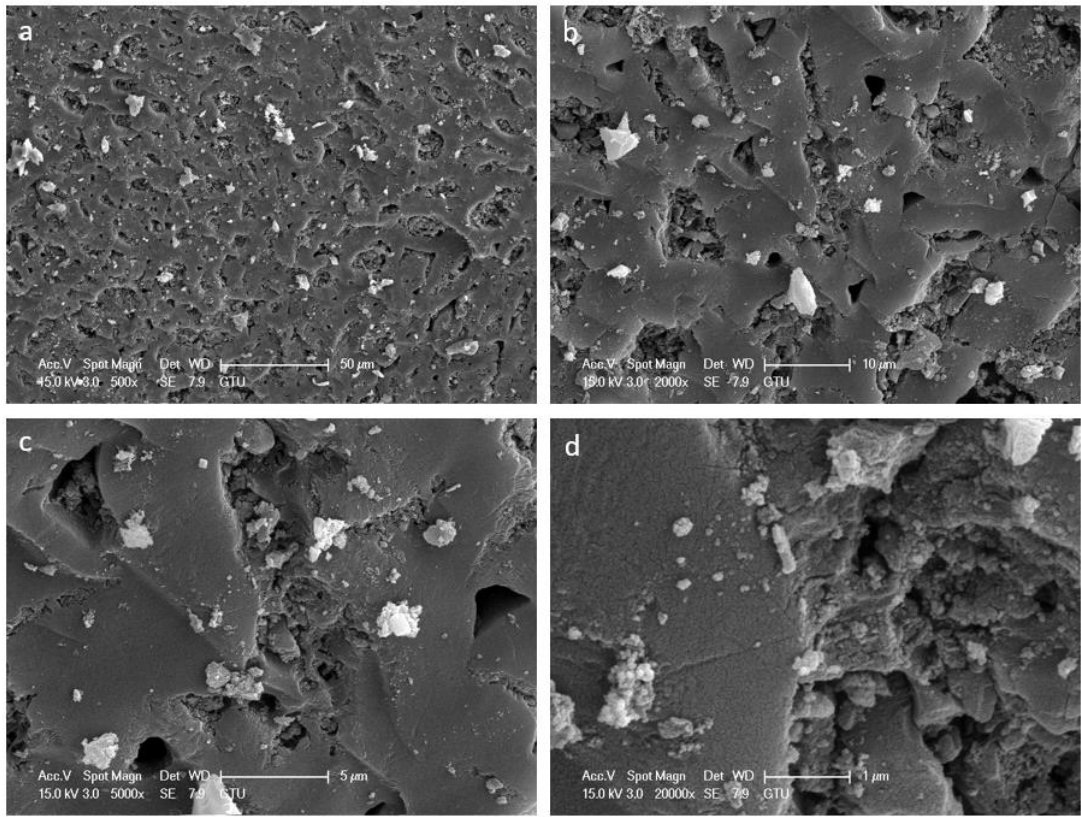
Mn-AC(a) ve CoMn(b) için XRD analiz sonuçları Şekil 4.16’da verilmiştir.



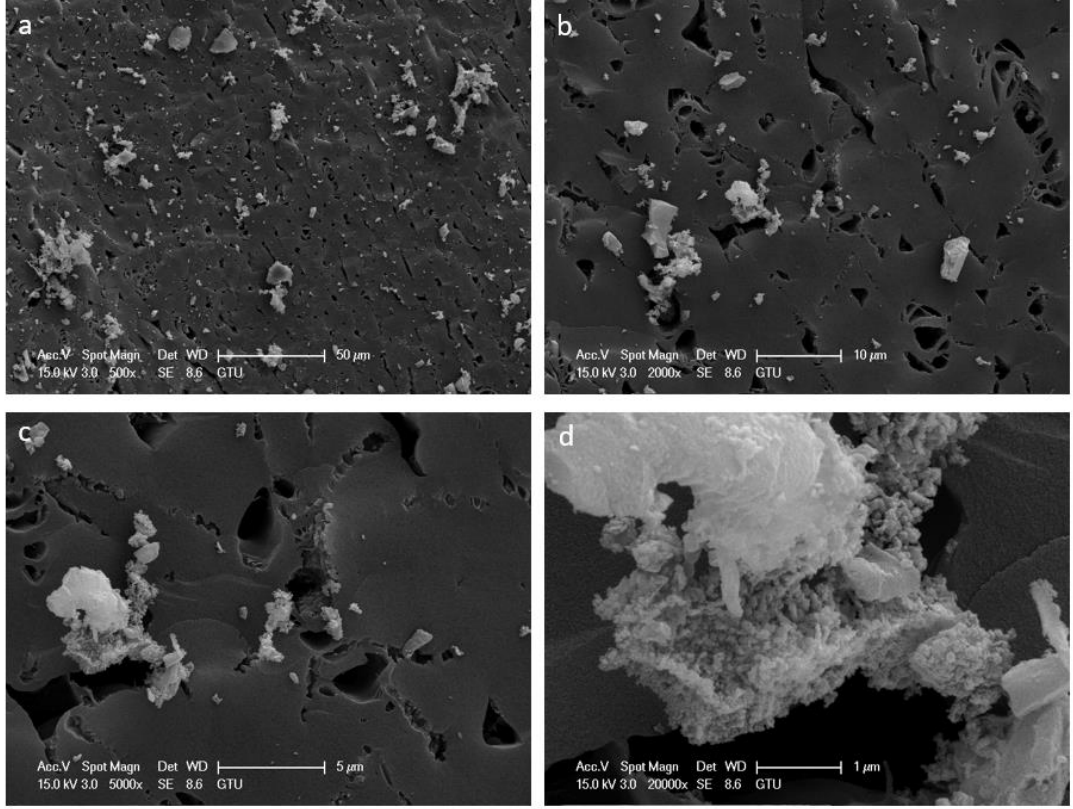
Şekil 4.16: a) Mn-AC ve b) CoMn katalizörlere ait XRD profilleri.

Co-AC'ye ait SEM analiz sonuçları Şekil 4.17'de verilmiştir. Yüzeydeki tozlu görünüm diğer katalizörlerde olduğu gibi bu katalizörde de belirgindir. Şekil 4.18'de verilen Co₄Mn-AC'ye ait SEM analizi sonuçları da benzerdir. Yüzey morfolojisi değişiklik göstermemiş, yalnızca gözenekler bloke olmuştur. Bu durum oksijen taşınmasına ve adsorplanmasına negatif etki edecektir [173].

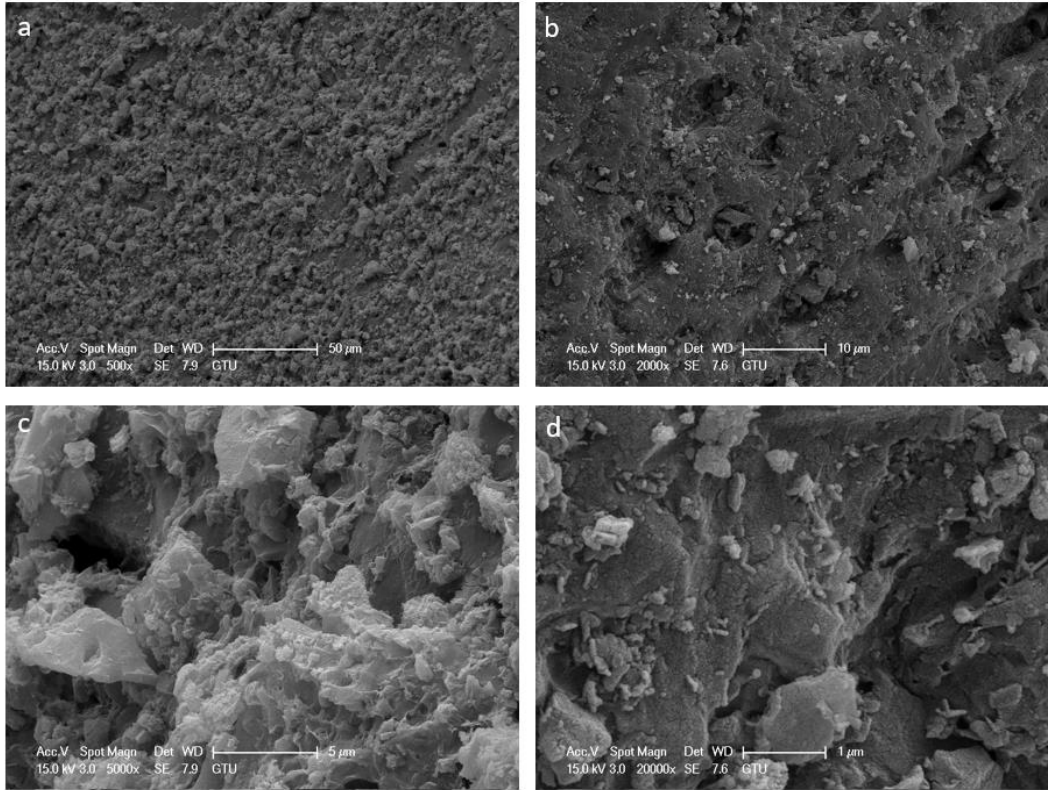
CoMn-AC'ye ait SEM analiz sonuçları Şekil 4.19'da verilmiştir. Yüzey morfolojisinin değiştiği ve uniform bir hal aldığı görülmektedir. Bu tek biçimli yapı etkili yüklemeyi temsil eder [173].



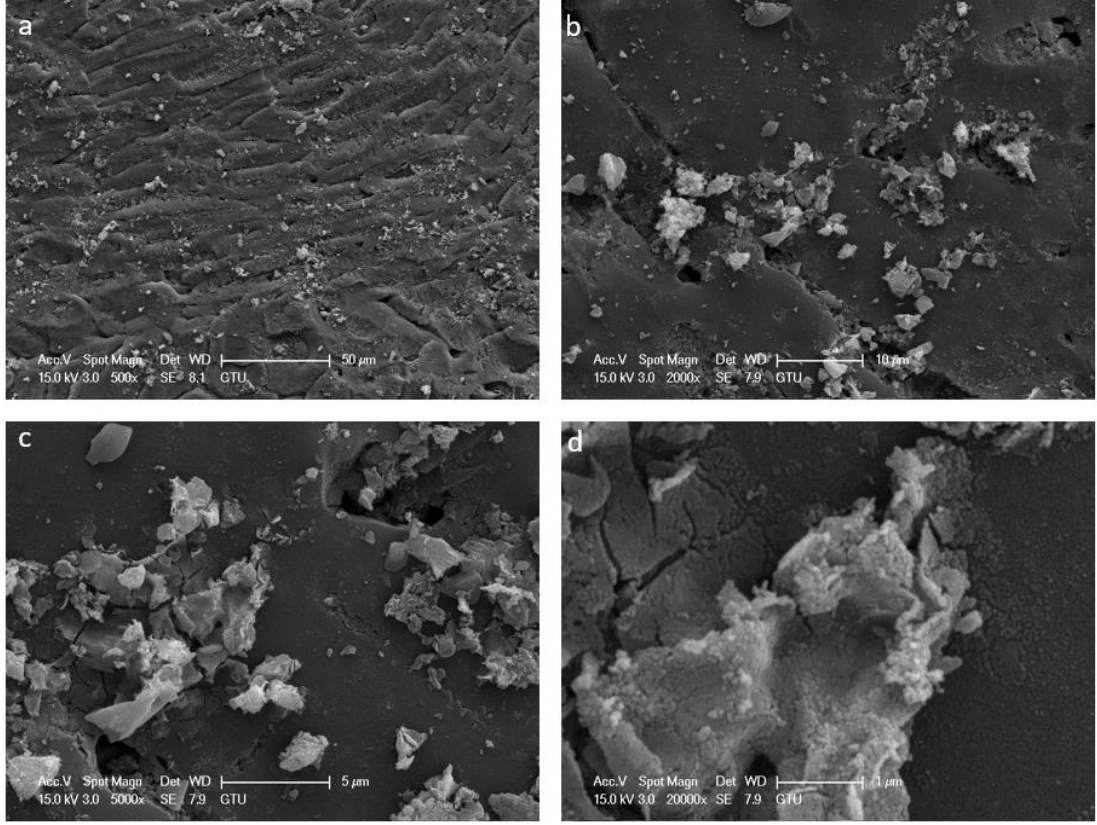
Şekil 4.17: Co-AC'ye ait SEM görüntüleri a) 50 µm, b) 10 µm, c) 5 µm, d) 1 µm.



Şekil 4.18: Co₄Mn-AC'ye ait SEM görüntüleri a) 50 μm, b) 10 μm, c) 5 μm, d) 1 μm.

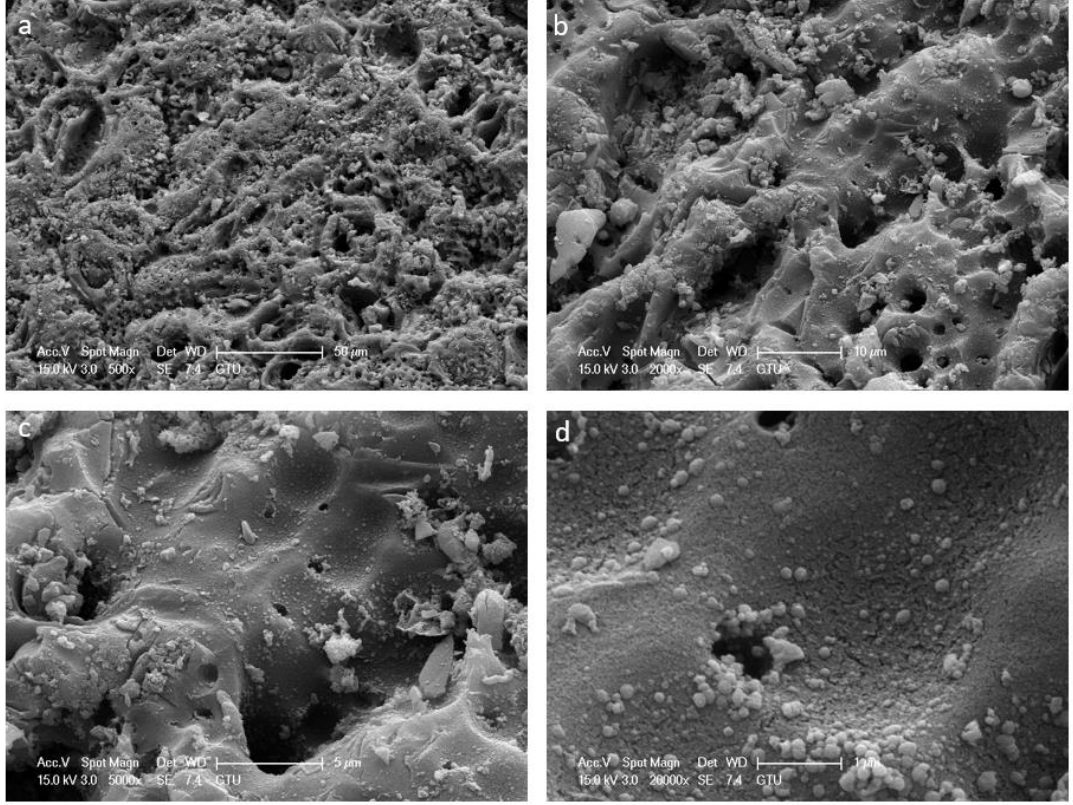


Şekil 4.19: CoMn-AC'ye ait SEM görüntüleri a) 50 μm, b) 10 μm, c) 5 μm, d) 1 μm.

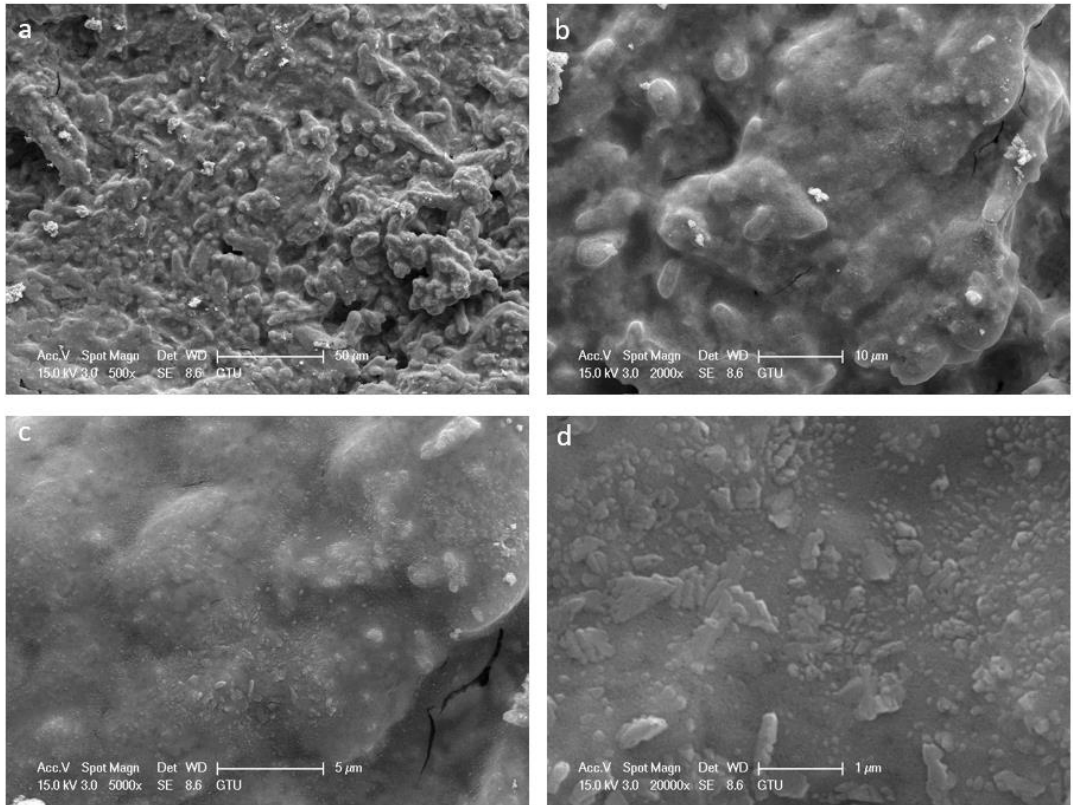


Şekil 4.20: CoMn₄-AC'ye ait SEM görüntüleri a) 50 µm, b) 10 µm, c) 5 µm, d) 1 µm.

CoMn₄-AC'ye ait SEM görüntüleri Şekil 4.20'de verilmiştir. Yüzeyde bölgesel birikmeler bulunsa da genel olarak uniform bir kaplama olduğu görülmektedir. Gözenek sayısı ve büyüklüğü de azalmıştır. Mn-AC ve CoMn'ye ait SEM analiz sonuçları sırasıyla Şekil 4.21 ve Şekil 4.22'de verilmiştir. Eş iyon etkisiyle tutunması blokların Mn'in tek iyon olduğu durumda oldukça yüksek kaplama oranına sahip olduğu görülmüştür. Kaplama uniformdur ancak oldukça yoğundur. Bu durum gözeneklerde blokaja neden olur.

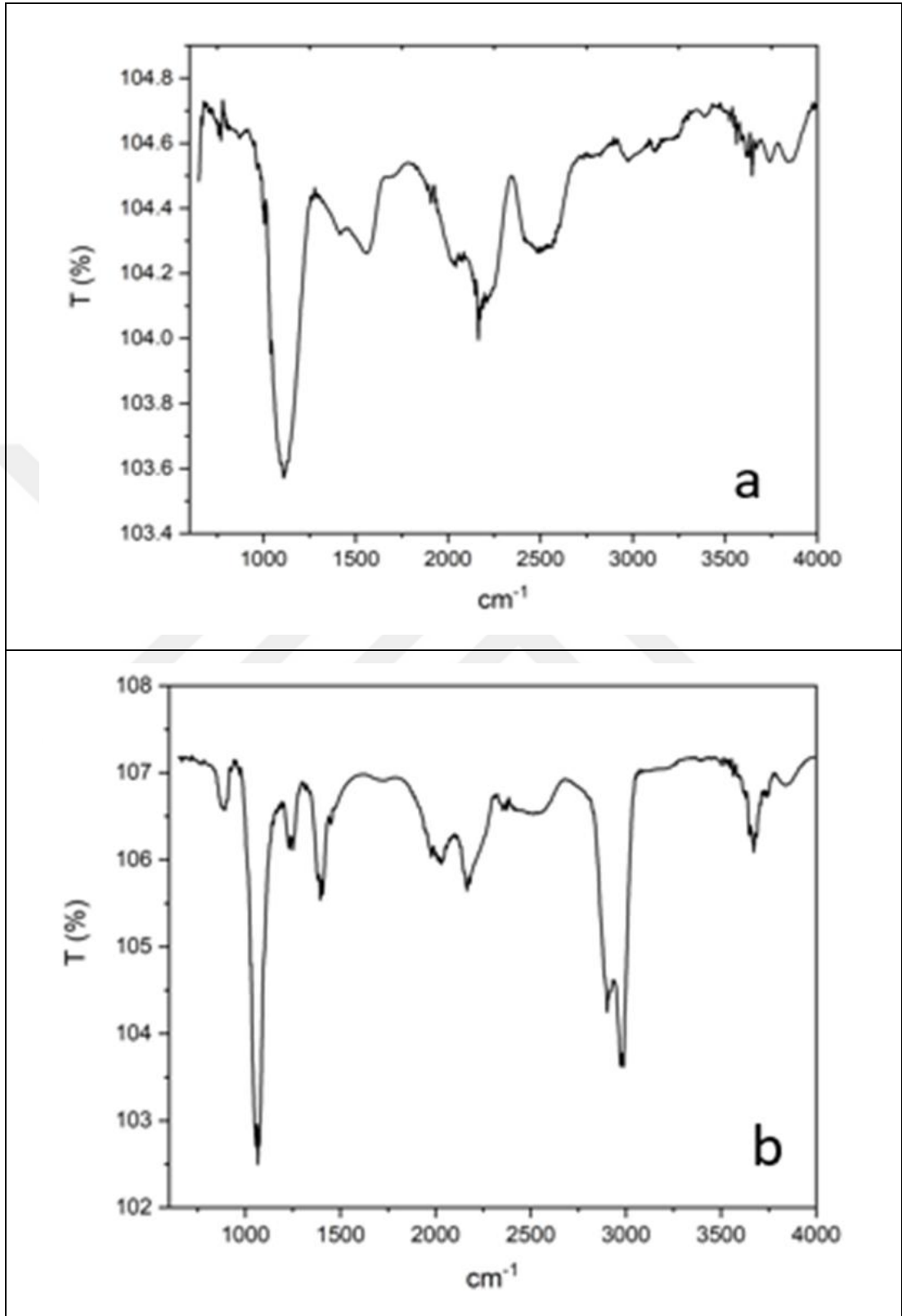


Şekil 4.21: Mn-AC'ye ait SEM görüntüleri a) 50 μm, b) 10 μm, c) 5 μm, d) 1 μm.



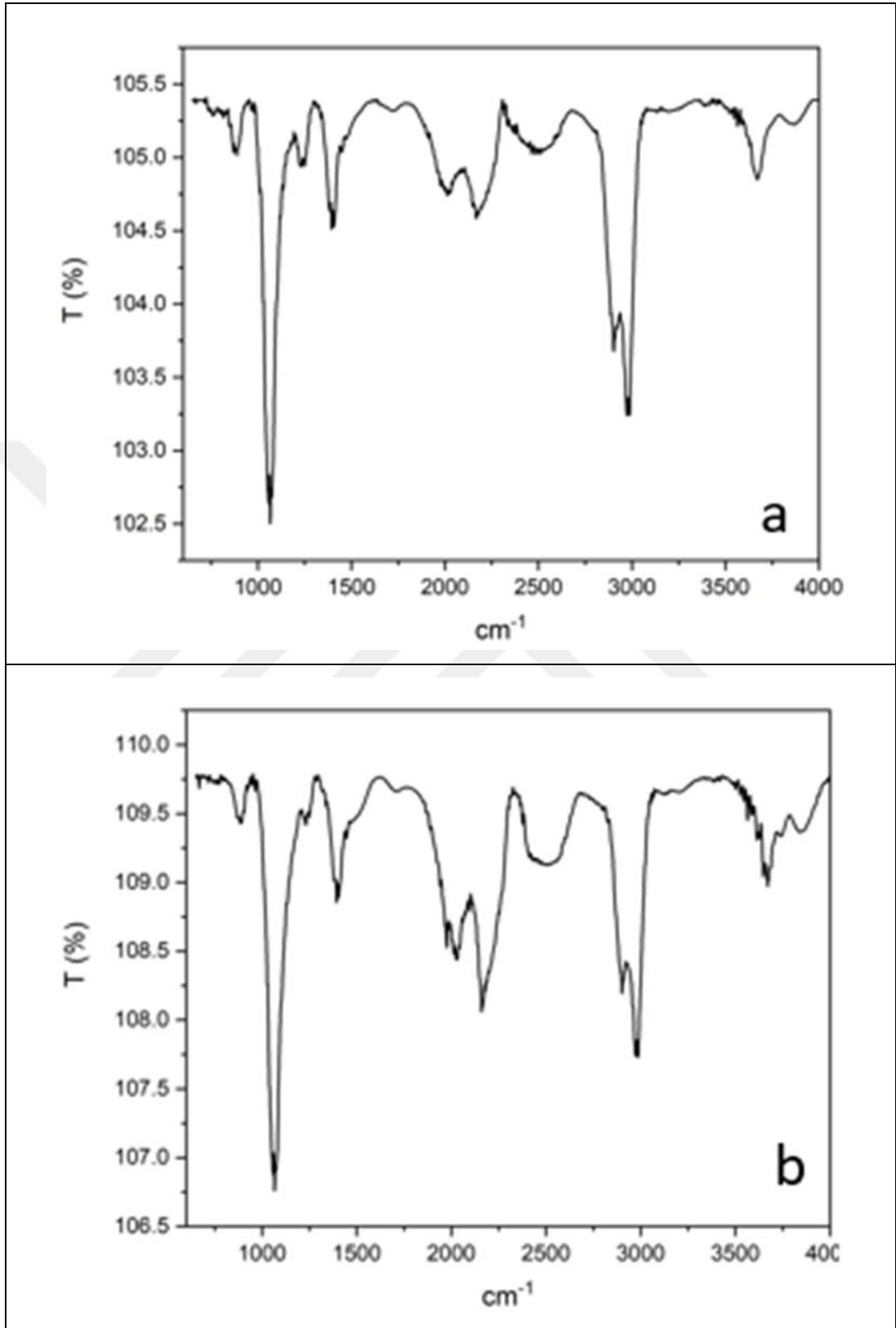
Şekil 4.22: CoMn'ye ait SEM görüntüleri a) 50 μm, b) 10 μm, c) 5 μm, d) 1 μm.

Co-AC(a) ve Co₄Mn-AC(b) için FT-IR analiz sonuçları Şekil 4.23'de verilmiştir.



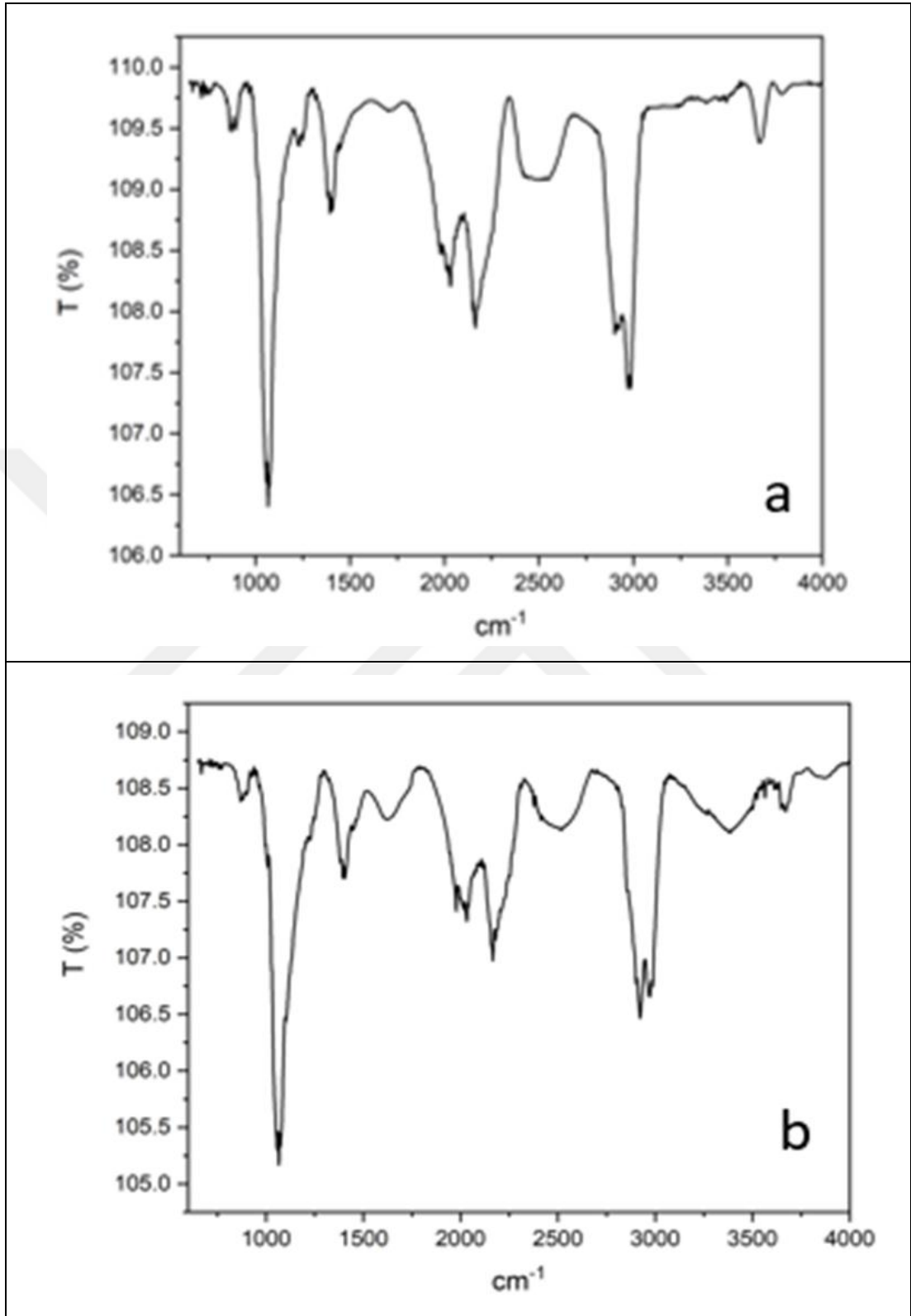
Şekil 4.23: a) Co-AC ve b) Co₄Mn-AC katalizörlere ait FT-IR profilleri.

CoMn-AC(a) ve CoMn₄-AC(b) için FT-IR analiz sonuçları Şekil 4.24'te verilmiştir.



Şekil 4.24: a) CoMn-AC ve b) CoMn₄-AC katalizörlere ait FT-IR profilleri.

Mn-AC(a) ve CoMn(b) için FT-IR analiz sonuçları Şekil 4.25'te verilmiştir.



Şekil 4.25: a) Mn-AC ve b) CoMn katalizörlerine ait FT-IR profilleri.

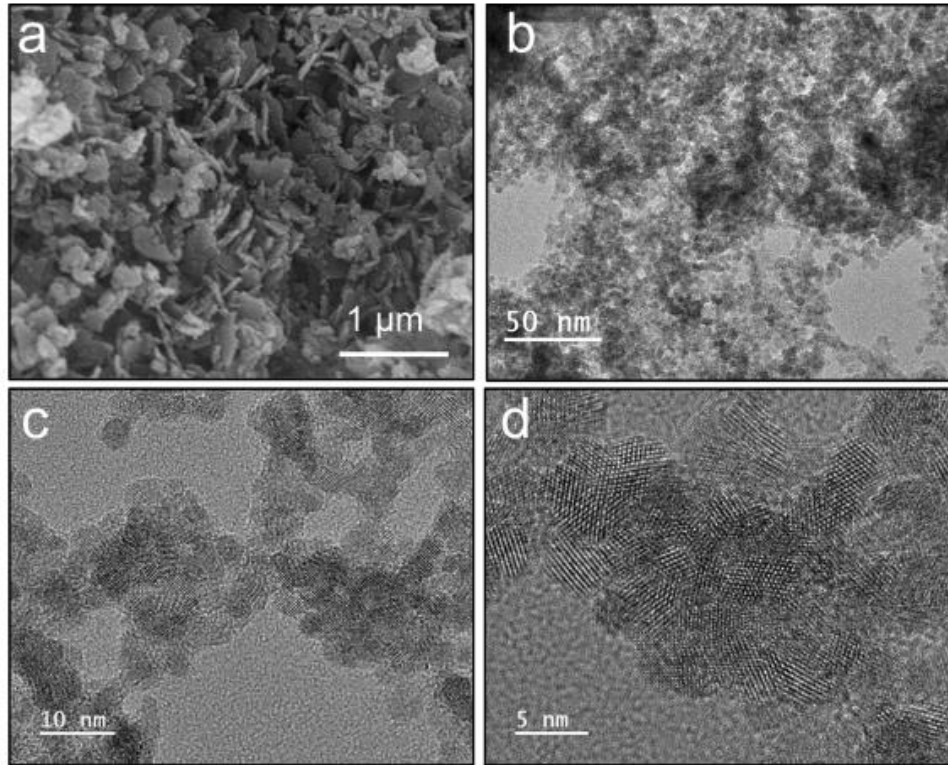
AC'nin FT-IR spektrumu 2956, 2336, 1728 ve 1453 cm^{-1} 'de karakteristik titreşimler gösterir. Bu titreşimlere AC içeriğinden bağımsız olarak tüm katalizörlerde rastlanmıştır. C=C titreşimi 1156 cm^{-1} 'de ve C–O titreşimleri 1453 cm^{-1} 'de gözlenir. C-H esneme titreşimleri 2336 cm^{-1} 'de görülmüş ve 2956 cm^{-1} 'deki tepe noktası O-H esneme göstermiştir [174]. 1056 cm^{-1} zirveler, alkoller, fenoller veya eterlerdeki C–O titreşimlerine bağlanabilir. Hindistan cevizi kabuğundaki hidroksil ve karbonil gruplarının lignoselülozik yapısından dolayı aromatik bileşiklerin oluşması beklenen ve sıklıkla gözlenen bir durumdur [182]. FT-IR spektrumları 1381 cm^{-1} 'deki titreşimleri ise cihazda yaşanan kontaminasyon ya da olası C=O etkileşimi kaynaklı gerilmeler olabileceği tahmin edilmektedir. Ancak 1392 ve 1381 cm^{-1} 'de görülen titreşimler AC-Geçiş metali etkilidir [175]. Ayrıca, 939, 838 ve 736 cm^{-1} 'deki zirveler, aromatik C=C halkalarının esneyen titreşim bandından kaynaklanıyor olabilir [176]. 1400–1680 cm^{-1} aralığındaki bantlar, karbonil gruplarının karakteristik tepe noktalarıdır ve bu bantların yerlerindeki kayma, diğer metallerin girmesinden kaynaklanmaktadır. Düşük dalga sayısındaki birçok bant nedeniyle, metal–O bandının ve diğer ilgili oksijen içeren bağların tespiti doğru bir şekilde gerçekleştirilemez [177]. Üretilen katalizörlere ait yüzey alanı analizi sonuçları Tablo 4.4'te verilmiştir. Kullanılan aktif karbonun yüzey alanı yükleme oranı üzerinde doğrudan etkiye sahiptir, çünkü söz konusu olan bir adsorpsiyon prosesidir. Kullanılan aktif karbon granül yapıdadır ve bu yüzden yüzey alanı çok yüksek değildir. Ancak benzer işlemler için kullanılan aktif karbonlara yakın yüzey alanına sahiptir. Buna rağmen; tutulma oranından bağımsız olarak yüzey alanları değişiklik göstermiştir.

Tablo 4.4: Aktif karbon destekli CoMn katalizörlerin BET analizleri.

	Co-AC	Co ₄ Mn-AC	CoMn-AC	CoMn ₄ -AC	Mn-AC	CoMn
Toplam Yüzey Alanı, m²/g	95	265	289	380	49.7	46

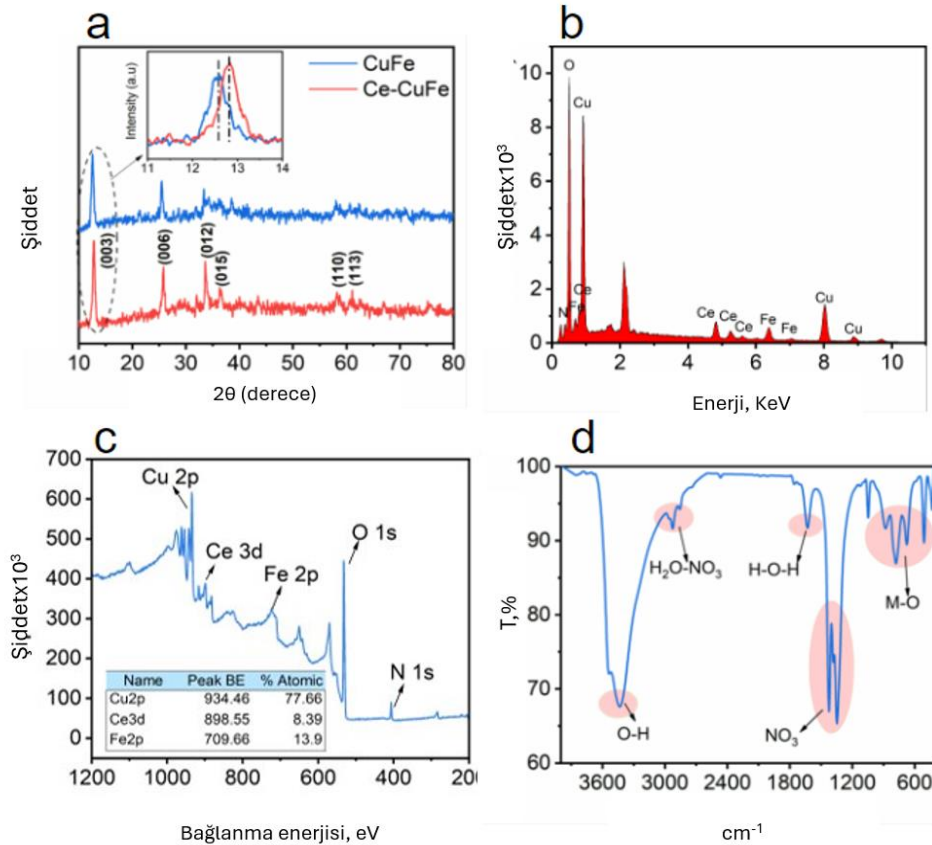
4.1.4. CuFe-LDH Destekli Ce Katalizör

SEM analizi, CeCuFe-LDH katalizörünün eşit şekilde dağılmış pullardan oluştuğunu göstermiştir ve bu da katmanlı malzemelerin özelliğini doğrulamıştır [167]. Benzer şekilde, TEM görüntülerinde plaka benzeri katmanlı parçacıkların oluşumu gözlemlenmiştir (Şekil 4.26). CuFe-LDH'nin XRD deseni, (003), (006), (012), (015), (110)'a atanan 12.77, 25.70, 33.68, 35.24, 58.28 ve 61.18°'de yansıma zirveleri göstermiştir. Gözlenen pik noktaları, katmanlı çift hidroksit konfigürasyonuna özgü katmanlı yapı ve istifleme düzlemlerinin karakteristik XRD deseniyle uyumludur [184]. CeCuFe-LDH katalizörünün XRD modeli, Ce'nin katmanlı katalizörün kristal kafesine başarılı bir şekilde dahil edildiğini göstermiştir. Ayrıca Ce katkısı, (003) tepe konumunda küçük bir kaymaya neden olmuştur; bu, durum literatürle tutarlıdır [185], [186]. CeCuFe-LDH katalizörünün ortalama kristal boyutu, Debye–Scherrer formülü kullanılarak 7,57 nm olarak hesaplanmıştır [187]. EDS spektrumuna göre, bileşim, hidroksit katmanından Ce, Cu ve Fe elementlerinin yanı sıra O ve N elementlerinin varlığını içermektedir; bu durum ara katman bölgesinin katalizörün performansına katkısını gösterir.



Şekil 4.26: CeCuFe-LDH katalizörün a ve b) SEM analizi, c ve d) TEM analizi.

CeCuFe-LDH katalizör yüzeyinin XPS analizi, Cu, Ce, Fe, O ve N elementlerinin varlığını doğrulamıştır (Şekil 4.27). Element bileşiminin kantitatif tespiti, katalizördeki Cu, Fe ve Ce'nin atomik yüzdelerinin sırasıyla %77.66, %13.9 ve %8.39 olduğunu göstermiştir. Cu:(Fe+Ce) molar oranının 3,4:1 olduğu hesaplanmıştır; sentez sırasında kullanılan öncü malzemelerin oranlarıyla uyumlu olduğu görülmüştür. CeCuFe-LDH katalizörünün FT-IR spektrumunda, 3433 cm^{-1} civarındaki geniş zirve, katyonik katmanlardaki ve ara katmanlardaki sudaki hidroksil gruplarının O–H gerilme modundan kaynaklanıyordu [188]. 1629 cm^{-1} 'deki pik su moleküllerinin bükülme moduna atanır. Metal-oksijen titreşim modlarına ilişkin bantlar 1000 cm^{-1} 'in altında ortaya çıkmıştır [189]. 1530 ile 1185 cm^{-1} arasındaki güçlü pikler, katmanlı katalizörün ara katman NO_3 anyonunun gerilme titreşiminden kaynaklanmıştır. 2988 ile 2837 cm^{-1} arasında bulunan küçük tepe noktaları $\text{H}_2\text{O}-\text{NO}_3$ arasındaki geçici bağa atfedilmiştir [188].



Şekil 4.27: a) CuFe-LDH ve CeCuFe-LDH için XRD analizi sonuçları b)CeCuFe-LDH için EDS analizi sonuçları c)CeCuFe-LDH için XPS analizi sonuçları d)CeCuFe-LDH için FT-IR analizi sonuçları.

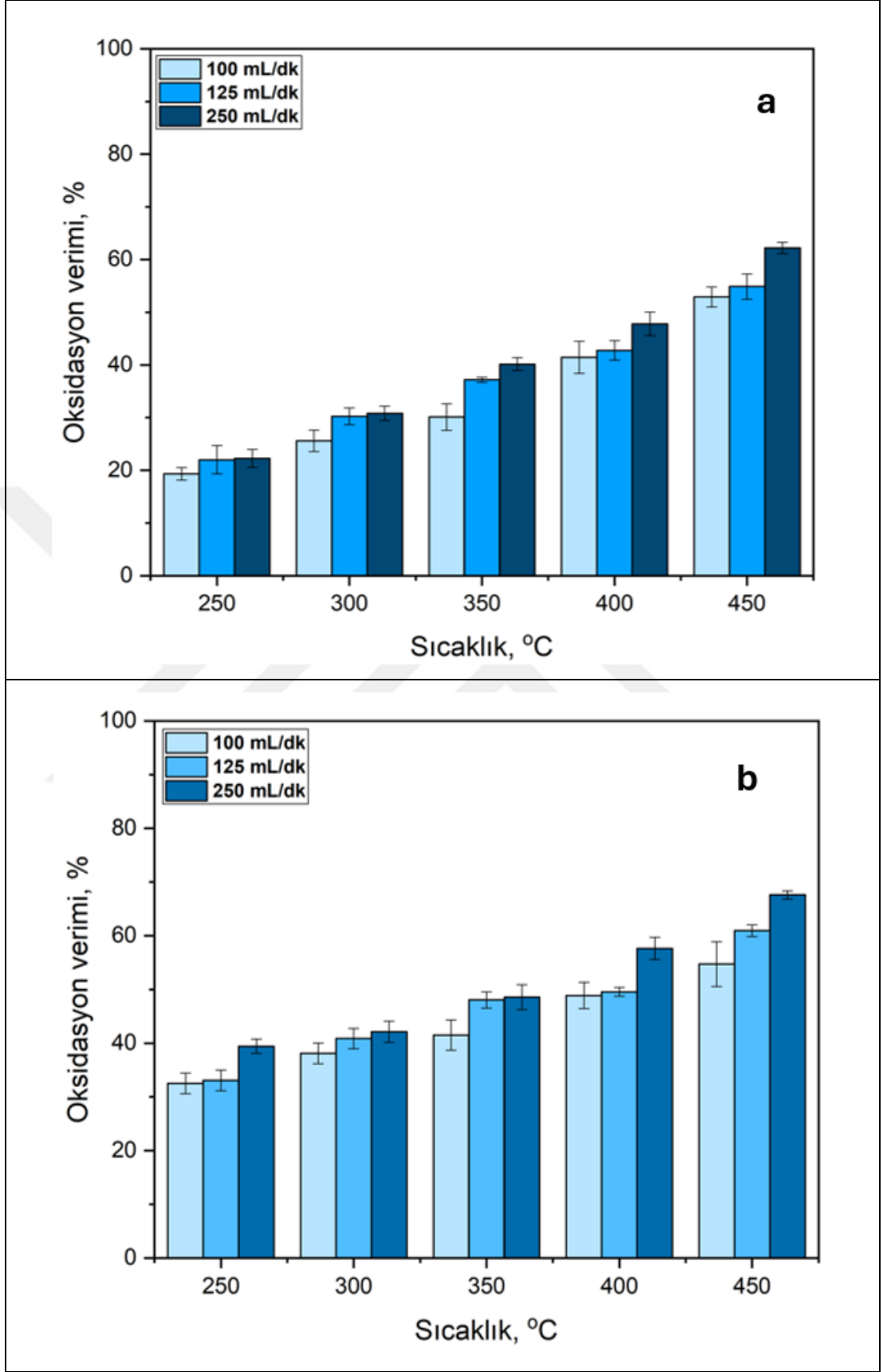
4.2. O-Ksilen Katalitik Oksidasyonu

4.2.1. Aktif Karbon Destekli CeMn Katalizör

Ce-AC, 250 °C'de 100 mL/dk, 125 mL/dk ve 250 mL/dk akış hızlarında sırasıyla %19, %21 ve %22 oksidasyon verimliliği elde etmiştir. Sıcaklık ve akış hızının artmasıyla oksidasyon verimliliği belirgin bir şekilde artmıştır. 250 mL/dk akış hızında ve 450 °C'de oksidasyon verimliliği %60'a ulaşmıştır. Aynı artış profili 100 ve 125 mL/dk akış hızlarında da gözlenmiştir ancak bu akış hızlarında 450 °C'de sırasıyla %52 ve %54 oksidasyon verimliliği elde edilmiştir.

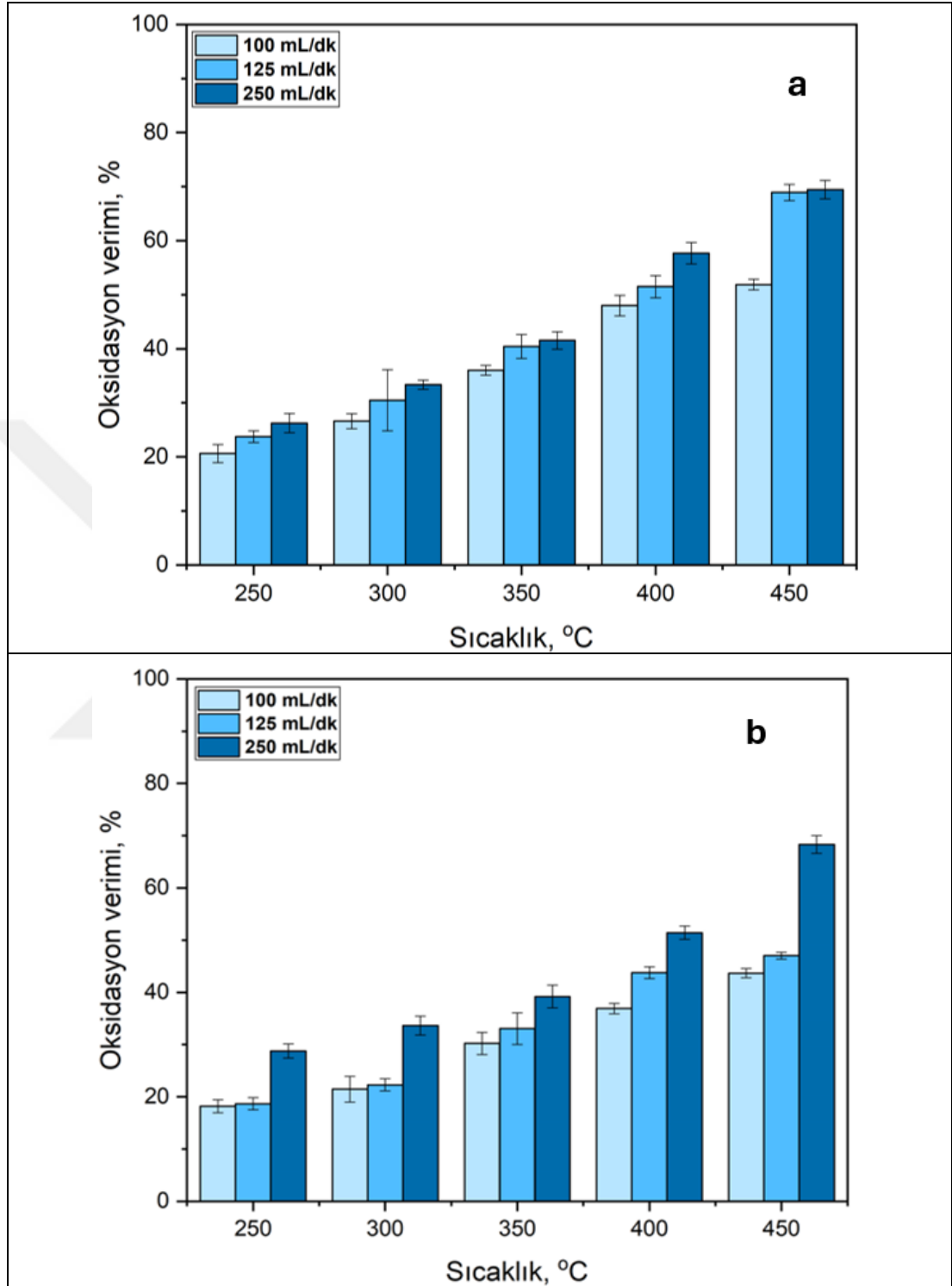
Ce₄Mn-AC, 250 °C'de 100 mL/dk, 125 mL/dk ve 250 mL/dk akış hızlarında sırasıyla %32, %32 ve %38 oksidasyon verimliliğine ulaşmıştır. Tüm akış hızlarında, sıcaklık arttıkça oksidasyon verimliliği artmış ve 450 °C'de 100 mL/dk, 125 mL/dk ve 250 mL/dk akış hızlarında sırasıyla %52, %57 ve %63 oksidasyon verimliliğine ulaşmıştır. Ce-AC ve Ce₄Mn-AC oksidasyon verimleri birlikte değerlendirildiğinde Mn'nin düşük sıcaklıklarda oksidasyonu desteklediği görülmüştür. Bu açıkça Mn'nin katalizör üzerindeki pozitif etkisini göstermektedir. Mn-Ce oksit parçacıkları ile gerçekleştirilen bir başka o-ksilen oksidasyon çalışması sonuçlarında da benzer bir durum gözlenmiştir [190]. Katalizördeki Mn miktarının düşük olması reaksiyon verimini olumlu etkilemiş, ancak Mn oranının artışı reaksiyon verimini düşürmüştür. Ce₄Mn-AC'nin SEM analiz sonuçları incelendiğinde diğer katalizörlere göre daha düzgün bir yapıya sahip olduğu ve BET analiz sonuçlarına göre en yüksek yüzey alanına sahip katalizör olduğu görülmektedir.

CeMn-AC ile elde edilen sonuçlar Ce oranındaki azalmanın o-ksilen oksidasyon verimi üzerinde önemli bir etkisinin olmadığını göstermiştir. CeMn-AC'nin oksidasyon verimliliği 250 °C'de 100 mL/dk, 125 mL/dk ve 250 mL/dk akış hızlarında sırasıyla %20, %24 ve %27 olarak ölçülmüştür. Oksidasyon verimleri 450 °C'de sırasıyla %50, %64 ve %65'e yükselmiştir. Mn oranındaki artışın, 250 mL/dk akış hızında o-ksilenin katalitik oksidasyonu üzerinde olumlu bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. Özellikle Mn-AC'nin performansı değerlendirildiğinde oksidasyon verimi 450 °C'de ve 250 mL/dk akış hızında %94'e ulaşmıştır. O-ksilenin Ce-AC (a) ve Ce₄Mn-AC (b) ile 5 farklı sıcaklıkta ve 3 farklı akış hızında gerçekleştirilen katalitik oksidasyon testlerini Şekil 4.28'de verilmiştir.



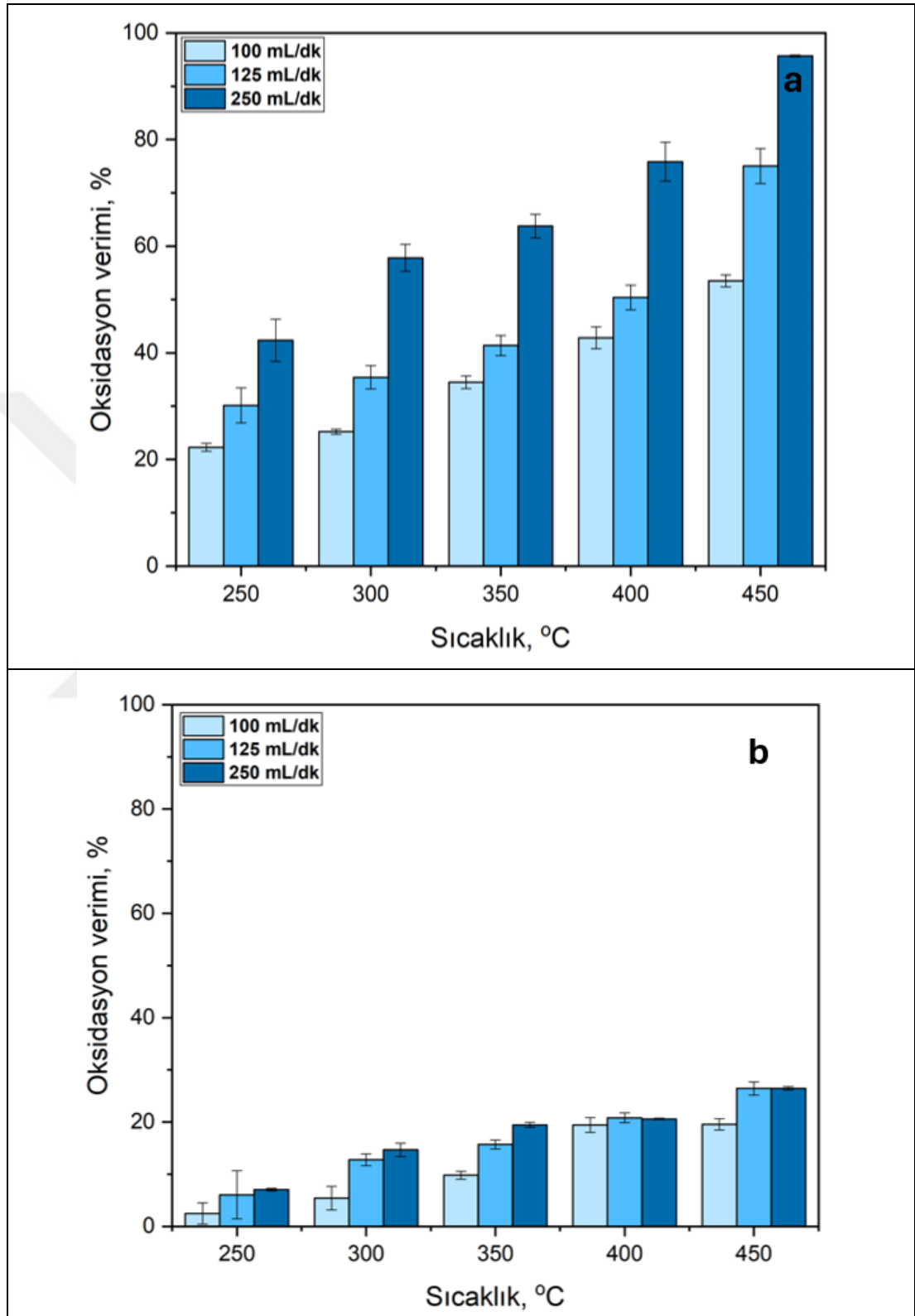
Şekil 4.28: a)Ce-AC, b)Ce₄Mn-AC katalizörlerin 250-450 °C, 100, 125 ve 250 mL/dk akış hızında o-ksilen katalitik oksidasyon verimi.

O-ksilenin CeMn-AC (a) ve CeMn₄-AC (b) ile 5 farklı sıcaklıkta ve 3 farklı akış hızında gerçekleştirilen katalitik oksidasyon testlerini Şekil 4.29’da verilmiştir.



Şekil 4.29: a)CeMn-AC, b)CeMn₄-AC katalizörlerin 250-450 °C, 100, 125 ve 250 mL/dk akış hızında o-ksilen katalitik oksidasyon verimi.

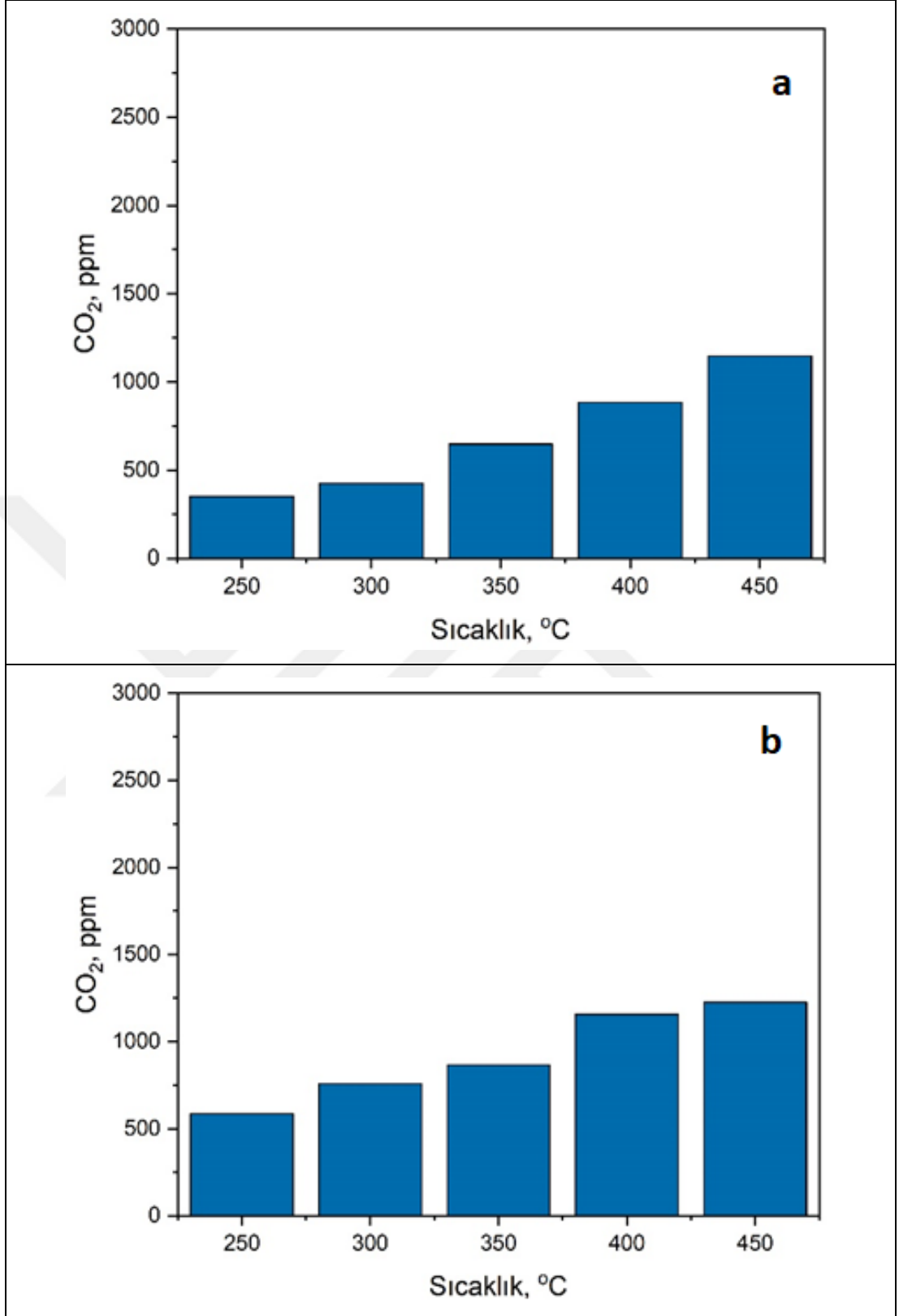
O-ksilenin Mn-AC (a) ve CeMn (b) ile 5 farklı sıcaklıkta ve 3 farklı akış hızında gerçekleştirilen katalitik oksidasyon testlerini Şekil 4.30'da verilmiştir.



Şekil 4.30: a)Mn-AC, b)CeMn katalizörlerin 250-450 °C, 100, 125 ve 250 mL/dk akış hızında o-ksilen katalitik oksidasyon verimi.

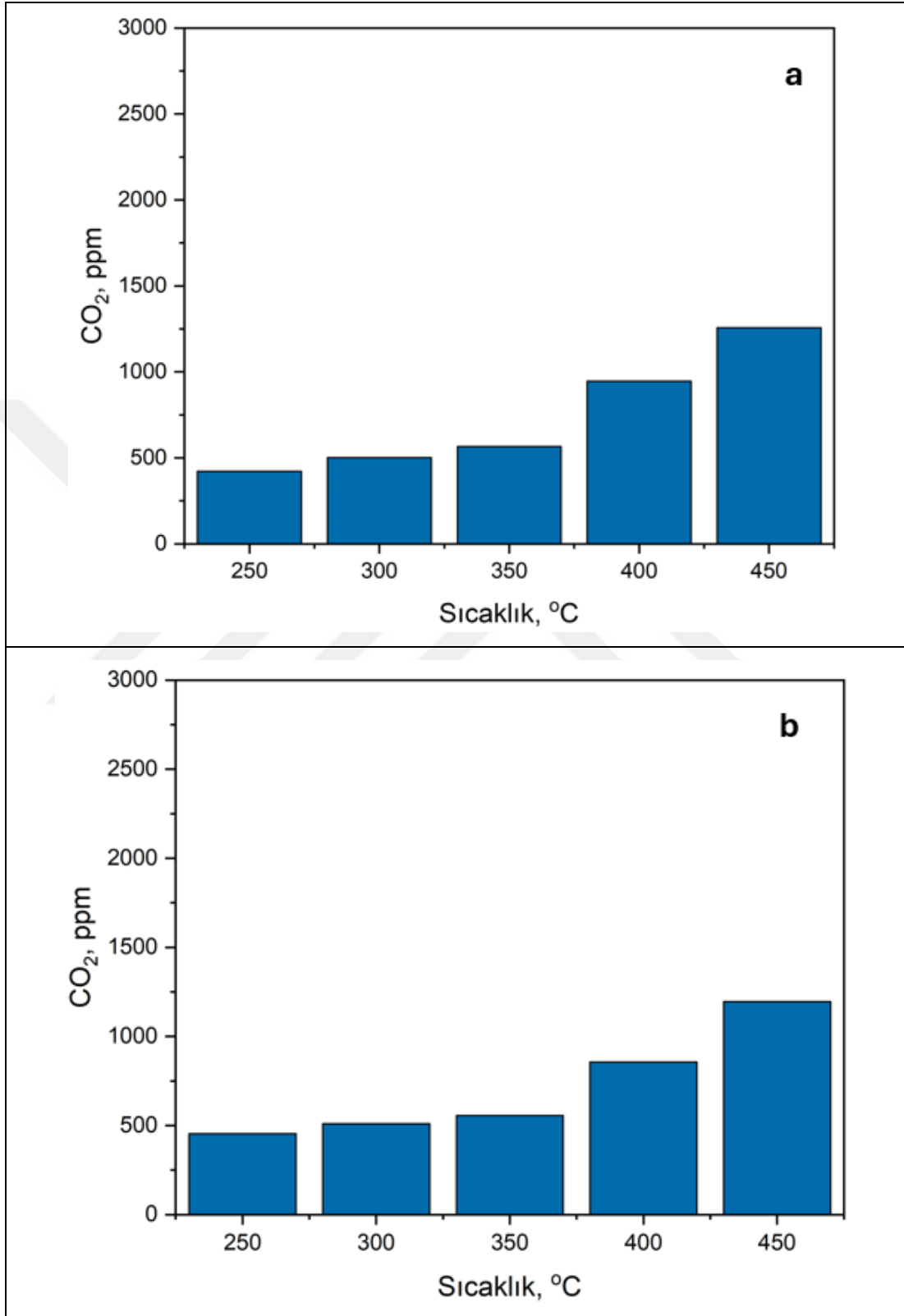
Mn-AC dışında hiçbir katalizör hiçbir sıcaklık ve akış hızında %90 o-ksilen oksidasyon performansına ulaşamamıştır. Bu durum Mn'nin o-ksilen oksidasyonunda daha etkili olduğunu göstermiştir. Aynı miktarda Ce ve Mn içeren iki katalizör olan CeMn-AC ve CeMn ile elde edilen sonuçlar incelendiğinde aktif karbon varlığının katalizör verimliliği üzerinde olumsuz bir etkiye neden olmadığı görülmüştür. Aktif karbon, artan yüzey alanı nedeniyle bu reaksiyonda etkili bir destek görevi görmüştür.

Ce-AC (a) ve Ce₄Mn-AC (b) ile 250 mL/dk akış hızında yapılan çalışmalar sonucunda ölçülen CO₂ konsantrasyonları Şekil 4.31'de görülmektedir. Söz konusu veriler yalnızca oksidasyon sonucunda elde edilen CO₂ konsantrasyonunu göstermektedir, oda koşullarında ölçülen CO₂ konsantrasyonlarını içermemektedir. Ce-AC, 250, 300, 350, 400 ve 450 °C'de ve 250 mL/dk akış hızında sırasıyla %22, %31, %40, %48 ve %62 oksidasyon verimliliği göstermiştir. Bu koşullarda elde edilen CO₂ konsantrasyonları ise sırasıyla 351, 425, 648, 883 ve 1146 ppm'dir. Ce₄Mn-AC, 250 mL/dk akış hızında 250-450 °C sıcaklık aralığında sırasıyla %38, %42, %49, %58 ve %68 oksidasyon sağlamıştır. Elde edilen CO₂ konsantrasyonları ise sırasıyla 586, 758, 867, 1156 ve 1226 ppm'dir. CeMn-AC'ye ait oksidasyon sonuçları 250-450 °C'de ve 250 mL/dk akış hızında sırasıyla %26, %33, %42, %58 ve %69 olarak, CO₂ konsantrasyonları ise 422, 501, 566, 946 ve 1257 ppm olarak ölçülmüştür. CeMn₄-AC için 250 mL/dk'da 250-450 °C'de elde edilen CO₂ konsantrasyonları 455, 510, 556, 857 ve 1195 ppm iken o-ksilen oksidasyon performansı %29, %34, %39, %51 ve %68'dir. Mn-AC söz konusu olduğunda 250 mL/dk akış hızında 250-450 °C'deki o-ksilen oksidasyon performans göstergeleri olan %42, %58, %64, %76 ve %94 verilerine karşılık 658, 867, 1195, 1607 ve 2470 ppm CO₂ konsantrasyonları ölçülmüştür. Verimliliği en düşük katalizör olan CeMn 'de ise 250 mL/dk akış hızında 250-450 °C'de 67, 115, 155, 203 ve 305 ppm CO₂ konsantrasyonları sırasıyla %7, %15, %19, %21 ve %26 oksidasyon verimliliğine karşılık gelmektedir.



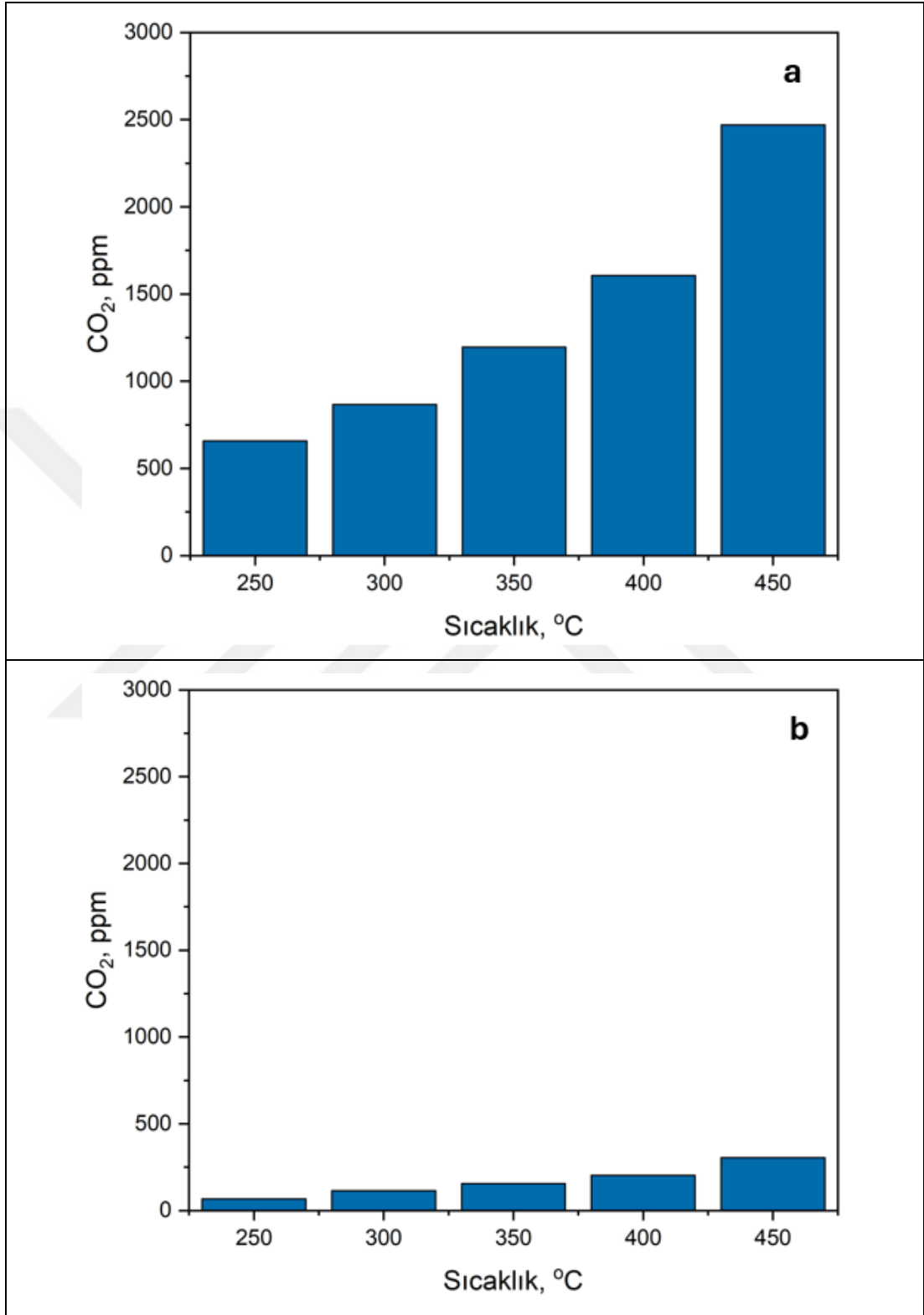
Şekil 4.31: a) Ce-AC, b) Ce₄Mn-AC katalizörlerin 250-450 °C ve 250 mL/dk akış hızında CO₂ konsantrasyonları.

CeMn-AC (a) ve CeMn₄-AC (b) ile 250 mL/dk akış hızında yapılan çalışmalar sonucunda ölçülen CO₂ konsantrasyonları Şekil 4.32’de görülmektedir.



Şekil 4.32. a) CeMn-AC, b) CeMn₄-AC katalizörlerin 250-450 °C ve 250 mL/dk akış hızında CO₂ konsantrasyonları.

Mn-AC (a) ve CeMn (b) ile 250 mL/dk akış hızında yapılan çalışmalar sonucunda ölçülen CO₂ konsantrasyonları Şekil 4.33'te görülmektedir.

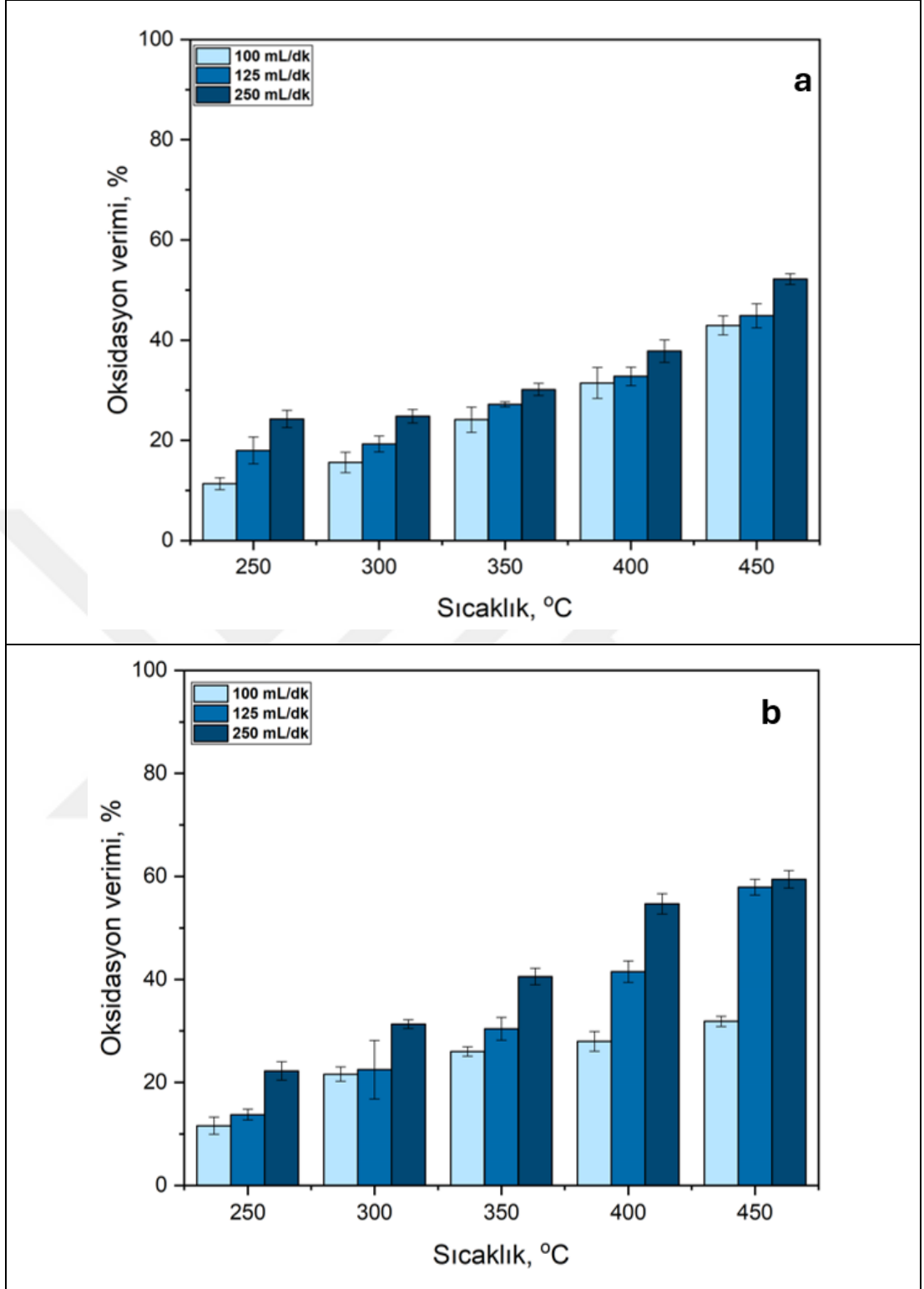


Şekil 4.33: a) Mn-AC ve b) CeMn katalizörlerin 250-450 °C ve 250 mL/dk akış hızında CO₂ konsantrasyonları.

Yapılan çalışma ışığında, elde edilen o-ksilen oksidasyon performansları CO₂ konsantrasyonları ile birlikte değerlendirildiğinde; solvent miktarındaki azalma ile CO₂ konsantrasyonundaki artışın eş zamanlı olarak meydana geldiğini göstermektedir. Bu durum tam oksidasyonun varlığına işaret etmektedir. Ancak solvent konsantrasyonu ile CO₂ çıkış konsantrasyonlarının birbirine eşit olmaması, CO başta olmak üzere kısmi oksidasyon ürünlerinin de var olduğuna işaret eder.

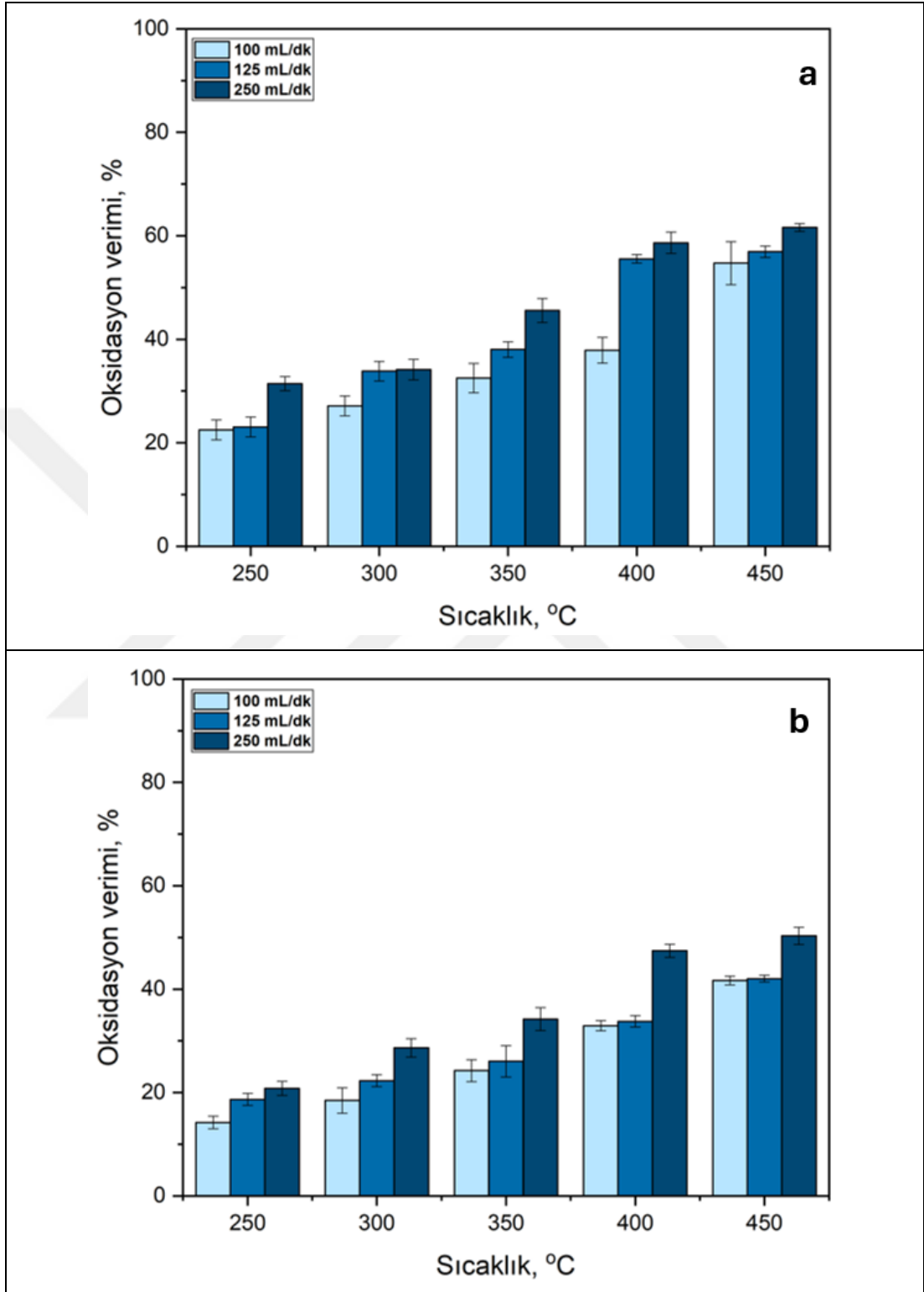
4.2.2. Aktif Karbon Destekli CoMn Katalizör

Co-AC, 250 °C'de 100 mL/dk, 125 mL/dk ve 250 mL/dk akış hızlarında sırasıyla %11, %18 ve %24 oksidasyon verimliliği elde etmiştir. Sıcaklık ve akış hızının artmasıyla oksidasyon verimliliği belirgin bir şekilde artmıştır. 250 mL/dk akış hızında ve 450 °C'de oksidasyon verimliliği %52'ye ulaşmıştır. Aynı artış profili 100 ve 125 mL/dk akış hızlarında da gözlenmiştir ancak bu akış hızlarında 450 °C'de sırasıyla %43 ve %45 oksidasyon verimliliği elde edilmiştir. Co₄Mn-AC, 250 °C'de 100 mL/dk, 125 mL/dk ve 250 mL/dk akış hızlarında sırasıyla %22, %23 ve %31 oksidasyon verimliliğine ulaşmıştır. Tüm akış hızlarında, sıcaklık arttıkça oksidasyon verimliliği artmış ve 450 °C'de 100 mL/dk, 125 mL/dk ve 250 mL/dk akış hızlarında sırasıyla %55, %57 ve %62 oksidasyon verimliliğine ulaşmıştır. Co-AC ve Co₄Mn-AC oksidasyon verimleri birlikte değerlendirildiğinde Mn'nin Co ile sinerjik etkisi de katalizör üzerinde olumlu etki yaratmıştır. CoMn-AC'nin oksidasyon verimliliği 250 °C'de 100 mL/dk, 125 mL/dk ve 250 mL/dk akış hızlarında sırasıyla %11, %14 ve %22 olarak ölçülmüştür. Oksidasyon verimleri 450 °C'de sırasıyla %32, %58 ve %59'a yükselmiştir. O-ksilenin Co-AC (a) ve Co₄Mn-AC (b) ile 5 farklı sıcaklıkta ve 3 farklı akış hızında gerçekleştirilen katalitik oksidasyon testlerini Şekil 4.34'de verilmiştir.



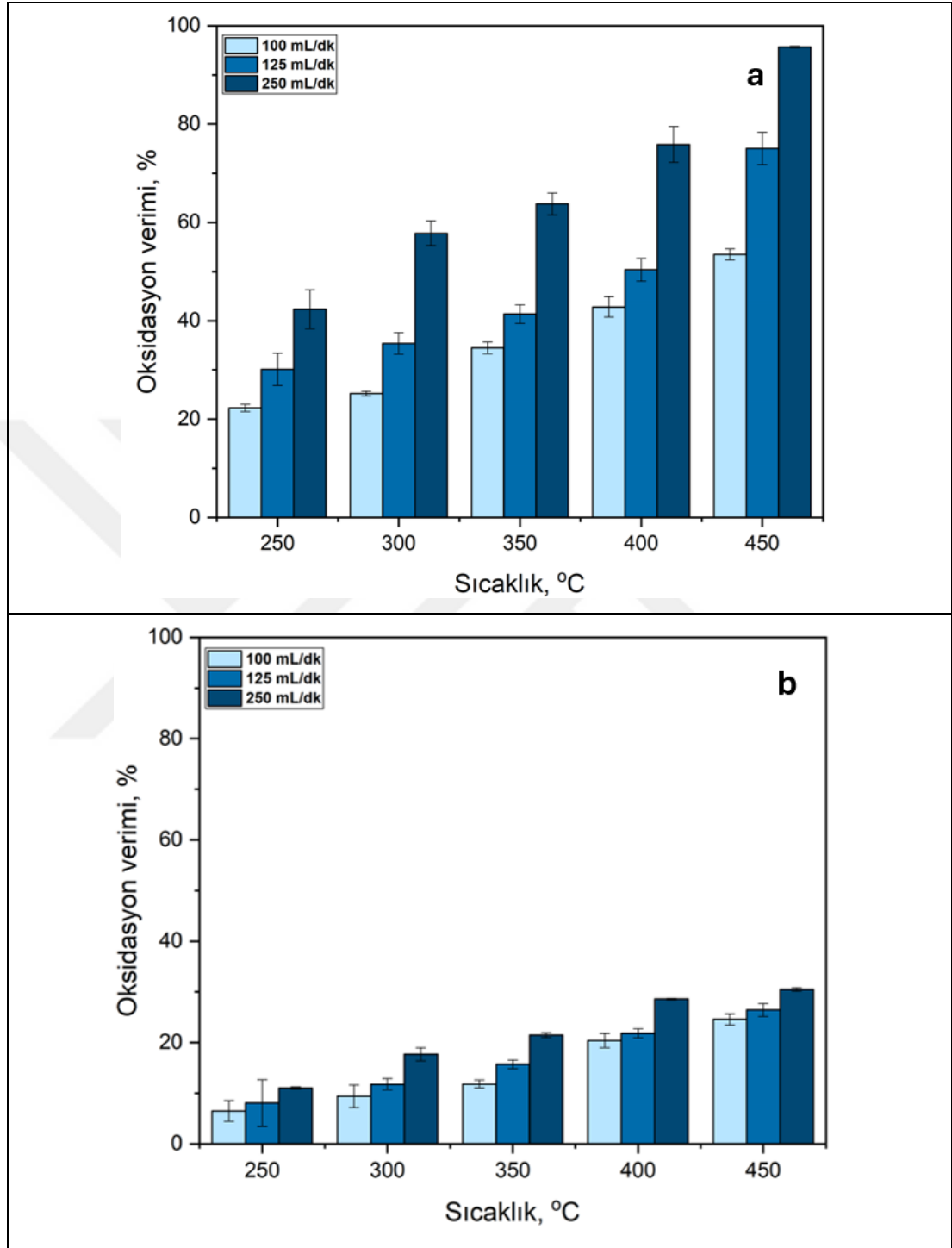
Şekil 4.34: a) Co-AC ve b) Co₄Mn-AC katalizörlerin 250-450 °C ve 250 mL/dk akış hızında o-ksilen katalitik oksidasyon verimi.

O-ksilenin CoMn-AC (a) ve CoMn₄-AC (b) ile 5 farklı sıcaklıkta ve 3 farklı akış hızında gerçekleştirilen katalitik oksidasyon testleri Şekil 4.35’de verilmiştir.



Şekil 4.35. a) CoMn-AC ve b) CoMn₄-AC katalizörlerin 250-450 °C ve 250 mL/dk akış hızında o-ksilen katalitik oksidasyon verimi.

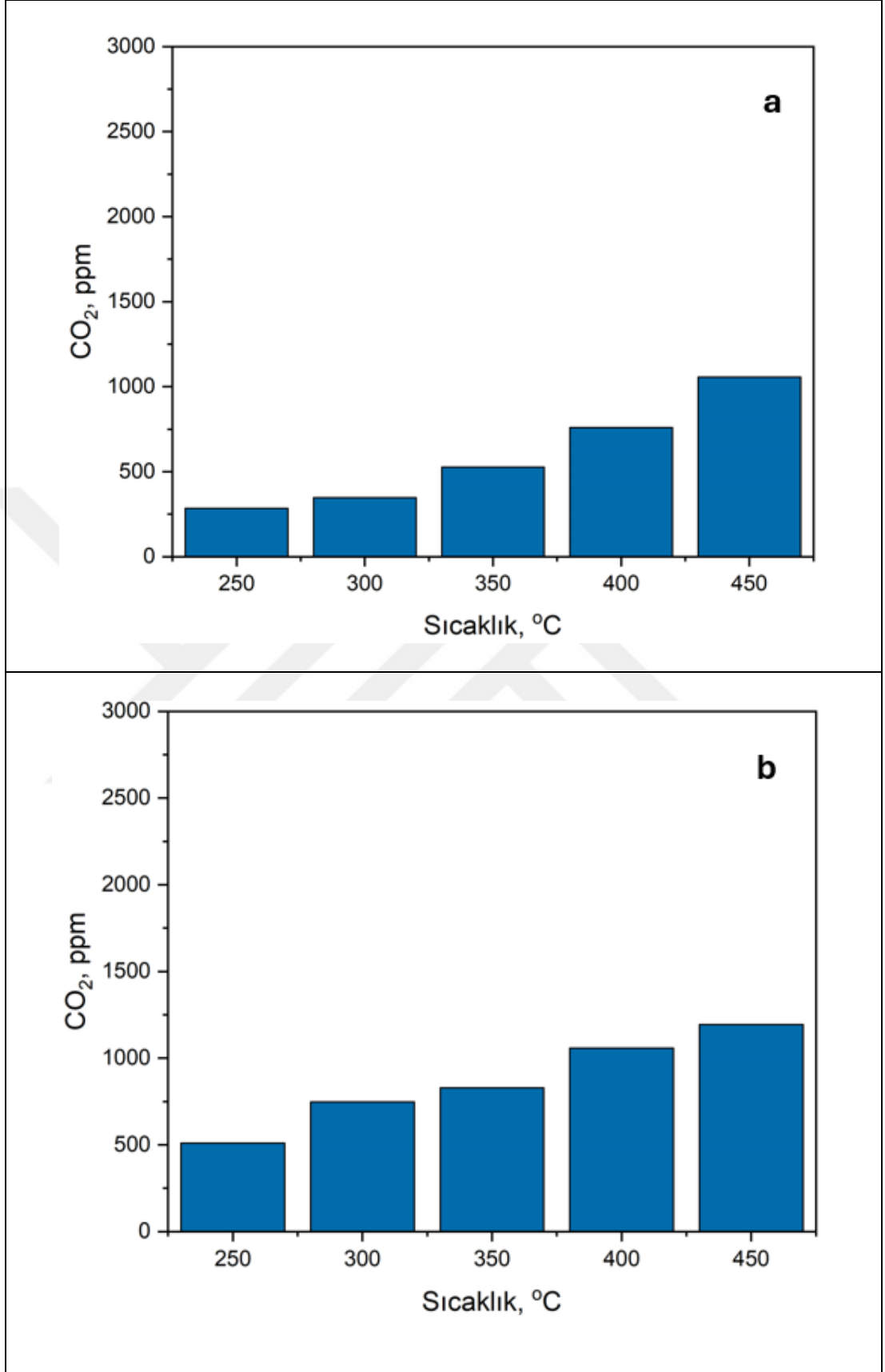
O-ksilenin Mn-AC (a) ve CoMn (b) ile 5 farklı sıcaklıkta ve 3 farklı akış hızında gerçekleştirilen katalitik oksidasyon testleri Şekil 4.36'da verilmiştir.



Şekil 4.36: a) Mn-AC ve b) CoMn katalizörlerin 250-450 °C ve 250 mL/dk akış hızında o-ksilen katalitik oksidasyon verimi.

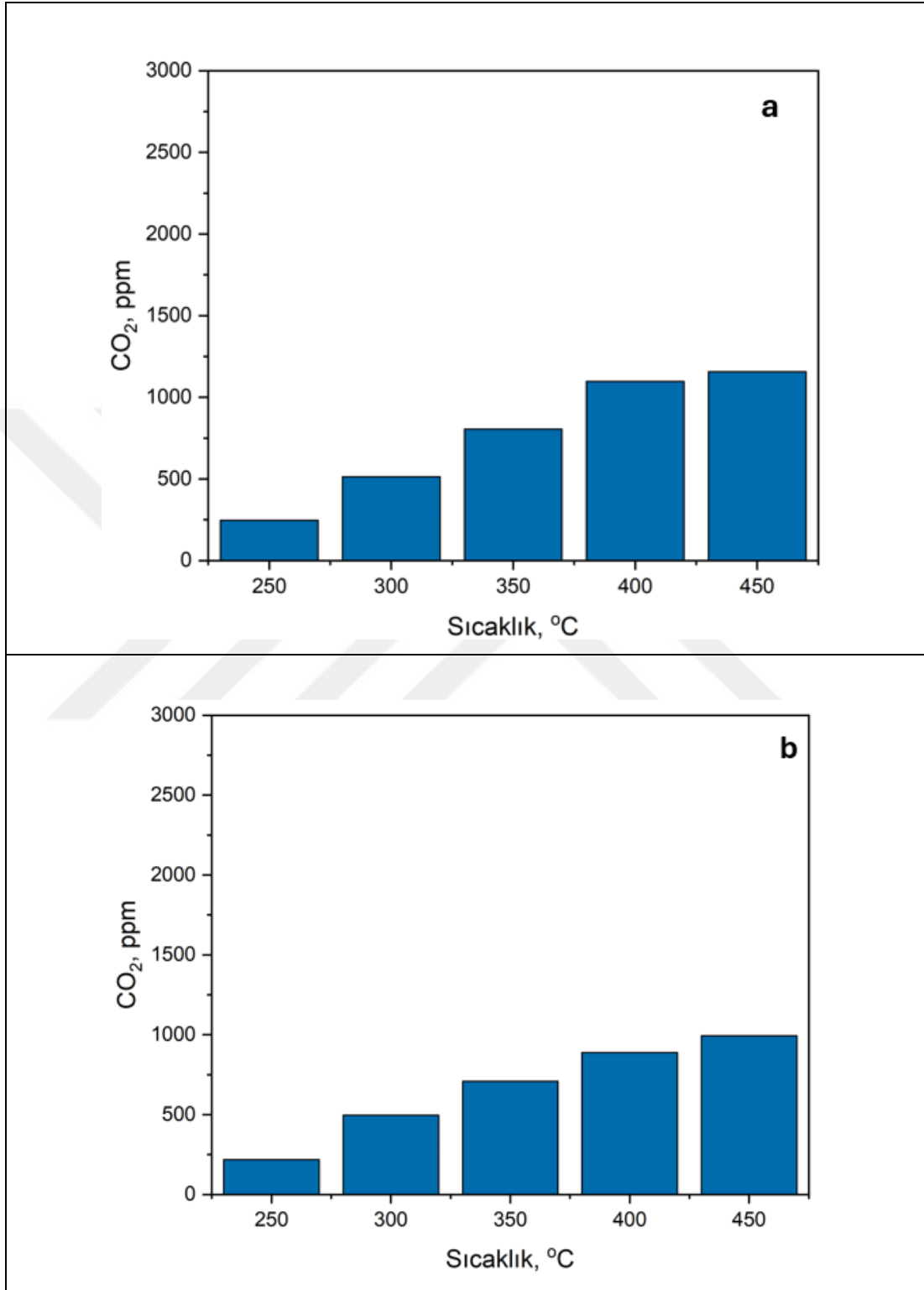
Co-AC (a) ve Co₄Mn-AC (b) ile 250 mL/dk akış hızında yapılan çalışmalar sonucunda ölçülen CO₂ konsantrasyonları Şekil 4.37'de görülmektedir.

Söz konusu veriler yalnızca oksidasyon sonucunda elde edilen CO₂ konsantrasyonunu göstermektedir, oda koşullarında ölçülen CO₂ konsantrasyonlarını içermemektedir. Co-AC, 250, 300, 350, 400 ve 450 °C'de ve 250 mL/dk akış hızında sırasıyla %24, %25, %30, %38 ve %52 oksidasyon verimliliği göstermiştir. Bu koşullarda elde edilen CO₂ konsantrasyonları ise sırasıyla 284, 347, 527, 759 ve 1057 ppm'dir. Co₄Mn-AC, 250 mL/dk akış hızında 250-450 °C sıcaklık aralığında sırasıyla %31, %34, %46, %59 ve %62 oksidasyon sağlamıştır. Elde edilen CO₂ konsantrasyonları ise sırasıyla 511, 748, 829, 1058 ve 1194 ppm'dir. CoMn-AC'ye ait oksidasyon sonuçları 250-450 °C'de ve 250 mL/dk akış hızında sırasıyla %22, %31, %40, %55 ve %59 olarak, CO₂ konsantrasyonları ise 247, 514, 806, 1098 ve 1157 ppm olarak ölçülmüştür. CoMn₄-AC için 250 mL/dk'da 250-450 °C'de elde edilen CO₂ konsantrasyonları 218, 497, 709, 889 ve 994 ppm iken o-ksilen oksidasyon performansı %21, %29, %34, %47 ve %50'dir. Mn-AC söz konusu olduğunda 250 mL/dk akış hızında 250-450 °C'deki o-ksilen oksidasyon performans göstergeleri olan %42, %58, %64, %76 ve %94 verilerine karşılık 658, 867, 1195, 1607 ve 2470 ppm CO₂ konsantrasyonları ölçülmüştür. Verimliliği en düşük katalizör olan CoMn 'de ise 250 mL/dk akış hızında 250-450 °C'de 92, 186, 274, 503 ve 529 ppm CO₂ konsantrasyonları sırasıyla %11, %17, %21, %29 ve %30 oksidasyon verimliliğine karşılık gelmektedir.



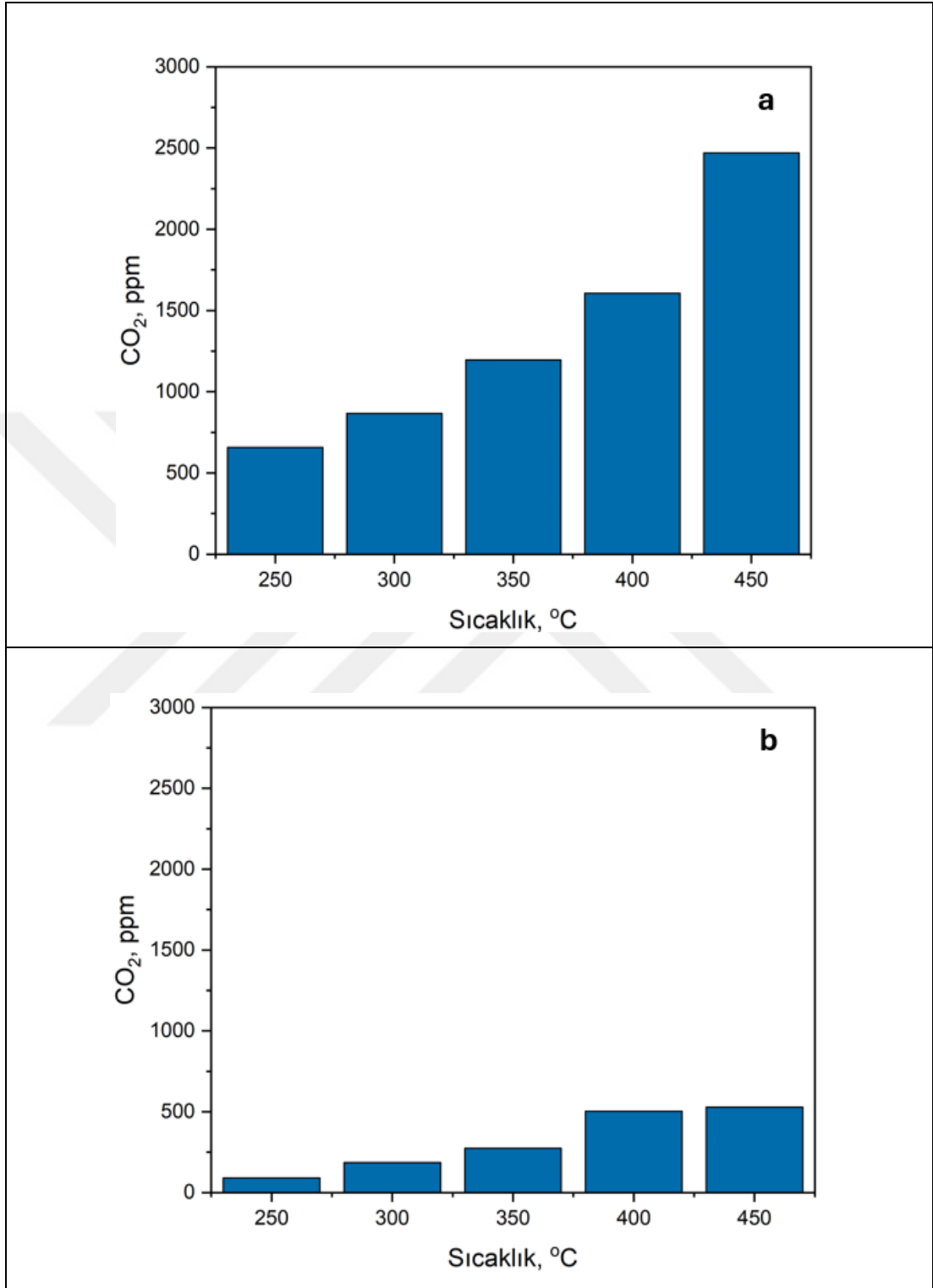
Şekil 4.37: a) Co-AC, b) Co₄Mn-AC katalizörlerin 250-450 °C ve 250 mL/dk akış hızında CO₂ konsantrasyonları.

CoMn-AC (a) ve CoMn₄-AC (b) ile 250 mL/dk akış hızında yapılan çalışmalar sonucunda ölçülen CO₂ konsantrasyonları Şekil 4.38’de görülmektedir.



Şekil 4.38: a) CoMn-AC, b) CoMn₄-AC katalizörlerin 250-450 °C ve 250 mL/dk akış hızında CO₂ konsantrasyonları.

Mn-AC (a) ve CoMn (b) ile 250 mL/dk akış hızında yapılan çalışmalar sonucunda ölçülen CO₂ konsantrasyonları Şekil 4.39'da görülmektedir.



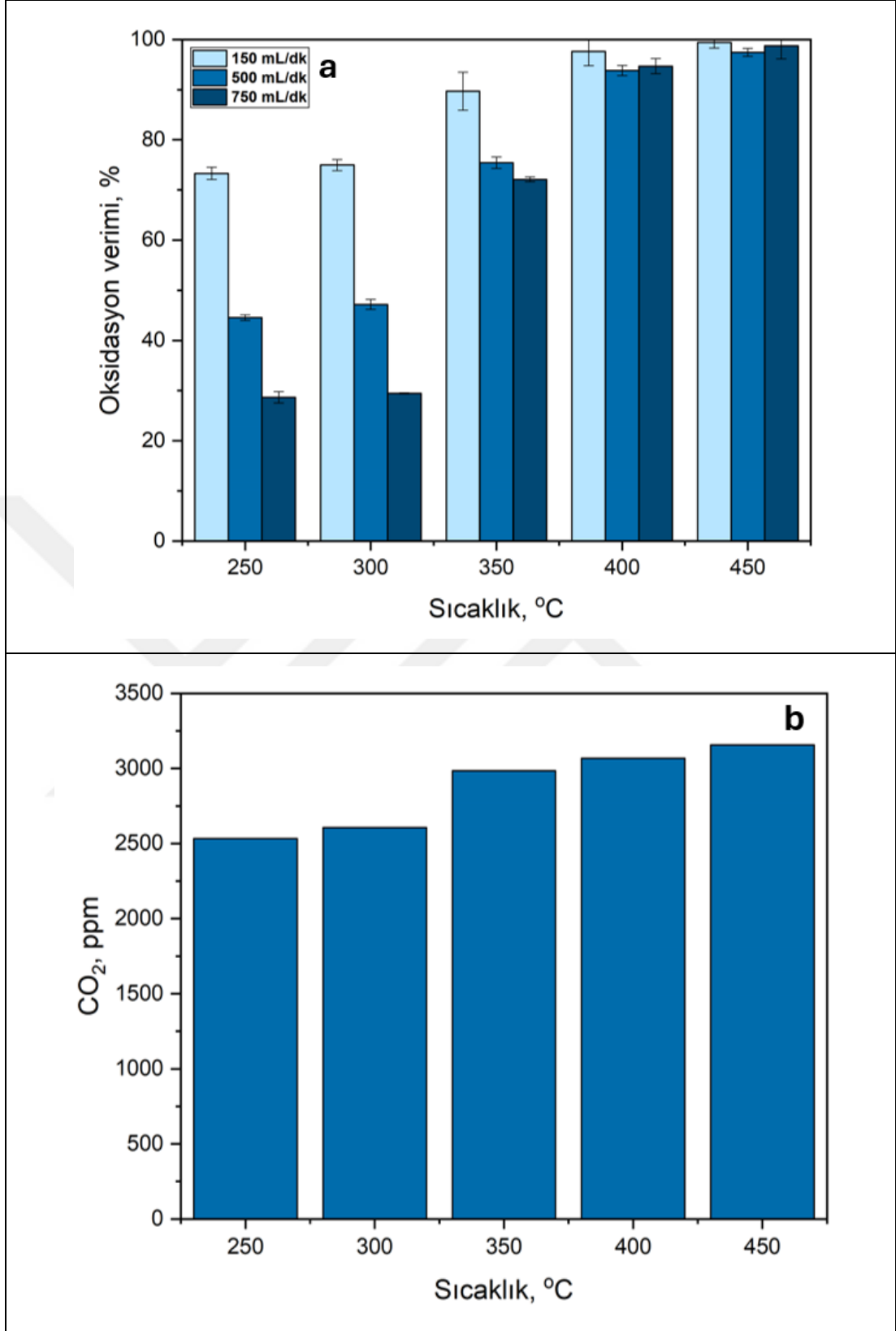
Şekil 4.39: a) Mn-AC, b) CoMn katalizörlerin 250-450 °C ve 250 mL/dk akış hızında CO₂ konsantrasyonları.

Yapılan çalışma ışığında, elde edilen o-ksilen oksidasyon performansları CO₂ konsantrasyonları ile birlikte değerlendirildiğinde; solvent miktarındaki azalma ile CO₂ konsantrasyonundaki artışın eş zamanlı olarak meydana geldiğini göstermektedir. Bu durum Co_xMn_x-AC katalizörleri için de tam oksidasyonun varlığına işaret etmektedir. Ancak solvent konsantrasyonu ile CO₂ çıkış konsantrasyonlarının birbirine eşit olmaması, bu katalizör türünde de CO başta olmak üzere kısmi oksidasyon ürünlerinin de var olduğuna işaret eder.

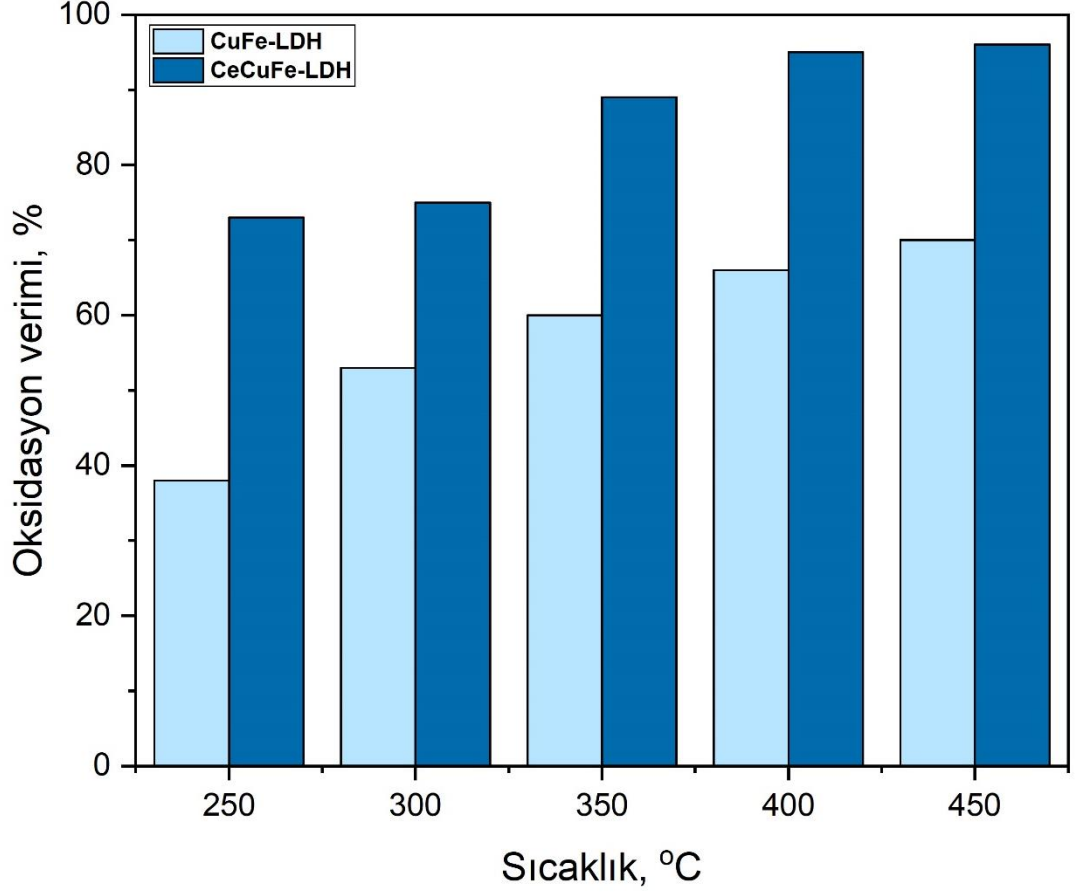
4.2.3. CuFe-LDH Destekli Ce Katalizör

CuFe-LDH destekli Ce katalizörün 250-450 °C sıcaklıkları arasında 150 mL/dk, 500 mL/dk ve 750 mL/dk akış hızlarında elde edilen o-ksilen oksidasyon verimi Şekil 4.40(a)'da verilmiştir. Tüm akış hızlarında, o-ksilen oksidasyonu aynı eğilimi izlemiştir. CeCuFe-LDH katalizör ile gerçekleştirilen o-ksilen oksidasyon çalışmasında 300 °C'ye kadar nispeten stabil bir davranış, ardından belirgin bir artış gözlenmiştir. O-ksilen oksidasyon verimliliği, 450 °C'de tüm akış hızları için hemen hemen aynıdır ve oksidasyon verimlilikleri %99'a yakındır. Akış hızının katalitik oksidasyon üzerindeki etkisi daha düşük sıcaklıklarda (<400 °C) daha belirgin; burada akış hızındaki artışın o-ksilenin oksidasyon verimliliğini azalttığı gözlenmiştir. Örneğin, o ksilen oksidasyon verimleri 350 °C'de 150, 500 ve 750 mL/dk'da sırasıyla %90, %76 ve %73 olarak ölçülmüştür. Akış hızı arttıkça Ce-CuFe katalizörü ile o-ksilen arasındaki temas süresi azalarak oksidasyon verimliliğinin düşmesine neden olmuştur. CeO₂ kullanılarak daha yüksek bir uzay hızında daha düşük bir katalitik o-ksilen oksidasyon verimliliği de rapor edilmiştir; bu durum çalışmanın sonuçlarıyla tutarlıdır [191].

CeCuFe-LDH için optimum akış hızı olarak tespit edilen 150 mL/dk akış hızında sıcaklığa göre CO₂ konsantrasyonları Şekil 4.40(b)'de verilmiştir. Bu akış hızında oksidasyon verimi 250-450 °C aralığında sırasıyla %73, %75, %90, %98 ve %99'dur. Ölçülen CO₂ konsantrasyonları ise sırasıyla 2534, 2607, 2985, 3068 ve 3158 ppm'dir. Diğer katalizörler ile karşılaştırıldığında hem nihai solvent konsantrasyonu hem de CO₂ ölçümleri neticesinde en verimli katalizör olduğu görülmektedir. Ancak meydana gelen oksidasyonun tam yana olmadığı da görülmektedir. Bu durum CeCuFe-LDH katalizör için de kısmi yanma ürünleri oluşacağını göstermektedir.



Şekil 4.40: a) CeCuFe-LDH için 250-450 °C, 150 mL/dk, 500 mL/dk ve 750 mL/dk akış hızında o-ksilen oksidasyon verimi b) CeCuFe-LDH için 250-450 °C 150 mL/dk akış hızında CO₂ konsantrasyonu.



Şekil 4.41: CuFe-LDH ve CeCuFe-LDH için 150 mL/dk akış hızı ve 250-450 °C’de o-ksilen oksidasyon performansları.

O-ksilen oksidasyonunda Ce etkisini gözlemlemek için gerçekleştirilen çalışmada optimum akış hızı olarak tespit edilen 150 mL/dk akış hızında gerçekleştirilen oksidasyon çalışması ile elde edilen veriler Şekil 4.41’de verilmiştir. Bu koşullarda CuFe-LDH 250-450 °C’de sırasıyla, %38, %53, %60, %66 ve %70 oksidasyon verimi gözlenmiştir. CeCuFe-LDH söz konusu olduğunda bu koşullarda ölçülen değerler sırasıyla %73, %75, %89, %95 ve %96 olarak ölçülmüştür. Elde edilen bu değerler Ce’un katalitik aktivite üzerinde belirgin bir etkisi olduğunu göstermektedir.

4.3. DMAC Katalitik Oksidasyonu

4.3.1. Aktif Karbon Destekli CeMn Katalizör

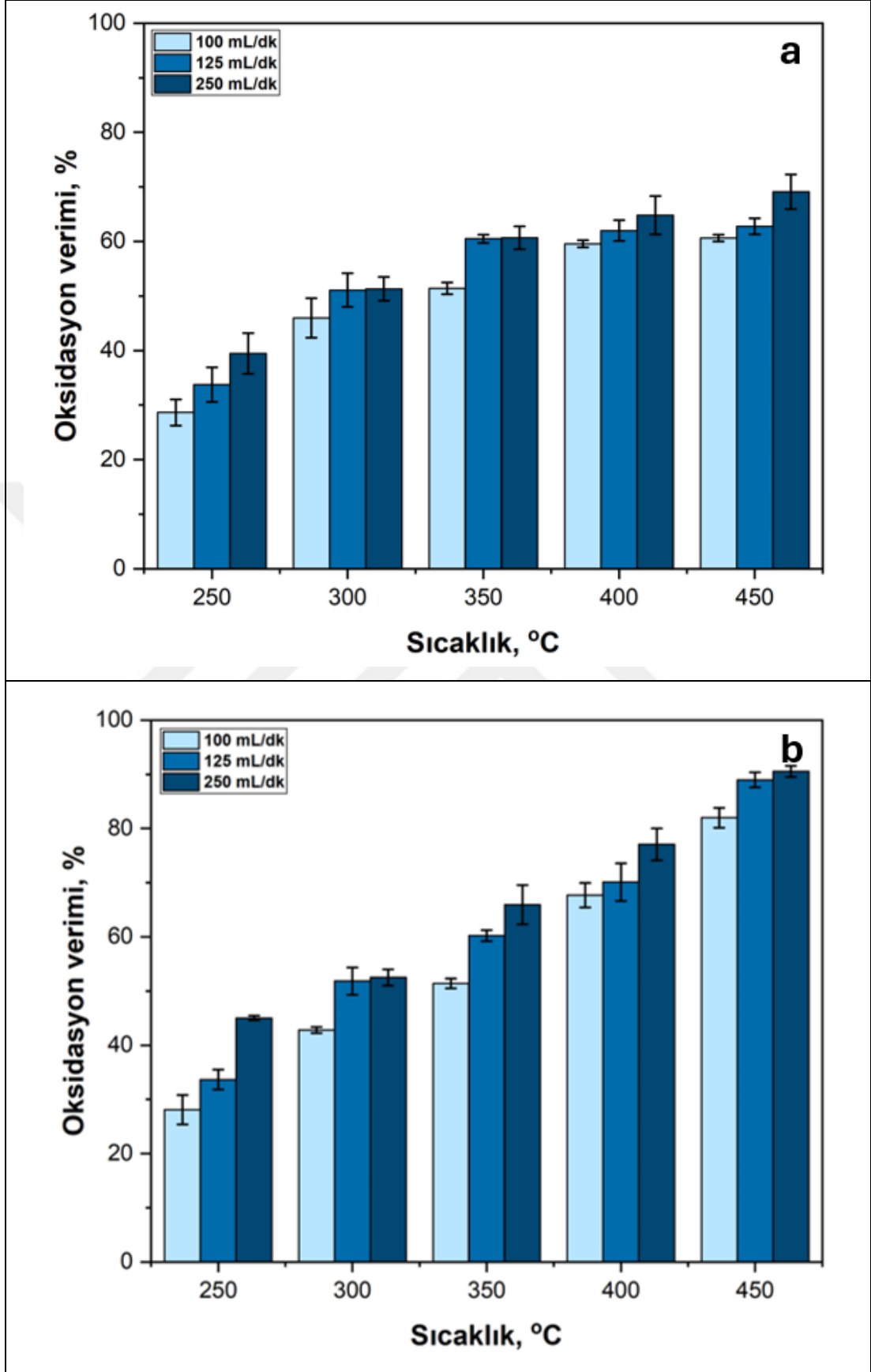
Ce-AC ile 250°C’de oksidasyon verimi hiçbir akış hızında %40’ı aşmamıştır. 350, 400 ve 450 °C’de yapılan deneylerin sonuçları sıcaklığın artmasıyla oksidasyon veriminin arttığını göstermiştir. En yüksek oksidasyon verimi 450 °C’de 250 mL/dk akış hızında

görülmüş ve %68'e ulaşmıştır. Ce-AC için 300 °C, 125 ve 250 mL/dk akış hızları için T₅₀ değerini, 350 °C ise 100 mL/dk akış hızları için T₅₀ değerini belirtmiştir. Ce-AC katalizörü ile bu akış hızlarında T₉₀ değerine ulaşmak mümkün olmamıştır. Akış hızı, her sıcaklık değerinde oksidasyon veriminde farklılıklara neden olmuştur. Akış hızı arttıkça temas süresinin azaldığı ancak oksidasyon veriminin arttığı gözlenmiştir.

Ce₄Mn-AC için; en düşük giderim verimi 250 °C'de 100 mL/dk akış hızında, en yüksek giderim verimi ise 450 °C'de 250 mL/dk akış hızında görülmüştür. 300 °C, Ce-AC'de olduğu gibi Ce₄Mn-AC'de de 125 ve 250 mL/dk akış hızları için T₅₀ sıcaklığını temsil etmektedir. 100 mL/dk akış hızı için T₅₀ değerinin 350 °C olduğu görülmektedir. T₉₀ sıcaklığı 125 ve 250 mL/dk akış hızlarında 450 °C olarak belirlendi. 100 mL/dk akış hızı için T₉₀ değeri belirlenememiştir. Ce₄Mn-AC için yapılan çalışmalar artan sıcaklık ve akış hızıyla birlikte istikrarlı bir artış göstermiştir. Akış hızının artmasıyla temas süresi azalsa da oksidasyon verimindeki artış yüksek O₂ kapasitesiyle açıklanmaktadır [192]. Düşük akış hızı ve düşük sıcaklıkla birlikte düşük verimlilik, oksidasyon için yeterli O₂'nin aktarılamadığını göstermiştir [193]. Mn ve Ce'nin eşmolar sinerjik etkisi reaksiyon için verimli bir ortam yaratmamıştır. 250 °C'de tüm akış hızlarında oksidasyon verimleri %20'nin altındadır. 450 °C'de en yüksek oksidasyon verimi 250 mL/dk için %38'e ulaşmıştır. Sıcaklık artışı oksidasyon veriminde iyi bir artışa neden olmazken, akış hızındaki artış önemli bir farklılık sağlamamıştır. Akış hızının artması diğer katalizörlerde oksidasyon verimini arttırırken bu katalizöre herhangi bir etkisinin olmamıştır. Ce oranı azaldıkça katalizörün O₂ kapasitesi azalır [193]. 350 ve 400 °C'de elde edilen 100 ve 125 mL/dk akış hızlarında gözlenen oksidasyon verimleri, akış hızının arttırılmasının bu sıcaklık aralığında olumsuz etki yaptığını göstermiştir. Amonyak sentezi için katalitik aktivite çalışmalarında benzer bir problemle karşılaşmıştır. Farklı sıcaklıklarda ve farklı akış hızlarında kolondaki basınç incelenerek yüksek basınçta gözenekli yapıda tutulan O₂'nin daha yavaş aktarıldığı belirlenmiştir. Kolondaki akış hızı değiştiğinde basıncın da değişmesi beklenmesine rağmen, aslında bu durumun gözenekli yapıya etkisi, hava akışının O₂'yi temizlediği bölgeye göre değişmektedir [194].

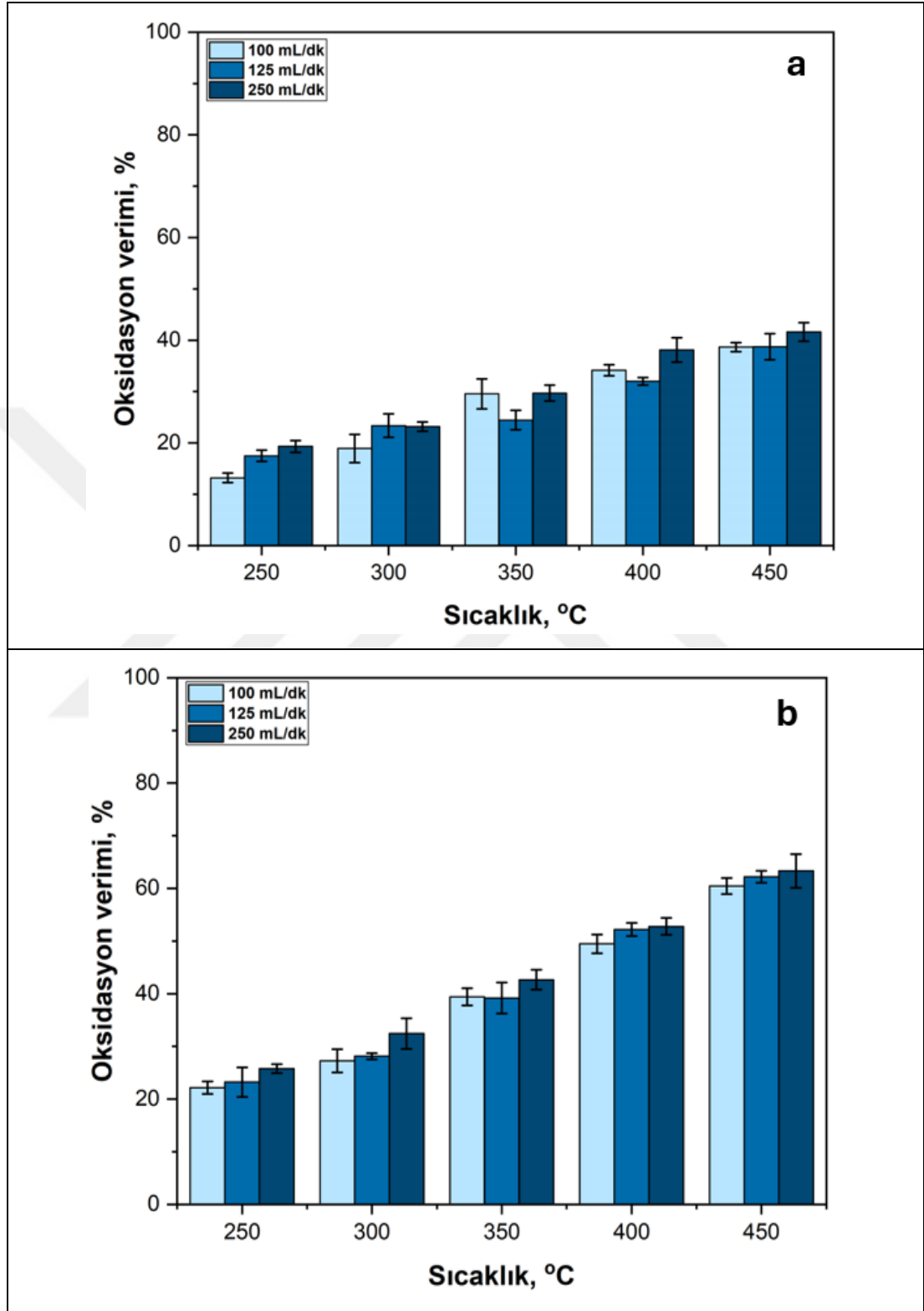
CeMn₄-AC verileri değerlendirildiğinde artan sıcaklıkla birlikte oksidasyon veriminde düzenli bir artış gözlenmiştir. Akış hızının arttırılması oksidasyon verimi üzerinde önemli bir etkiye neden olmamıştır. En düşük oksidasyon verimi 250 °C'de 100 mL/dk akış hızında görülürken, en yüksek oksidasyon verimi 450 °C'de 250 mL/dk akış

hızında görülmüştür. Tüm akış hızları için T_{50} sıcaklığı 400 °C'dir. CeMn-AC ve CeMn₄-AC'nin katalitik oksidasyon performansları, Ce miktarı azaldıkça sinerjik etkinin azaldığını göstermektedir. Düşük verim, katalizör performansında Ce'nin önemini göstermiştir. Katalizördeki Ce miktarındaki azalma; reaktöre gönderilen O₂ miktarındaki artışa rağmen O₂ kapasitesini azaltmış ve oksidasyon verimi etkilenmemiştir. Ce₄Mn-AC, CeMn-AC ve CeMn₄-AC ile yapılan çalışmalar, katalizörün Ce içeriğinin oksidasyon verimliliğini arttırdığını göstermiştir. Ancak Mn-AC ile yapılan çalışmalarda da yüksek sıcaklık ve akış hızında oksidasyon verimi %90'a ulaşmıştır. CeMn ile yapılan test sonuçları, destek malzemesi olarak kullanılan AC'nin katalizör yüzeyini arttırma etkisini göstermiştir ancak CeMn-AC ve CeMn sonuçları karşılaştırıldığında; bu etkinin çok belirgin olmadığı görülmüştür. CeMn-AC ve CeMn'ye benzer bir çalışma sonucunda; sinerjik etkinin daha etkili olduğu ve bu sinerjik etkinin sadece Mn-Ce arasında olmadığı, AC desteğinin de sinerjik etkiye katkıda bulunduğu belirlenmiştir. Bu durum, yüzey alanındaki artışın O₂ kapasitesi üzerindeki etkisine bağlanmıştır [195]. DMAC'in Ce-AC (a) ve Ce₄Mn-AC (b) ile 5 farklı sıcaklıkta ve 3 farklı akış hızında gerçekleştirilen katalitik oksidasyon testlerini Şekil 4.42'de verilmiştir.



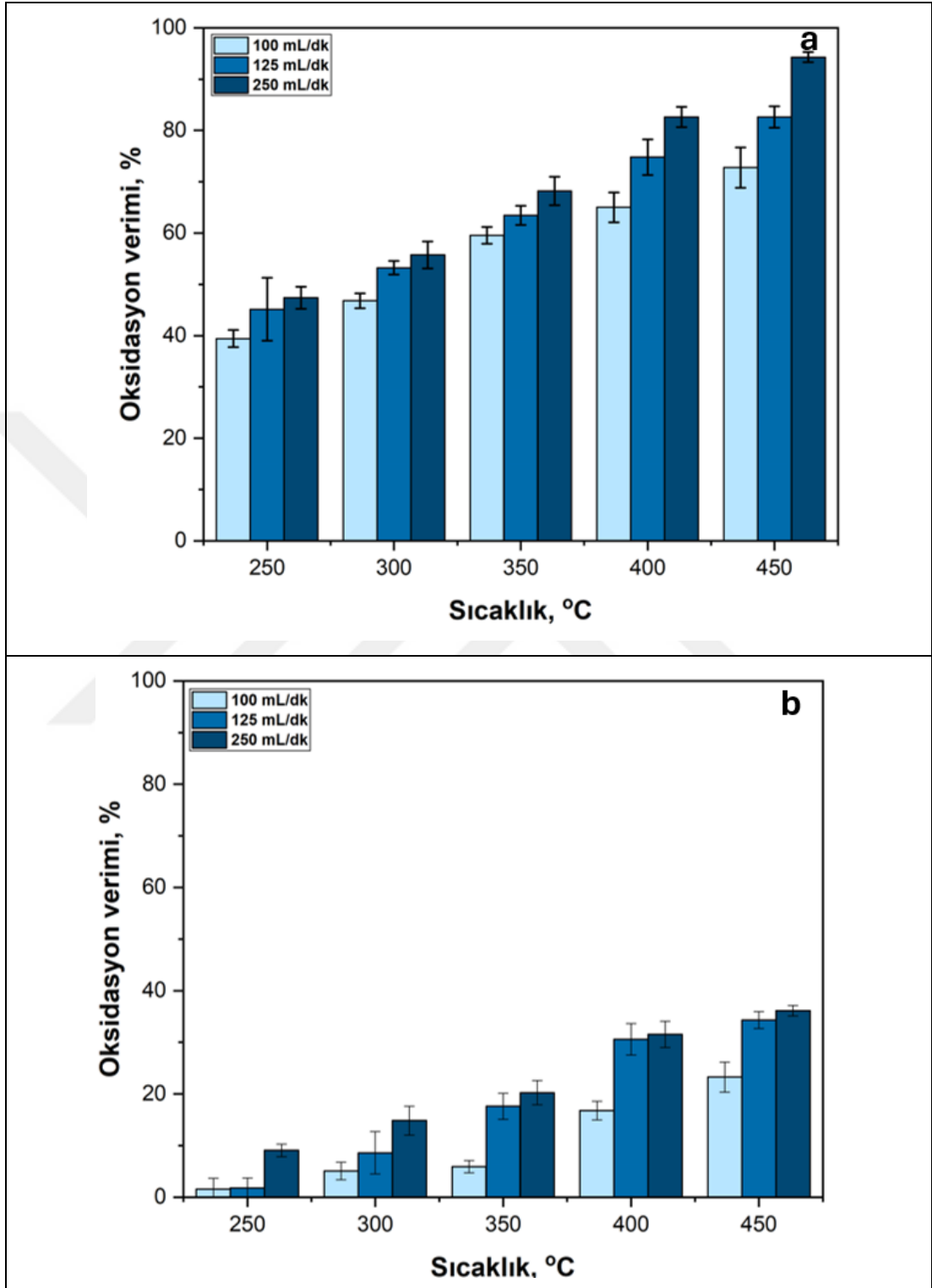
Şekil 4.42: a) Ce-AC ve b) Ce₄Mn-AC katalizörlerin 250-450 °C, 100, 125 ve 250 mL/dk akış hızında DMAC katalitik oksidasyon verimi.

DMAC'in CeMn-AC ve CeMn₄-AC ile 5 farklı sıcaklıkta ve 3 farklı akış hızında gerçekleştirilen katalitik oksidasyon testlerini Şekil 4.43'de verilmiştir.



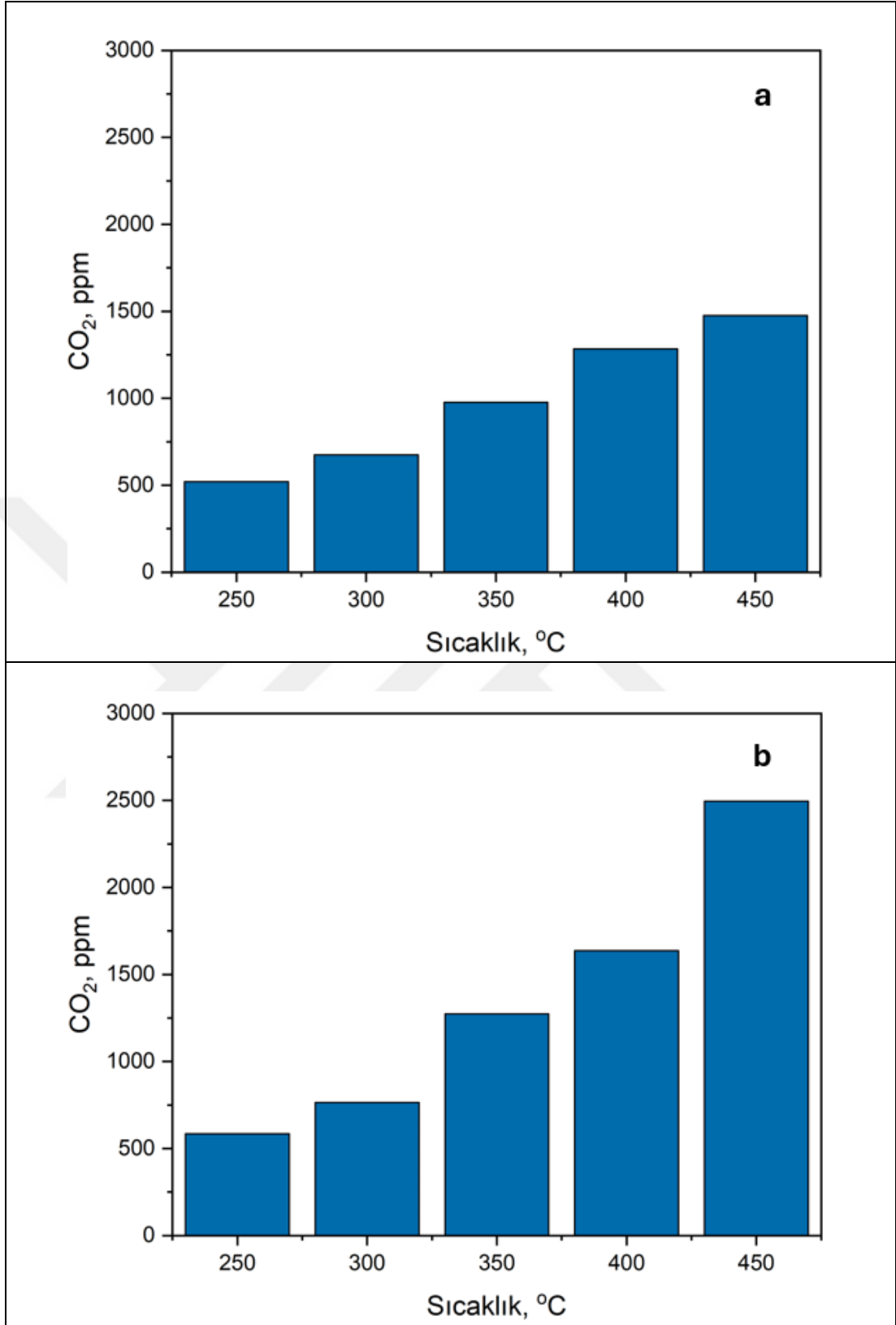
Şekil 4.43: a) CeMn-AC ve b) CeMn₄-AC katalizörlerin 250-450 °C, 100, 125 ve 250 mL/dk akış hızında DMAC katalitik oksidasyon verimi.

DMAC'in Mn-AC ve CeMn ile 5 farklı sıcaklıkta ve 3 farklı akış hızında gerçekleştirilen katalitik oksidasyon testlerini Şekil 4.44'de verilmiştir.



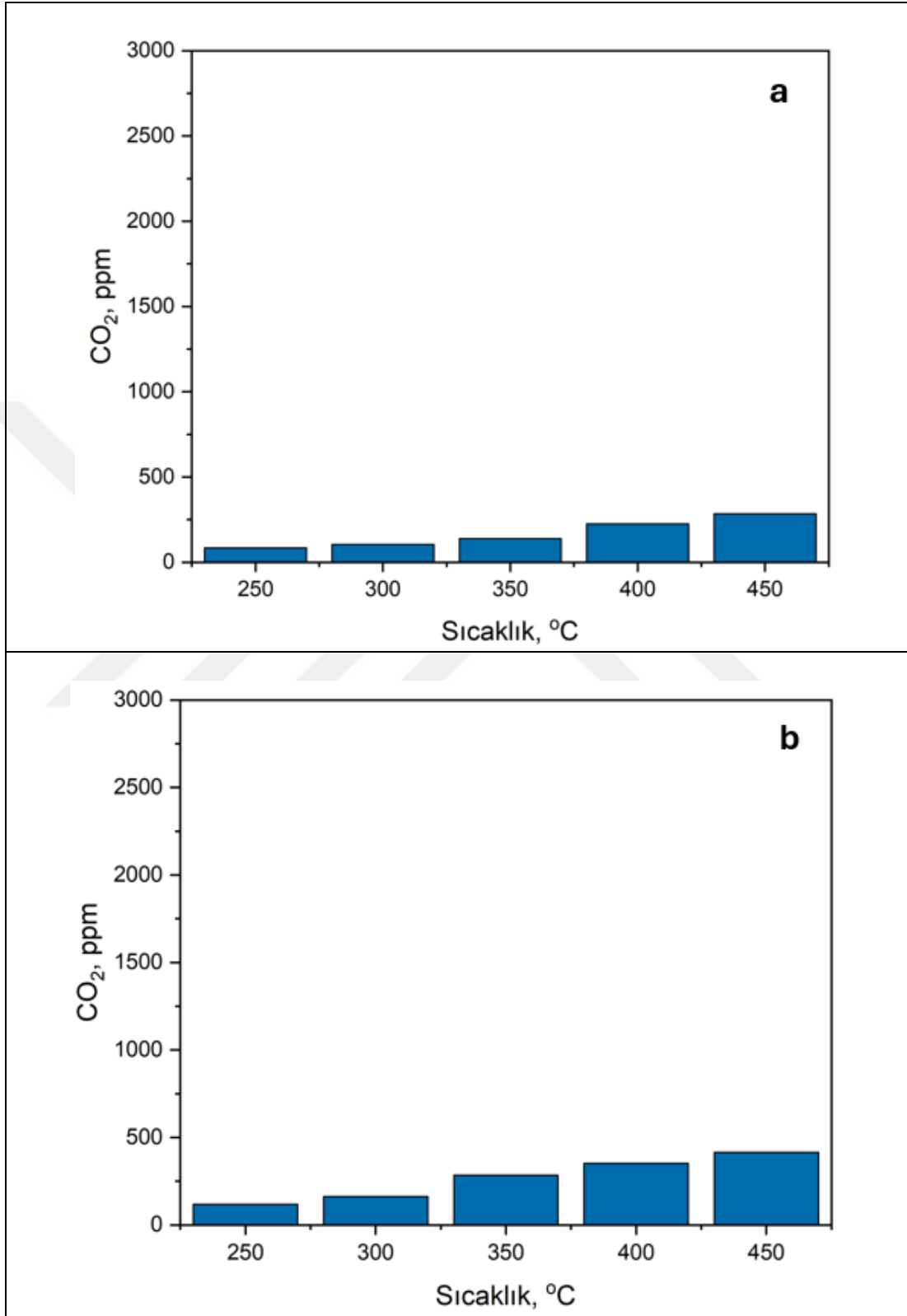
Şekil 4.44: a) Mn-AC ve b) CeMn katalizörlerin 250-450 °C, 100, 125 ve 250 mL/dk akış hızında DMAC katalitik oksidasyon verimi.

Ce-AC (a) ve Ce₄Mn-AC (b) ile 250 mL/dk akış hızında yapılan çalışmalar sonucunda ölçülen CO₂ konsantrasyonları Şekil 4.45'de görülmektedir. Söz konusu veriler yalnızca oksidasyon sonucunda elde edilen CO₂ konsantrasyonunu göstermektedir, oda koşullarında ölçülen CO₂ konsantrasyonlarını içermemektedir. Ce-AC, 250, 300, 350, 400 ve 450 °C'de ve 250 mL/dk akış hızında sırasıyla %39, %51, %61, %65 ve %69 oksidasyon verimliliği göstermiştir. Bu koşullarda elde edilen CO₂ konsantrasyonları ise sırasıyla 520, 675, 977, 1284 ve 1475 ppm'dir. Ce₄Mn-AC, 250 mL/dk akış hızında 250-450 °C sıcaklık aralığında sırasıyla %45, %53, %66, %77 ve %91 oksidasyon sağlamıştır. Elde edilen CO₂ konsantrasyonları ise sırasıyla 585, 764, 1274, 1637 ve 2495 ppm'dir. CeMn-AC'ye ait oksidasyon sonuçları 250-450 °C'de ve 250 mL/dk akış hızında sırasıyla %19, %23, %30, %38 ve %42 olarak, CO₂ konsantrasyonları ise 84, 105, 138, 226 ve 284 ppm olarak ölçülmüştür. CeMn₄-AC için 250 mL/dk'da 250-450 °C'de elde edilen CO₂ konsantrasyonları 118, 163, 284, 353 ve 415 ppm iken DMAC oksidasyon performansı %26, %33, %43, %53 ve %63'tür. Mn-AC söz konusu olduğunda 250 mL/dk akış hızında 250-450 °C'deki DMAC oksidasyon performans göstergeleri olan %48, %56, %68, %83 ve %94 verilerine karşılık 364, 455, 582, 1288 ve 2577 ppm CO₂ konsantrasyonları ölçülmüştür. Verimliliği en düşük katalizör olan CeMn 'de ise 250 mL/dk akış hızında 250-450 °C'de 22, 81, 110, 288 ve 352 ppm CO₂ konsantrasyonları sırasıyla %9, %15, %20, %32 ve %36 oksidasyon verimliliğine karşılık gelmektedir.



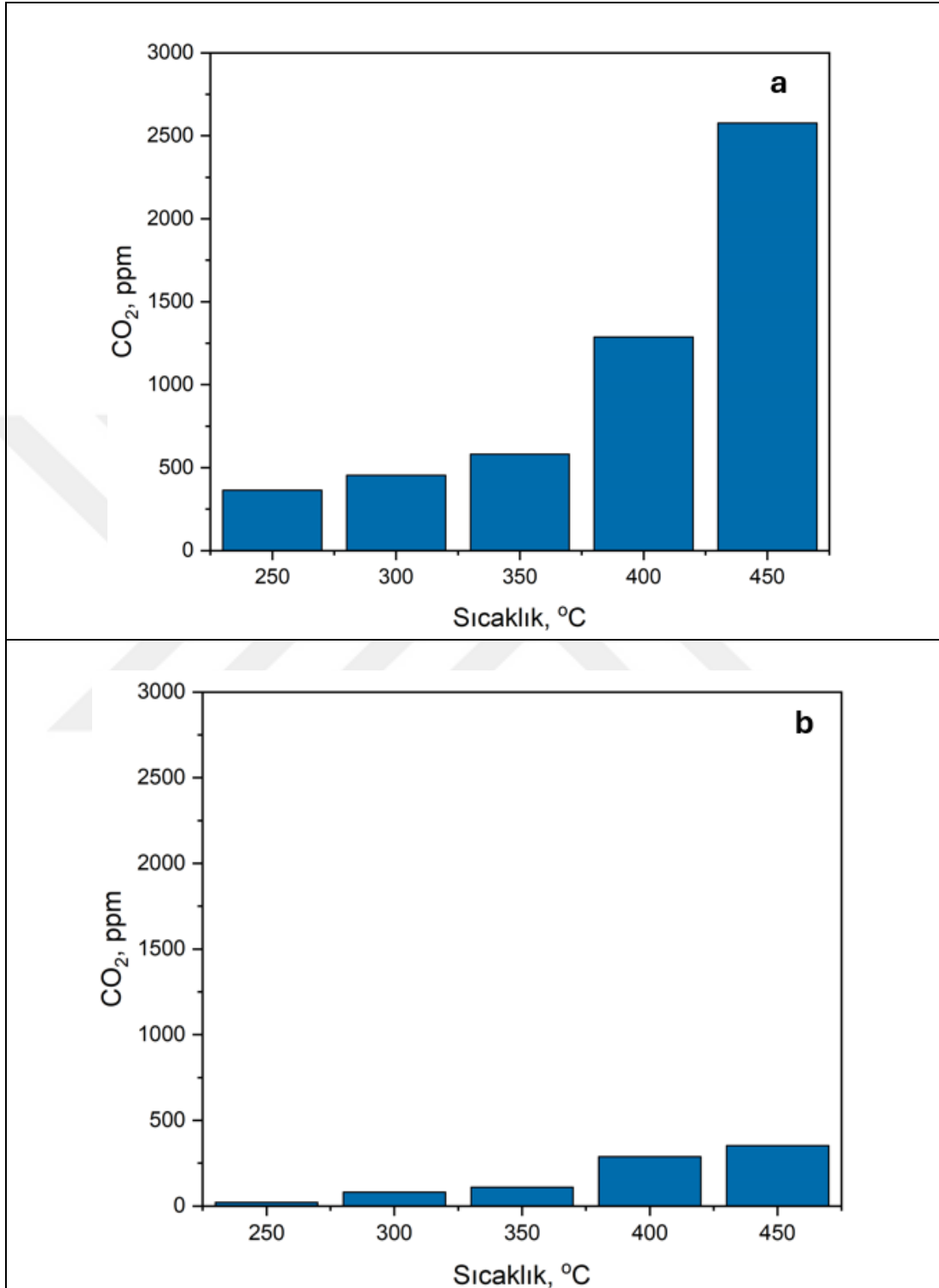
Şekil 4.45: a) Ce-AC ve b) Ce₄Mn-AC katalizörlerin 250-450 °C ve 250 mL/dk akış hızında DMAC oksidasyonu sonucu CO₂ konsantrasyonları.

CeMn-AC (a) ve CeMn₄-AC (b) ile 250 mL/dk akış hızında yapılan çalışmalar sonucunda ölçülen CO₂ konsantrasyonları Şekil 4.46'da görülmektedir.



Şekil 4.46: a) CeMn-AC ve b) CeMn₄-AC katalizörlerin 250-450 °C ve 250 mL/dk akış hızında DMAC oksidasyonu sonucu CO₂ konsantrasyonları.

Mn-AC (a) ve CeMn (b) ile 250 mL/dk akış hızında yapılan çalışmalar sonucunda ölçülen CO₂ konsantrasyonları Şekil 4.47'de görülmektedir.



Şekil 4.47: a) Mn-AC, b) CeMn katalizörlerin 250-450 °C ve 250 mL/dk akış hızında DMAC oksidasyonu sonucu CO₂ konsantrasyonları.

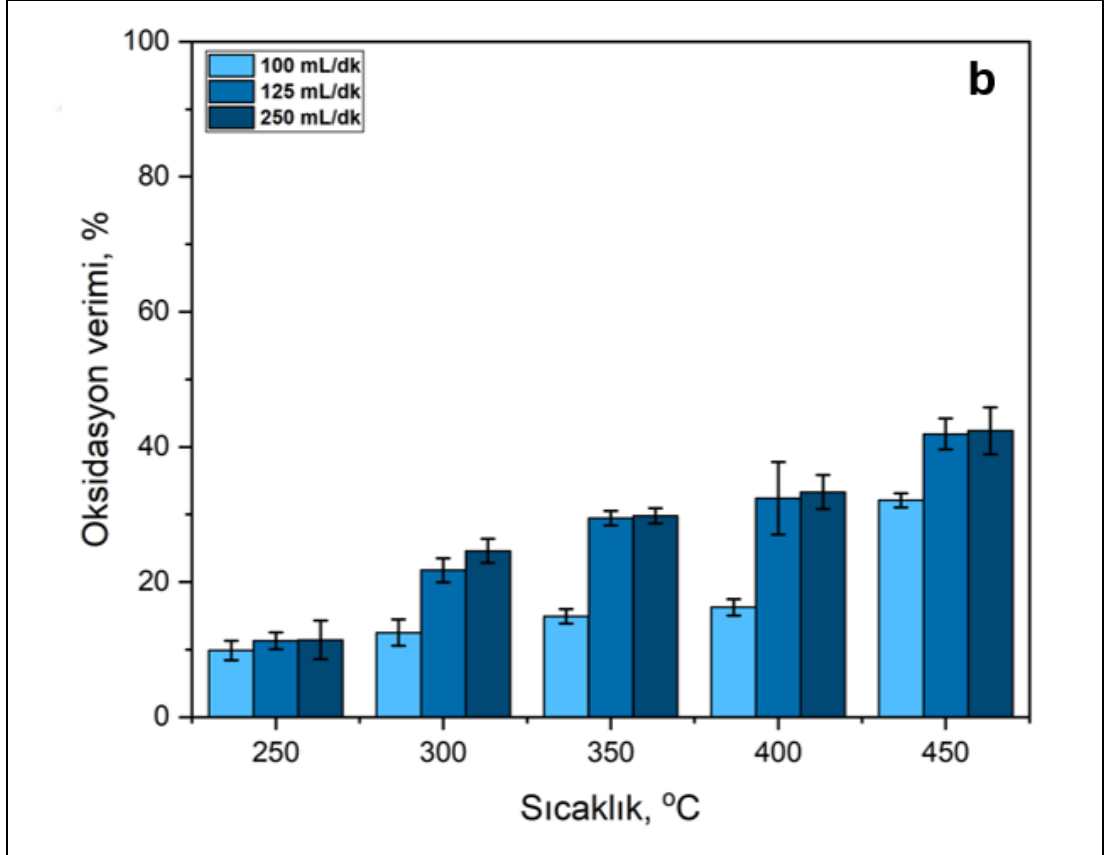
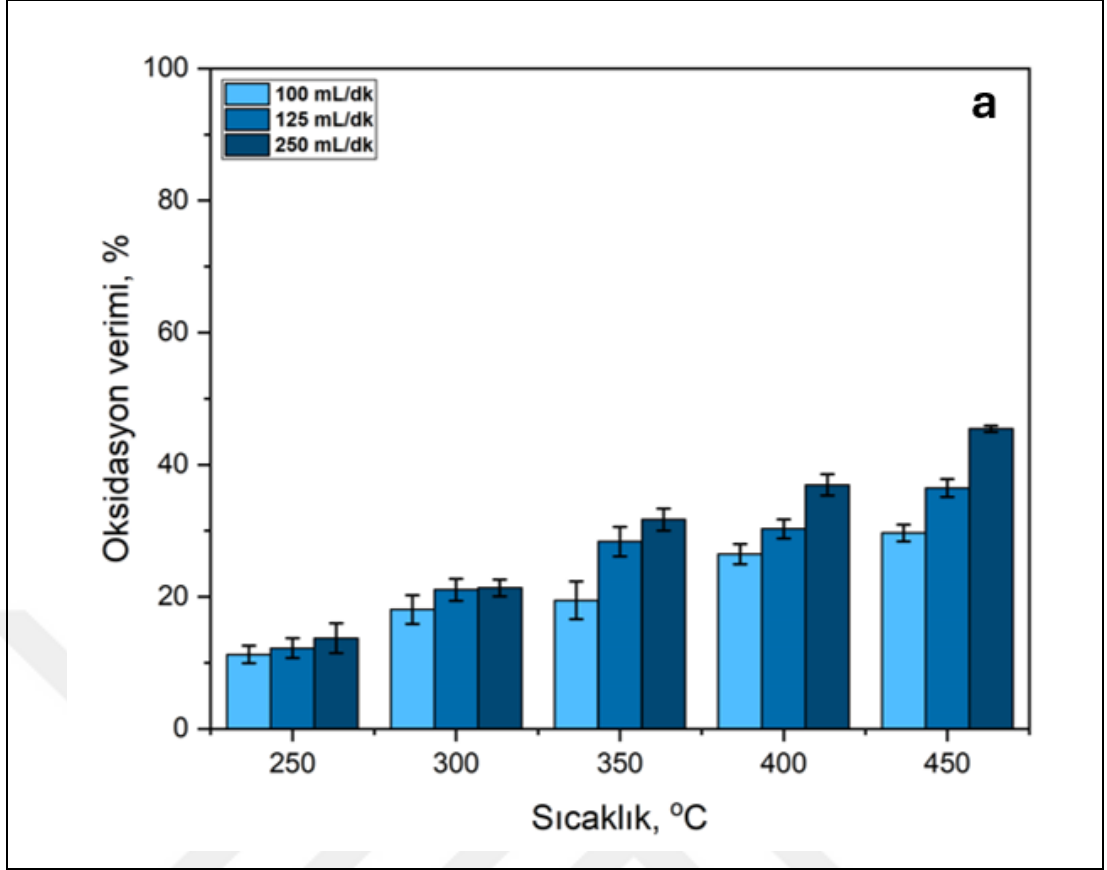
Yapılan çalışma ışığında, elde edilen DMAC oksidasyon performansları CO₂ konsantrasyonları ile birlikte değerlendirildiğinde; solvent miktarındaki azalma ile CO₂ konsantrasyonundaki artış profiline tutarlı olduğu görülmektedir. Bu durum tam oksidasyonun mevcudiyetini göstermektedir ancak kısmi oksidasyon ürünlerinin varlığına da işaret etmektedir.

4.3.2. Aktif Karbon Destekli CoMn Katalizör

Co-AC ile gerçekleştirilen katalitik oksidasyon sonuçları incelendiğinde; maksimum giderim veriminin 250 mL/dk akış hızında ve 450 °C’de elde edildiği görülmüştür. En düşük sıcaklık olan 250 °C’de oksidasyon verimi hiçbir akış hızında %20’ye ulaşamamıştır. 250 °C’de gerçekleştirilen reaksiyonlarda sırasıyla 100, 125 ve 250 mL/dk akış hızlarında elde edilen sonuçlar sırasıyla %11, %12 ve %14’tür. En yüksek sıcaklık olan 450 °C’de ise oksidasyon verimi sırasıyla %30, %36 ve %45 değerlerine ulaşmıştır. Ara sıcaklık değerlerinde tüm akış hızları için kademeli bir artış gözlenmiştir. Co₄Mn-AC ile yapılan çalışmalarda 250 °C’de yapılan çalışmalarda 100, 125 ve 250 mL/min akış hızlarında sırasıyla %10, %11 ve %11 oksidasyon verimleri gözlenmiştir. 450 °C’de bu değerler sırasıyla %32, %42 ve %42’ye ulaşmıştır. Bu katalizör için sıcaklık artışının yüksek akış hızlarında daha etkili olduğu görülmektedir. CoMn-AC ile gerçekleştirilen çalışmalarda 250 °C’de 100, 125 ve 250 mL/dk akış hızlarında sırasıyla %18, %23 ve %33 oksidasyon oranları görülmüştür. Oksidasyon veriminde sıcaklık artışıyla beraber gözlenen sürekli artış ile 450 °C’de sırasıyla %59, %77 ve %82 değerlerine ulaşılmıştır. CoMn₄-AC ile gerçekleştirilen çalışmada 250°C’de 100, 125 ve 250 mL/dk akış hızlarında sırasıyla %12, %21 ve %25 giderim verimleri elde edilmiştir. Sıcaklık artışı ile birlikte 250 mL/dk akış hızında oksidasyon veriminde diğer akış hızlarına göre daha ivmeli bir artış gözlenmiş ve sırasıyla %38, %52 ve %77 değerlerine ulaşmıştır. CoMn ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda diğer katalizörlere kıyaslandığında oldukça düşük oksidasyon sağlandığı görülmüştür. 250 °C’de elde edilen sonuçlar incelendiğinde 100, 125 ve 250 mL/dk akış hızlarında sırasıyla %0,4, %0,4 ve %2 giderim verimleri görülmüştür. 450°C’de ise oksidasyon verimi sırasıyla %14, %20, %22 ‘ye ulaşmıştır.

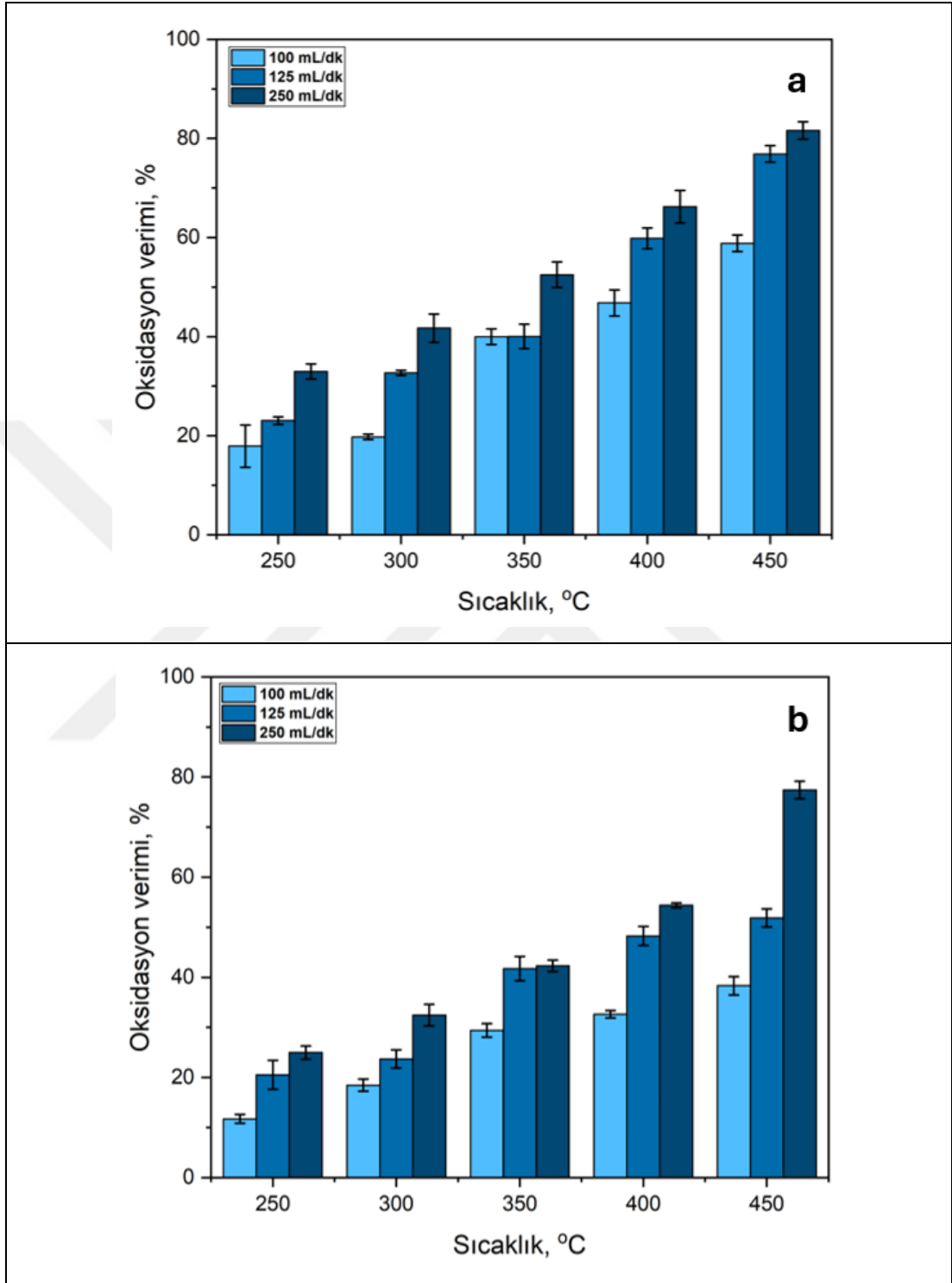
CoMn-AC ve CoMn; Co ve Mn oranı eş katalizörler olarak üretilmiştir. Bu katalizörler arasındaki tek fark destek maddesi kullanılıp kullanılmamasıdır. CoMn-AC aktif karbon destekli katalizördür ve bu durum yüzey alanında oldukça belirgin bir artışa

sebepe olmuştur. CoMn ise destek maddesi kullanılmadan üretilen katalizördür ve yüzey alanı oldukça düşüktür. Bu iki katalizörün oksidasyon verimleri arasındaki farklılık destek maddesi etkisi ile gelen yüzey alanındaki artıştır. En yüksek giderim performansının görüldüğü katalizörler CoMn-AC ve CoMn₄-AC'dir. Bu oranlardan görüldüğü üzere Mn oranındaki artış katalitik oksidasyon performansı üzerinde olumlu etkiye sahiptir. Mn-AC katalizör ile oksidasyon sonuçları incelendiğinde oldukça yüksek verim elde edildiği görülmektedir. Ancak CO₂ datalarıyla beraber değerlendirildiğinde Mn-AC katalizörde ölçülen CO₂ değerleri Co içeren katalizörden elde edilen değerlerden çok daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durumda tam oksidasyon ürünlerinin oluşmadığı sonucuna varılabilir. Ayrıca bu durum Co-Mn arasındaki sinerjik etkiye de işaret etmektedir. Mn-Co katalizörlerle gerçekleştirilen propan oksidasyonu çalışmasında benzer bir sonuçla karşılaşmıştır [196]. Bu durum Mn'in oksijen transfer yeteneğine işaret etmektedir. Miao ve ark. Co-Mn katalizörler ile gerçekleştirdikleri metan reforming prosesinde Co ve Mn arasındaki sinerjik etkiyi açıklamışlardır [197]. Bu çalışma tam oksidasyonun temelinde Co varlığı olduğunu ve Mn'in oksijen transferini hızlandırarak reaksiyonu desteklediğini ancak temel mekanizmanın Co tarafından oksijen tutulmasıyla başladığını göstermiştir. DMAC'in Co-AC (a) ve Co₄Mn-AC (b) ile 5 farklı sıcaklıkta ve 3 farklı akış hızında gerçekleştirilen katalitik oksidasyon testleri Şekil 4.48'de verilmiştir.



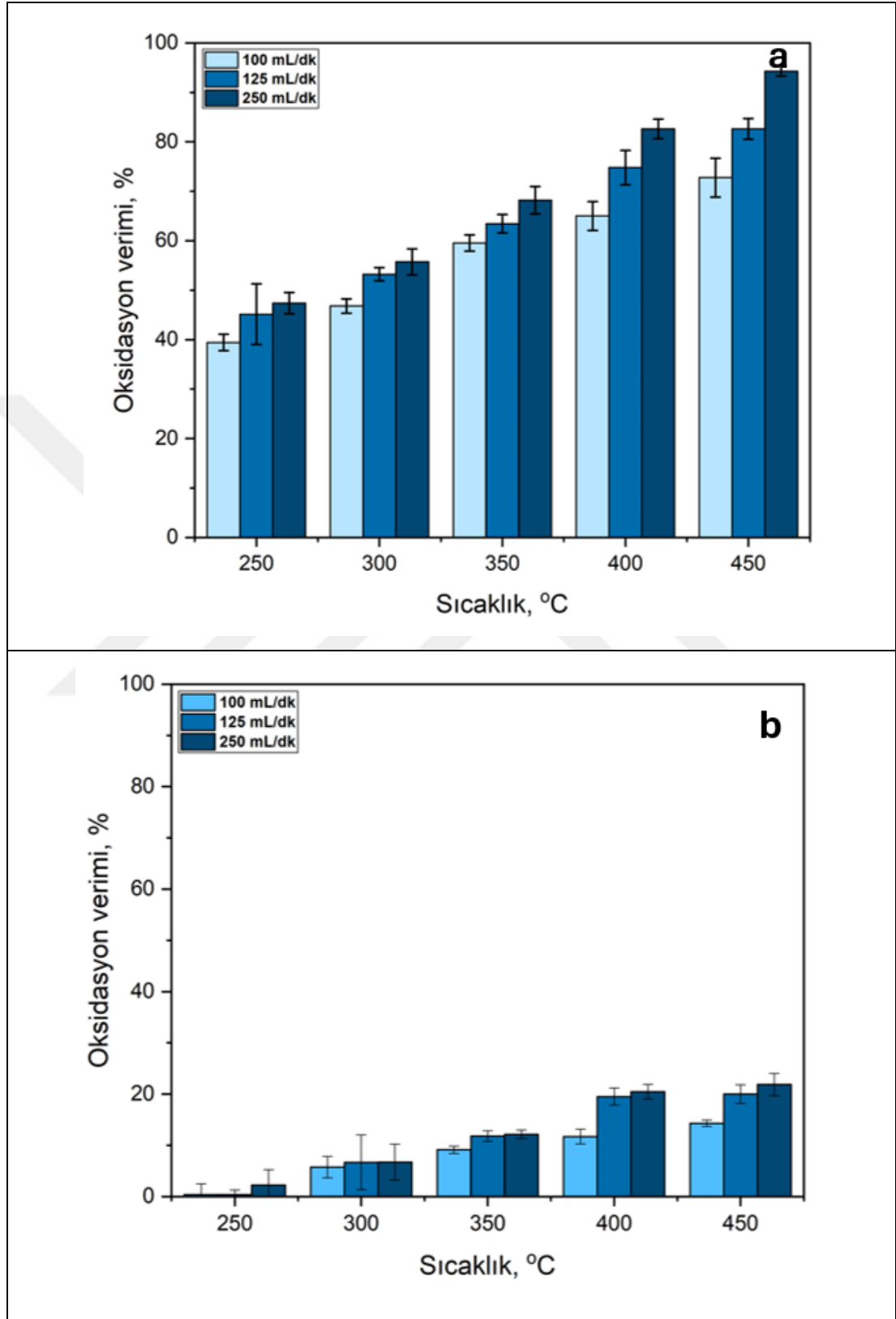
Şekil 4.48: a) Co-AC ve b) Co₄Mn-AC katalizörlerin 250-450 °C, 100, 125 ve 250 mL/dk akış hızında DMAC katalitik oksidasyon verimi.

DMAC'in CoMn-AC (a) ve CoMn₄-AC (b) ile 5 farklı sıcaklıkta ve 3 farklı akış hızında gerçekleştirilen katalitik oksidasyon testlerini Şekil 4.49'da verilmiştir.



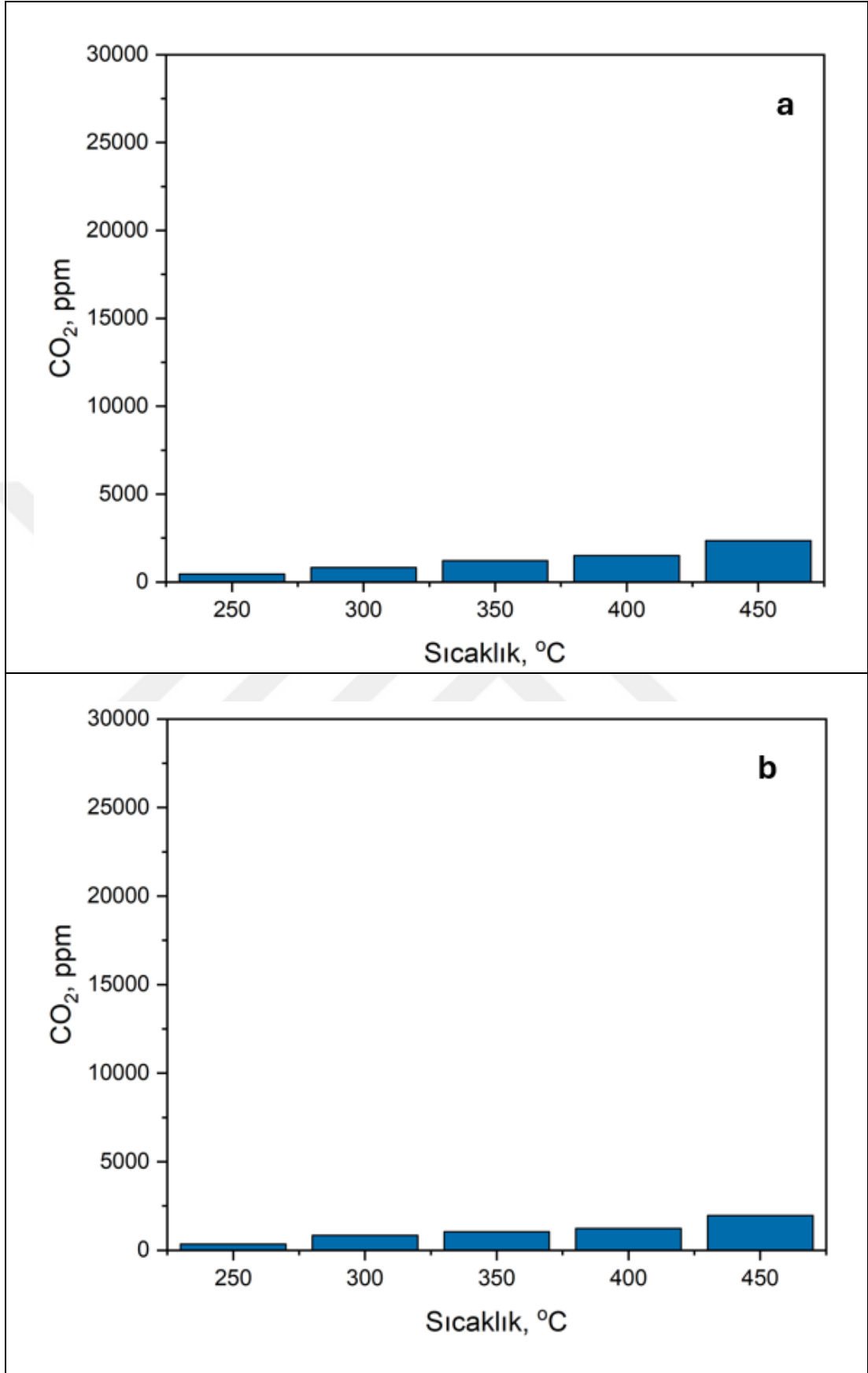
Şekil 4.49: a) CoMn-AC ve b) CoMn₄-AC katalizörlerin 250-450 °C, 100, 125 ve 250 mL/dk akış hızında DMAC katalitik oksidasyon verimi.

DMAC'ın Mn-AC (a) ve CeMn (b) ile 5 farklı sıcaklıkta ve 3 farklı akış hızında gerçekleştirilen katalitik oksidasyon testlerini Şekil 4.50'de verilmiştir.



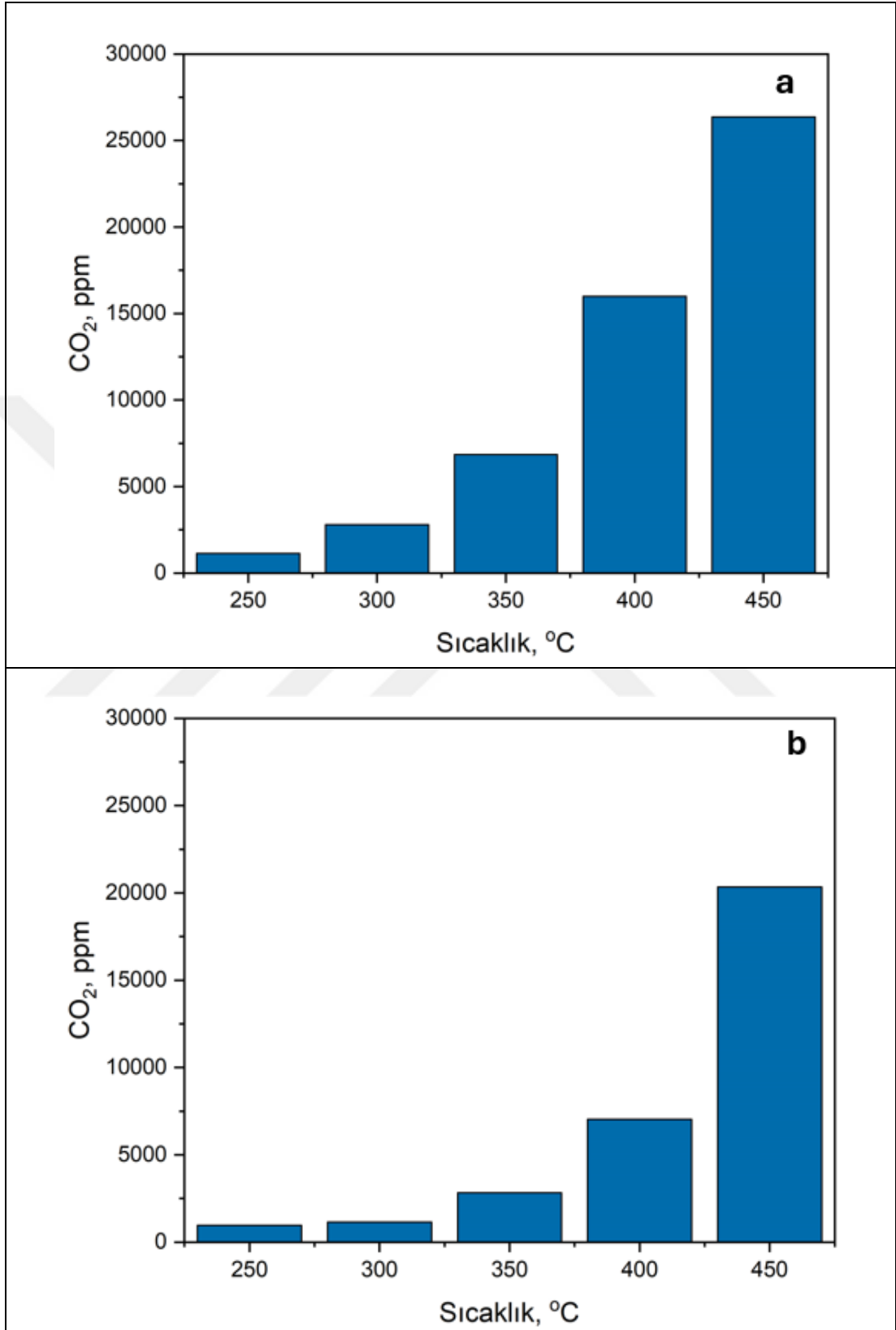
Şekil 4.50. a) Mn-AC ve b) CoMn katalizörlerin 250-450 °C, 100, 125 ve 250 mL/dk akış hızında DMAC katalitik oksidasyon verimi.

Co-AC (a) ve Co₄Mn-AC (b) katalizörlerle 250 mL/dk akış hızında yapılan çalışmalar sonucunda ölçülen CO₂ konsantrasyonları Şekil 4.51'de görülmektedir. Söz konusu veriler yalnızca oksidasyon sonucunda elde edilen CO₂ konsantrasyonunu göstermektedir, oda koşullarında ölçülen CO₂ konsantrasyonlarını içermemektedir. Co-AC, 250, 300, 350, 400 ve 450 °C'de ve 250 mL/dk akış hızında sırasıyla %13, %21, %32, %37 ve %45 oksidasyon verimliliği göstermiştir. Bu koşullarda elde edilen CO₂ konsantrasyonları ise sırasıyla 459, 827, 1224, 1509 ve 2349 ppm'dir. Co₄Mn-AC, 250 mL/dk akış hızında 250-450 °C sıcaklık aralığında sırasıyla %11, %25, %30, %33 ve %42 oksidasyon sağlamıştır. Elde edilen CO₂ konsantrasyonları ise sırasıyla 347, 851, 1047, 1240 ve 1969 ppm'dir. CoMn-AC'ye ait oksidasyon sonuçları 250-450 °C'de ve 250 mL/dk akış hızında sırasıyla %33, %42, %52, %66 ve %81 olarak, CO₂ konsantrasyonları ise 1135, 2788, 6848, 15994 ve 26361 ppm olarak ölçülmüştür. CoMn₄-AC için 250 mL/dk'da 250-450 °C'de elde edilen CO₂ konsantrasyonları 956, 1157, 2836, 7042 ve 20342 ppm iken DMAC oksidasyon performansı %25, %32, %42, %54 ve %77'dir. Mn-AC söz konusu olduğunda 250 mL/dk akış hızında 250-450 °C'deki DMAC oksidasyon performans göstergeleri olan %47, %56, %68, %83 ve %94 verilerine karşılık 364, 455, 582, 1288 ve 2577 ppm CO₂ konsantrasyonları ölçülmüştür. Verimliliği en düşük katalizör olan CoMn 'de ise 250 mL/dk akış hızında 250-450 °C'de 4, 85, 107, 246 ve 252 ppm CO₂ konsantrasyonları sırasıyla %2, %7, %12, %20 ve %22 oksidasyon verimliliğine karşılık gelmektedir.



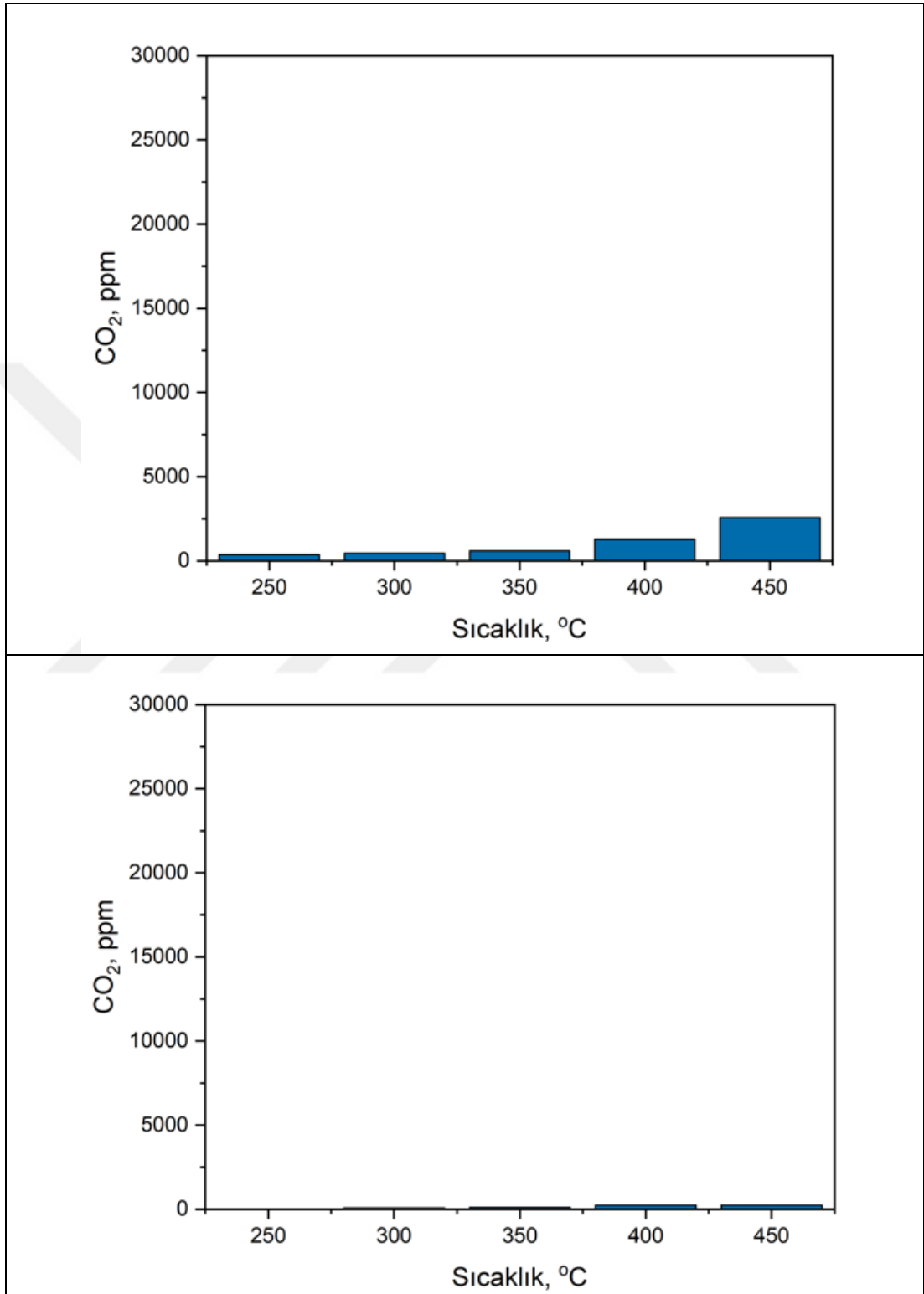
Şekil 4.51: a) Co-AC ve b) Co₄Mn-AC katalizörlerin 250-450 °C ve 250 mL/dk akış hızında DMAC oksidasyonu sonucu CO₂ konsantrasyonları.

CoMn-AC (a) ve CoMn₄-AC (b) katalizörlerle 250 mL/dk akış hızında yapılan çalışmalar sonucunda ölçülen CO₂ konsantrasyonları Şekil 4.52’de görülmektedir.



Şekil 4.52: a) CoMn-AC ve b) CoMn₄-AC katalizörlerin 250-450 °C ve 250 mL/dk akış hızında DMAC oksidasyonu sonucu CO₂ konsantrasyonları.

Mn-AC (a) ve CoMn (b) katalizörlerle 250 mL/dk akış hızında yapılan çalışmalar sonucunda ölçülen CO₂ konsantrasyonları Şekil 4.53'de görülmektedir.

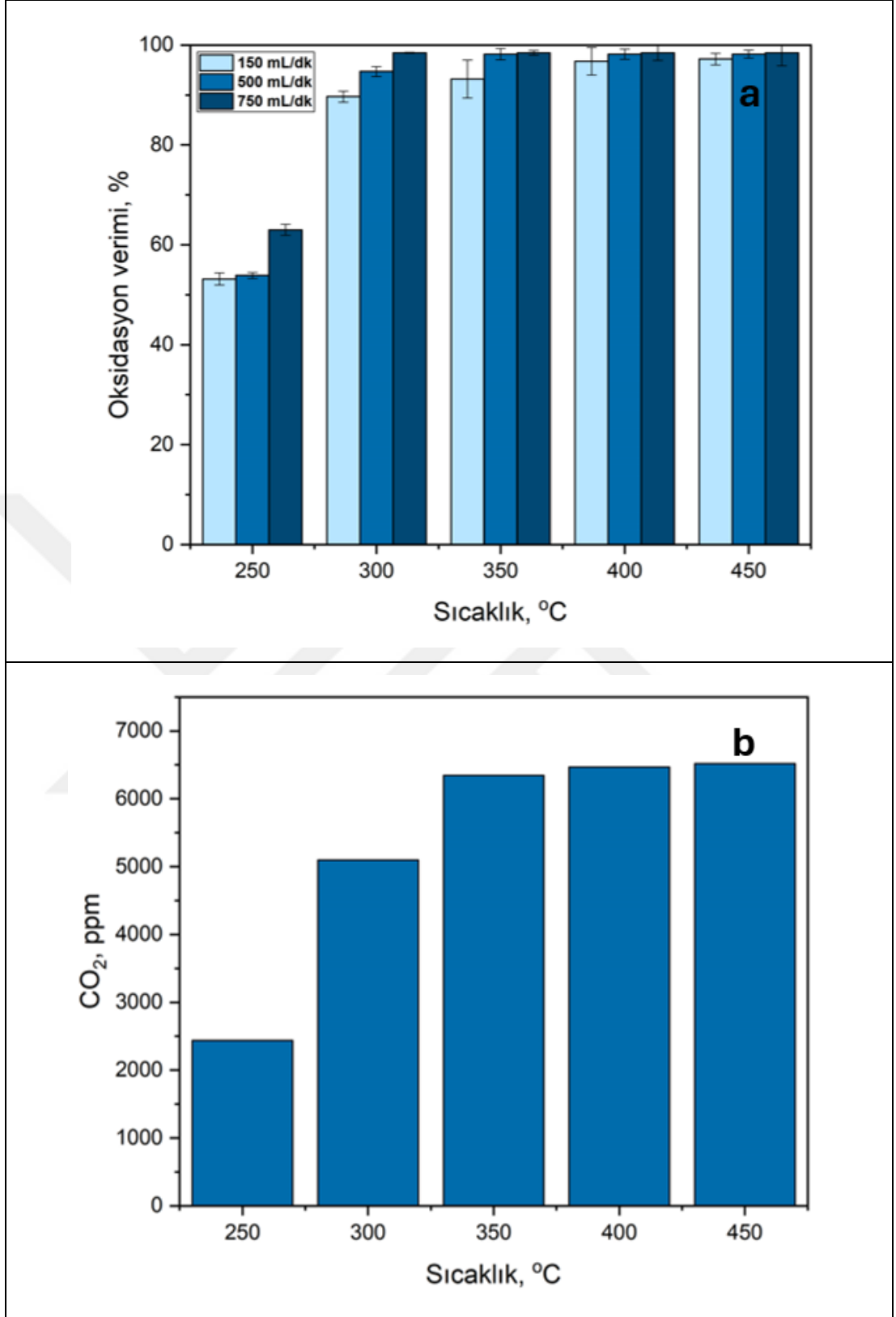


Şekil 4.53: a) Mn-AC ve b) CoMn katalizörlerin 250-450 °C ve 250 mL/dk akış hızında DMAC oksidasyonu sonucu CO₂ konsantrasyonları.

Yapılan çalışma ışığında, elde edilen DMAC oksidasyon performansları CO₂ konsantrasyonları ile birlikte değerlendirildiğinde; solvent miktarındaki azalma ile CO₂ konsantrasyonundaki artışın eş zamanlı olarak meydana geldiğini göstermektedir. Bu durum Co_xMn_x-AC katalizörleri için de tam oksidasyonun varlığına işaret etmektedir. Ancak solvent konsantrasyonu ile CO₂ çıkış konsantrasyonlarının birbirine eşit olmaması, bu katalizör türünde de CO başta olmak üzere kısmi oksidasyon ürünlerinin de var olduğuna işaret eder.

4.3.3. CuFe-LDH Destekli Ce Katalizör

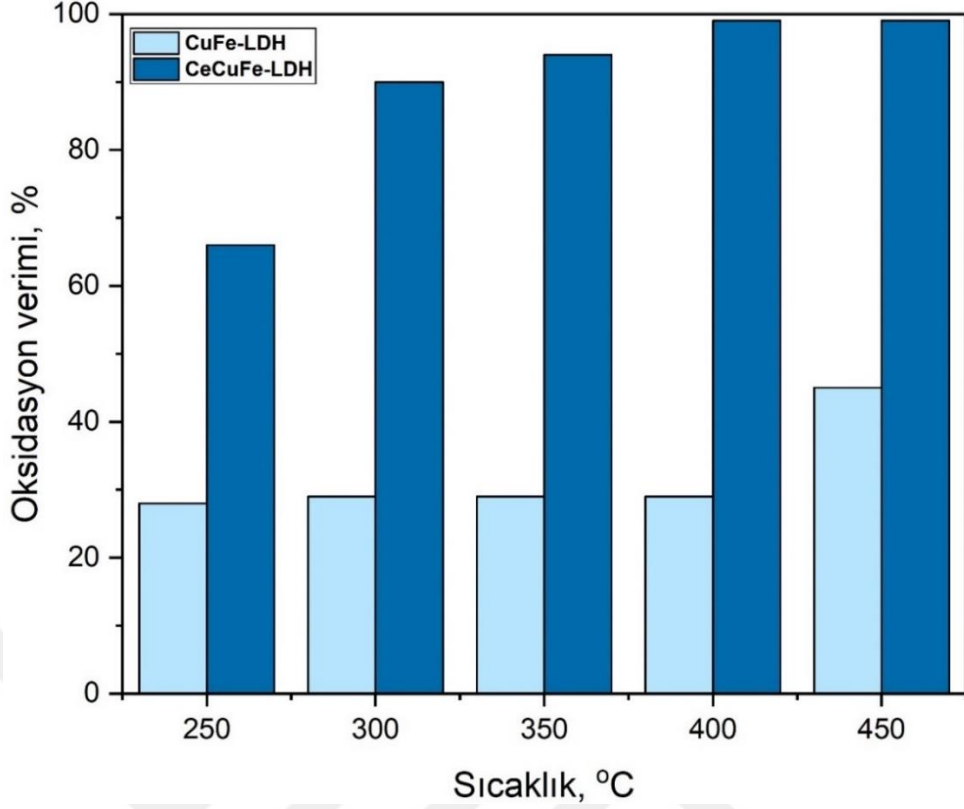
CuFe-LDH destekli Ce katalizörün 250-450 °C sıcaklıkları arasında 150 mL/dk, 500 mL/dk ve 750 mL/dk akış hızlarında elde edilen DMAC oksidasyon verimi Şekil 4.54'de verilmiştir. Akış hızı, tüm test sıcaklıklarında DMAC'ın oksidasyonu üzerinde sınırlı bir etki göstermiştir. Reaksiyon sıcaklığı 250 °C'den 300 °C'ye çıkarıldığında katalitik oksidasyon performansında keskin bir artış görülmüştür ve bunu 450 °C'ye kadar stabil bir davranış takip etmiştir. İşlemin 400–450 °C'de uygulanması, akış hızından bağımsız olarak yaklaşık %99'lük DMAC verimliliği sağlamıştır. 250 °C'de oksidasyon verimliliğinde gözlenen dalgalanma çeşitli faktörlere bağlanabilir. Olası bir açıklama, reaksiyon kinetiği ve kütle transfer sınırlamalarının karşılıklı etkisi olabilir [198]. Reaksiyon sırasında kolon içindeki CO₂ üretimindeki artış, katalizör yüzeyinde artan CO₂ adsorpsiyonu nedeniyle potansiyel olarak O₂ blokajıyla sonuçlanabilir [199]. Dalgalanmalar katalizör yüzeyindeki aktif bölgelerin tıkanması nedeniyle oksidasyon blokajı da rapor edilmiştir. Bu olay, kütle aktarımını kısıtlayan akış hızlarında ve 150 °C'yi aşan sıcaklıklarda önemli miktarda CO₂ oluşumu olduğunda meydana gelir [200]. 500 mL/dk akış hızında, katalizör yüzeyinde artan DMAC aktarım hızı, daha yüksek ürün konsantrasyonlarına yol açarak rekabetçi adsorpsiyona veya kısmi yüzey kaplamasına neden olur ve sonuç olarak katalitik verimliliği azaltır. Bununla birlikte, 750 mL/dk'da iyileştirilmiş kütle aktarımı, reaktanların aktif bölgelere erişimini kolaylaştırabilir ve bu da katalitik aktivitenin artmasını sağlar.



Şekil 4.54: a) CeCuFe-LDH için 250-450 °C, 150 mL/dk, 500 mL/dk ve 750 mL/dk akış hızında DMAC oksidasyon verimi b) CeCuFe-LDH için 250-450 °C 750 mL/dk akış hızında çıkış gaz karışımında CO₂ konsantrasyonu.

Önceki katalitik oksidasyon çalışmaları, kütle transferindeki sınırlamaların katalitik verimliliği etkilediğini göstermiştir [198]. Yüksek akış hızlarında dış difüzyonun ihmal edilebilir düzeyde olduğu bulunmuştur [201]. Öte yandan akış hızının artırılması, katalizöre ulaşan oksijen miktarını da artırır [193]. Oksijen de solvent ile oksijenin tutulduğu katalizör yüzeyi arasındaki temas anında oksidasyonu sağlar. DMAC, ksilene göre daha az karbon içeren bir yapıya sahiptir ve tam oksidasyon için gereken oksijen miktarı daha azdır. Her ne kadar 150 mL/dk akış hızında verilen oksijen miktarı DMAC oksidasyonu için yetersiz olsa da akış hızının artmasıyla birlikte verilen oksijen miktarı da artırılarak daha yüksek oksidasyon verimi elde edilmiştir. CeCuFe-LDH ile DMAC katalitik oksidasyonu için optimum akış hızı olarak tespit edilen 750 mL/dk akış hızında sıcaklığa göre CO₂ konsantrasyonları Şekil 4.54(b)'de verilmiştir. Bu akış hızında oksidasyon verimi 250 ve 300 °C'de sırasıyla sırasıyla %63 ve %98 olarak ölçülmüştür. Daha yüksek sıcaklıklarda oksidasyon veriminde artış gözlenmemiştir. Ölçülen CO₂ konsantrasyonları ise 250-450 °C'de sırasıyla 2437, 5098, 6347, 6468 ve 6521 ppm'dir. Oksidasyon verimi değişmezken CO₂ konsantrasyonundaki artış, artan sıcaklıkla beraber oksidasyon mekanizmasının değiştiğini ve oluşan ara ürünlerin çok az bir miktarının CO₂'ye dönüştüğünü göstermektedir.

DMAC oksidasyonunda Ce etkisini gözlemek için gerçekleştirilen çalışmada optimum akış hızı olarak tespit edilen 750 mL/dk akış hızında gerçekleştirilen oksidasyon çalışması ile elde edilen veriler Şekil 4.55'de verilmiştir. Bu koşullarda CuFe-LDH 250-450 °C'de sırasıyla, %28, %29, %29, %29 ve %45 oksidasyon verimi gözlenmiştir. CeCuFe-LDH söz konusu olduğunda bu koşullarda ölçülen değerler sırasıyla %66, %90, %94, %99 ve %99 olarak ölçülmüştür. Elde edilen bu değerler Ce'un katalitik aktivite üzerinde belirgin bir etkisi olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.55: CuFe-LDH ve CeCuFe-LDH için 750 mL/dk akış hızı ve 250-450 °C'de DMAC oksidasyon performansları.

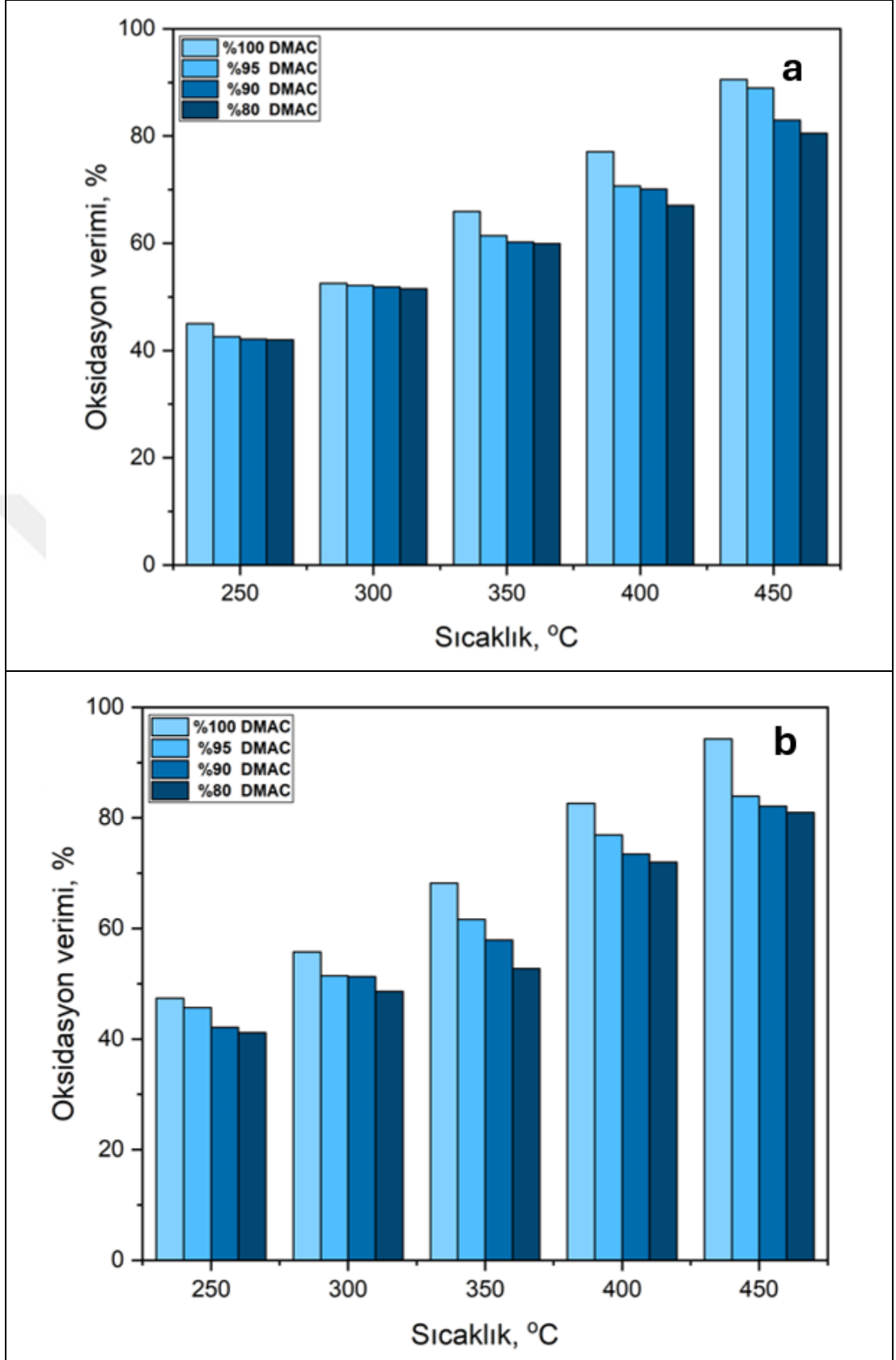
4.4. Katalizörlerin Neme Karşı Direnci

4.4.1. Aktif Karbon Destekli CeMn Katalizör

Nemin farklı sıcaklıklarda DMAC' in katalitik oksidasyonu üzerinde sınırlı bir etkisi vardır. Örneğin Ce₄Mn-AC, 250 °C'de %100 DMAC, %95, %90 ve %80 DMAC sulu çözeltilerinde sırasıyla %45, %43, %42 ve %42 oksidasyon verimliliğine ulaşmıştır. Su içeriğine bakılmaksızın, Ce₄Mn-AC için sıcaklık 300 °C'nin üzerinde olduğunda oksidasyon verimliliği %50'ye ulaşmıştır ve 450 °C'de %100, %95, %90 ve %80 DMAC çözeltileri için sırasıyla %91, %89, %83, ve %81'e ulaşmıştır. Mn-AC için 250 °C'de %100 DMAC, %95, %90 ve %80 DMAC sulu çözeltilerinde sırasıyla %47, %45, %42 ve %41 oksidasyon verimliliği elde edilmiştir. 450 °C'de %100, %95, %90 ve %80 DMAC çözeltileri için sırasıyla %95, %84, %82, ve %81'e ulaşmıştır. Ancak genel oksidasyon profiline bakıldığında Mn-AC ile yapılan çalışmada oksidasyon sıcaklığının artmasıyla nem oranının etkisinin daha belirgin olmaya başladığı görülmüştür. İki katalizör arasındaki nem direncindeki fark

Ce'nin etkisini göstermiştir. Nemli ortamlarda yapılan çalışmalarda su buharı, katalizörün aktif bölgeleri ile rekabete girerek burada birikerek katalizörün deaktivasyonuna yol açmaktadır [9], [202]. Daha önce yapılan bir çalışmada Co_xNiAlO 'nun benzen oksidasyon verimliliği nemli ortamda 240 °C'de %97,2'den %88,8'e düşerken, 260 °C'de herhangi bir olumsuz etki gözlenmemiştir [203]. İnhibisyonun zayıflaması, daha yüksek sıcaklıklarda suyun katalizör yüzeyine oksijenden daha düşük adsorpsiyon kapasitesine atfedilen su buharından kaynaklanır [204]. Katalizörün aktif bölgelerinin su tarafından işgal edilmesi, su buharının uzaklaştırılmasıyla yeniden kazanılabilen, tersine çevrilebilir bir işlemdir [205].

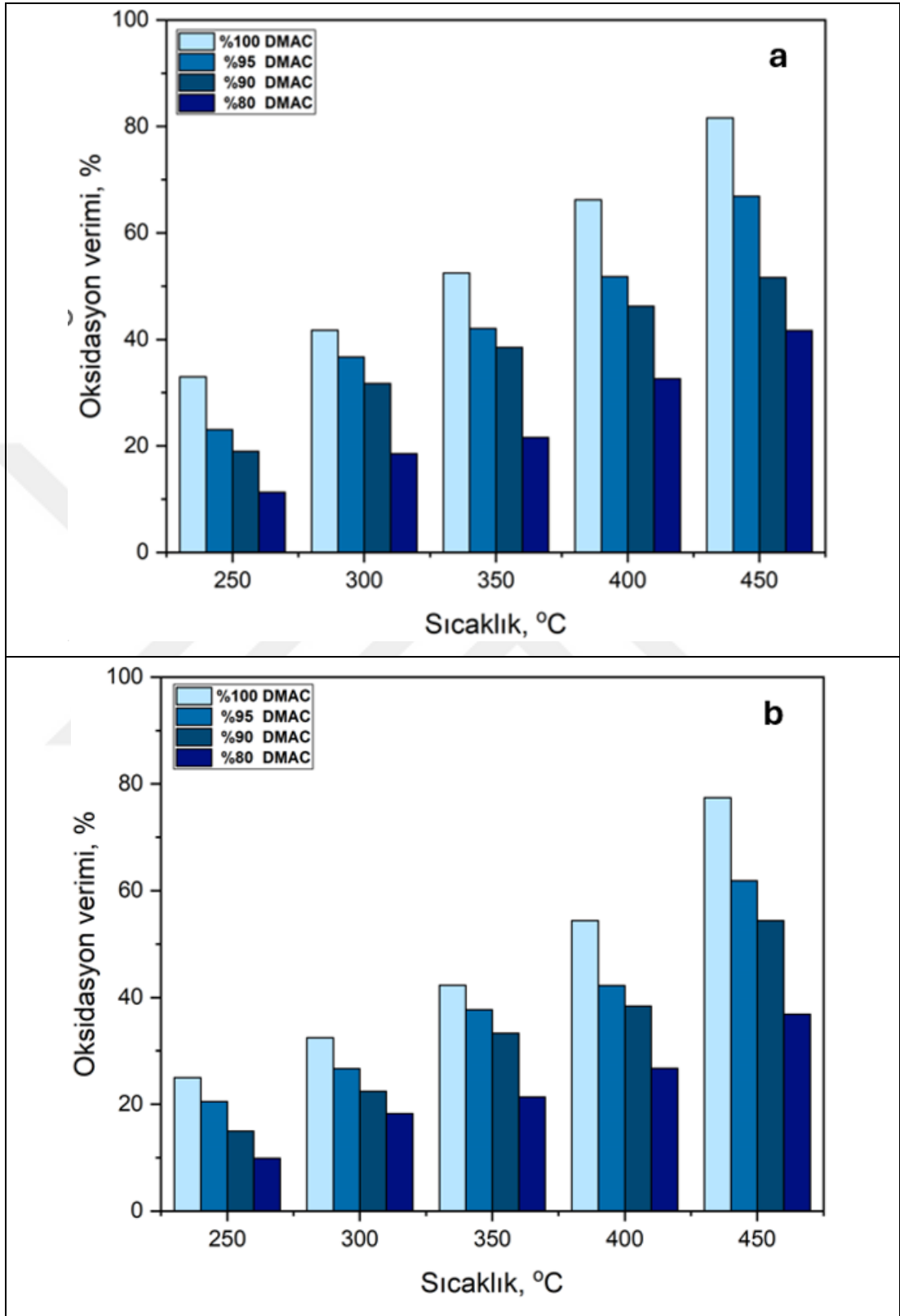
En yüksek oksidasyon verimi gösteren Ce_xMn_x-AC katalizör olan Ce_4Mn-AC ve $Mn-AC$ ile gerçekleştirilen nem direnci çalışmaları Şekil 4.56'da verilmiştir.



Şekil 4.56: a) Ce₄Mn-AC, b) Mn-AC için 250-450 °C, 250 mL/dk akış hızında %100, %95, %90 ve %80 DMAC sulu çözeltilerinin katalitik oksidasyon verimi.

4.4.2. Aktif Karbon Destekli CoMn Katalizör

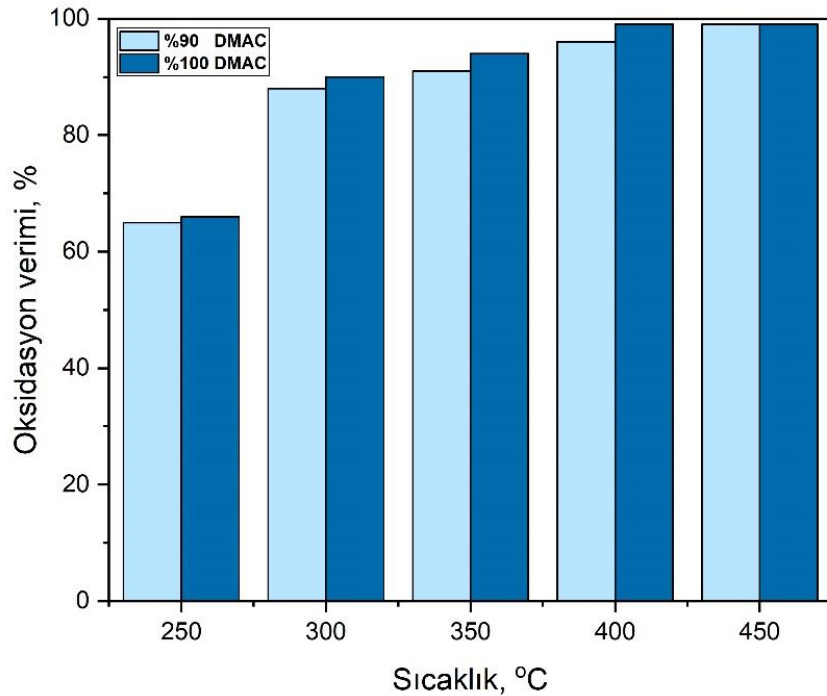
En yüksek oksidasyon verimi gösteren Co_xMn_x -AC katalizör olan CoMn-AC ve CoMn₄-AC ile gerçekleştirilen nem direnci çalışmaları Şekil 4.57'de verilmiştir. Nemin farklı sıcaklıklarda DMAC' in katalitik oksidasyonu üzerinde sınırlı bir etkisi olduğu görülmüştür. Örneğin CoMn-AC, 250 °C'de %100 DMAC, %95, %90 ve %80 DMAC sulu çözeltilerinde sırasıyla %33, %23, %19 ve %11 oksidasyon verimliliğine ulaşmıştır. 450 °C'de %100, %95, %90 ve %80 DMAC çözeltileri için sırasıyla %82, %67, %52, ve %42'ye ulaşmıştır. CoMn₄-AC için 250 °C'de %100 DMAC, %95, %90 ve %80 DMAC sulu çözeltilerinde sırasıyla %25, %21, %15 ve %10 oksidasyon verimliliği elde edilmiştir. 450 °C'de %100, %95, %90 ve %80 DMAC çözeltileri için sırasıyla %77, %62, %54, ve %37'ye ulaşmıştır. İki katalizör de neme karşı direnç gösterememiştir. Ancak birbirleri ile kıyaslandığında Co miktarındaki artışın katalizörü daha dirençli hale getirdiği de görülmüştür.



Şekil 4.57: a) CoMn-AC, b) CoMn₄-AC için 250-450 °C, 250 mL/dk akış hızında %100, %95, %90 ve %80 DMAC sulu çözeltilerinin katalitik oksidasyon verimi.

4.4.3. CuFe-LDH Destekli Ce Katalizör

Nemin CeCuFe-LDH katalizörünün katalitik aktivitesi üzerindeki etkisi, %10 su ve %90 DMAC içeren bir çözeltilde test edilmiştir. Çalışma, en yüksek DMAC oksidasyon verimliliğini sağlayan koşul olan 750 mL/dk akış hızında hızında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.58'de gösterildiği gibi nemin, farklı sıcaklıklarda DMAC'ın katalitik oksidasyonu üzerinde sınırlı bir etkisi vardır. Örneğin CeCuFe-LDH katalizörü, 250 °C'de DMAC ve DMAC/su çözeltilerinde sırasıyla %65 ve %66 oksidasyon verimliliği elde etti. Su içeriğine bakılmaksızın, sıcaklık 400 °C'nin üzerinde olduğunda oksidasyon verimliliği %99'a ulaştı. Nemli ortamlarda yapılan çalışmalarda, su buharı katalizörün aktif bölgeleri ile rekabet ederek katalizörün deaktivasyonuna yol açmaktadır. Ancak CeCuFe-LDH ile gerçekleştirilen çalışma incelendiğinde suyun katalitik oksidasyon üzerinde negatif bir etkiye sebep olmadığı tespit edilmiştir [161]. İnhibisyonun zayıflaması, daha yüksek sıcaklıklarda suyun katalizör yüzeyine oksijenden daha düşük adsorpsiyon kapasitesine atfedilir [158]. Katalizörün aktif bölgelerinin su tarafından işgal edilmesi, bu alanlar geri dönüşümlü bir işlemdir. su buharının uzaklaştırılması üzerine yeniden üretilebilir [205].



Şekil 4.58: CeCuFe-LDH için 250-450 °C, 750 mL/dk akış hızında %100, %95, %90 ve %80 DMAC sulu çözeltilerinin katalitik oksidasyon verimi.

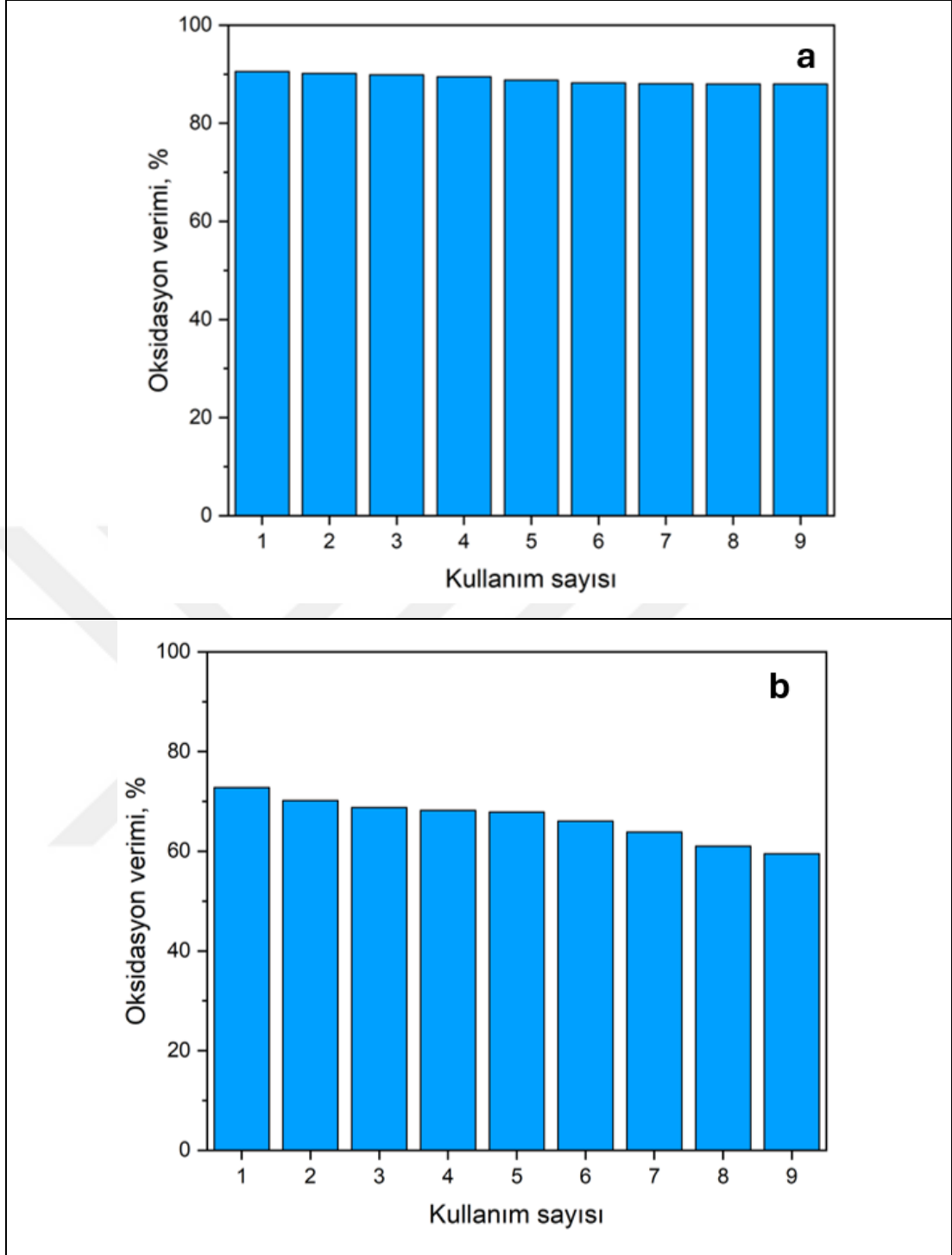
4.5. Katalizör Ömrü ve Kullanılan Katalizörlerin Karakterizasyonu

4.5.1. Aktif Karbon Destekli CeMn Katalizör

En etkili katalizörler olan Ce₄Mn-AC ve Mn-AC için 9 kez 6 saatlik DMAC oksidasyon çalışmaları ile kullanım ömrü çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Ce₄Mn-AC ve Mn-AC için DMAC oksidasyonu için 450 °C'de 250 mL/dakika akış hızında gerçekleştirilen yeniden kullanılabilirlik çalışmaları Şekil 4.59'da verilmiştir. Ce₄Mn-AC katalizörü, 9 döngüde sırasıyla %0,5, %0,7, %1,2, %1,9, %2,5, %2,7, %2,8, %2,8; Mn-AC için sırasıyla %3,6, %5,5, %6,3, %6,7, %9,2, %12,3, %16,1, %18,2 performans kaybı göstermiştir.

Ce₄Mn-AC katalizörünün; birim zamanda birim miktarda katalizör ile DMAC oksidasyon verimi hesaplandığında; ilk 6 saatlik çalışmada 14,7 mmol/g.sa oksidasyon performansı sergilemiştir. Bu değer 12 saatte 14,7 mmol/g.sa değerine düşmüştür. 18 saatte 14,6 mmol/g.sa, 24 saatte 14,6 mmol/g.sa, 30 saatte 14,4 mmol/g.sa, 36 saatte 14,4 mmol/g.sa oksidasyon verimi ölçülmüştür. 42 saat, 48 saat ve 54 saatte sırasıyla; 14,3 mmol/g.sa, 14,3 mmol/g.sa, 14,3 mmol/g.sa oksidasyon verimi görülmüştür. Mn-AC katalizör için oksidasyon performansı zamana bağlı olarak değerlendirildiğinde ise; ilk 6 saatlik çalışmada 11,8 mmol/g.sa oksidasyon performansı sergilemiştir. Bu değer 12 saatte 11,4 mmol/g.sa değerine düşmüştür. 18 saatte 11,2 mmol/g.sa, 24 saatte 11,1 mmol/g.sa, 30 saatte 11 mmol/g.sa, 36 saatte 10,7 mmol/g.sa oksidasyon verimi ölçülmüştür. 42 saat, 48 saat ve 54 saatte sırasıyla; 10,4 mmol/g.sa, 9,9 mmol/g.sa, 9,7 mmol/g.sa oksidasyon verimi görülmüştür.

Ce gibi yüksek oksijen tutma kapasitesine sahip katalizörlerde performans kaybı, yüzeydeki gözeneklerin tıkanmasıyla ilişkilidir [77], [154]. Bu durumda yüzeyde tutulan oksijen miktarı azalacak ve oksidasyon verimi düşecektir. Ayrıca oksidasyon sırasında açığa çıkan suyun katalizör performansını etkilediği de bilinmektedir [206]. Katalizörlerin neme dayanıklı olduğu tespit edildiğinden su oluşumundan dolayı performans kaybı yaşanması mümkün görülmemiştir. Ce₄Mn-AC ve Mn-AC katalizörlerinin yeniden kullanılabilirlik çalışması sonucunda Ce içeriğinin katalizör ömrünü arttırdığı belirlenmiştir.

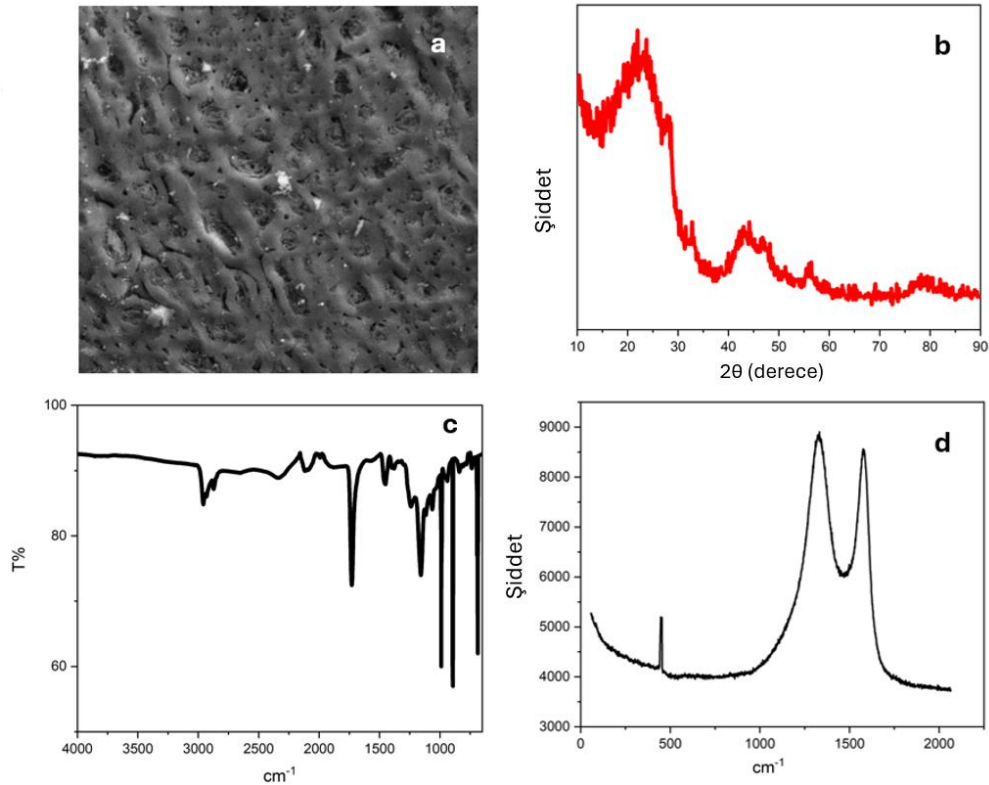


Şekil 4.59: a) Ce₄Mn-AC, b) Mn-AC için 250 mL/dk akış hızında DMAC katalitik oksidasyonu için yeniden kullanılabilirliği.

Ce₄Mn-AC'nin 9. kullanımından sonra SEM, XRD, FT-IR, Raman ve BET analizleri tekrarlanarak kristal yapı ve yüzey özellikleri incelenmiştir (Şekil 4.60). XRD profilinde 20-27° arasındaki pikler AC'den kaynaklanmıştır [169] ve 28, 33, 48 ve 57°deki pikler Ce'yi temsil etmektedir [169], [171]. Ayrıca katkılı katalizörün yüzeyindeki en baskın Mn türü, kullanılmayan katalizörde olduğu gibi 59°daki

Mn_2O_3 'tür [169]. Kullanılan Ce_4Mn-AC 'nin FT-IR spektrumu, 2956, 2336, 1728 ve 1453 cm^{-1} 'de AC'nin spesifik titreşimlerini verir. AC-Ce için gerilmenin neden olduğu karakteristik titreşimler 1392 ve 1381 cm^{-1} 'de görülmüştür [175]. Düşük dalga sayısında çok sayıda bant olması nedeniyle Ce-O bandının ve ilgili diğer oksijen içeren bağların tespiti doğru bir şekilde gerçekleştirilememektedir [177]. Raman profilinde 460 cm^{-1} 'deki güçlü bir tepe Ce-O bağına temsil eder. 1300-1700 cm^{-1} arasında görülen pikler AC'yi temsil etmektedir [180], [181].

XRD, FT-IR ve Raman analizleri katalizörün kristal yapısında bir farklılık olmadığını göstermiştir. Analiz sonuçlarında yeni piklerin görülmemesi, katalizör yüzeyinde Ce ve Mn türleri dışında yeni bir türün oluşmadığını göstermektedir. SEM analizi incelendiğinde yüzey gözenek yapısının zarar gördüğü görülmüştür. Katalizör yüzeyinin 9 kullanım sonrasında gözenek yapısını kaybettiği belirlenmiştir. BET analiz sonuçları SEM sonuçlarını desteklemektedir. Oksidasyon çalışması öncesinde yapılan BET analizine göre Ce_4Mn-AC 'nin yüzey alanı 54,1 m^2/g iken oksidasyon çalışması sonrasında yüzey alanı 45,4 m^2/g 'a düşmüştür.



Şekil 4.60: DMAC oksidasyonunda kullanılmış Ce_4Mn-AC 'ye ait karakterizasyon verileri a) SEM analizi, b) XRD analizi, c) FT-IR analizi, d) Raman analizi.

Yüzeyde yeni türler oluşmazken, gözenek tıkanmasının nedeni yüzeyde kok oluşumunu gösterir ve gözeneklerin tıkanmasına neden olarak katalizör aktivasyonunu azaltır. Kok oluşumunun ana nedeni, karbon içeren küçük moleküllerin kısmi oksidasyonu ile ortaya çıkan ve reaksiyon süresi ve sıcaklığın artmasıyla artan karbon polimerizasyonudur [207], [208]. Bazı durumlarda fenolik ara maddeler kok oluşumunu destekler [209]. ZSM-5 ile yapılan çalışmalar kok oluşumunun katalizör içerisinde başladığını ve yüzeye doğru yayıldığını göstermiştir [115], [210]. Bu durumda yüzey görüntüleme yöntemleriyle tespit edilemese bile kok oluşumu mümkün olabilir. Ayrıca kok türü sıcaklığa bağlı olarak değişiklik gösterebilir. 500 °C'nin altındaki sıcaklıklarda düşük yoğunluğa sahip oksitlenmiş kok oluşumu gözlenirken, daha yüksek sıcaklıklarda aromatize kok (sert kok) oluşur [209], [211], [212]. Çalışma sıcaklığının 500 °C'nin altında olduğu dikkate alındığında oksitlenmiş kok oluşumunun %16 yüzey kaybına neden olduğu görülmektedir.

4.5.2. Aktif Karbon Destekli CoMn Katalizör

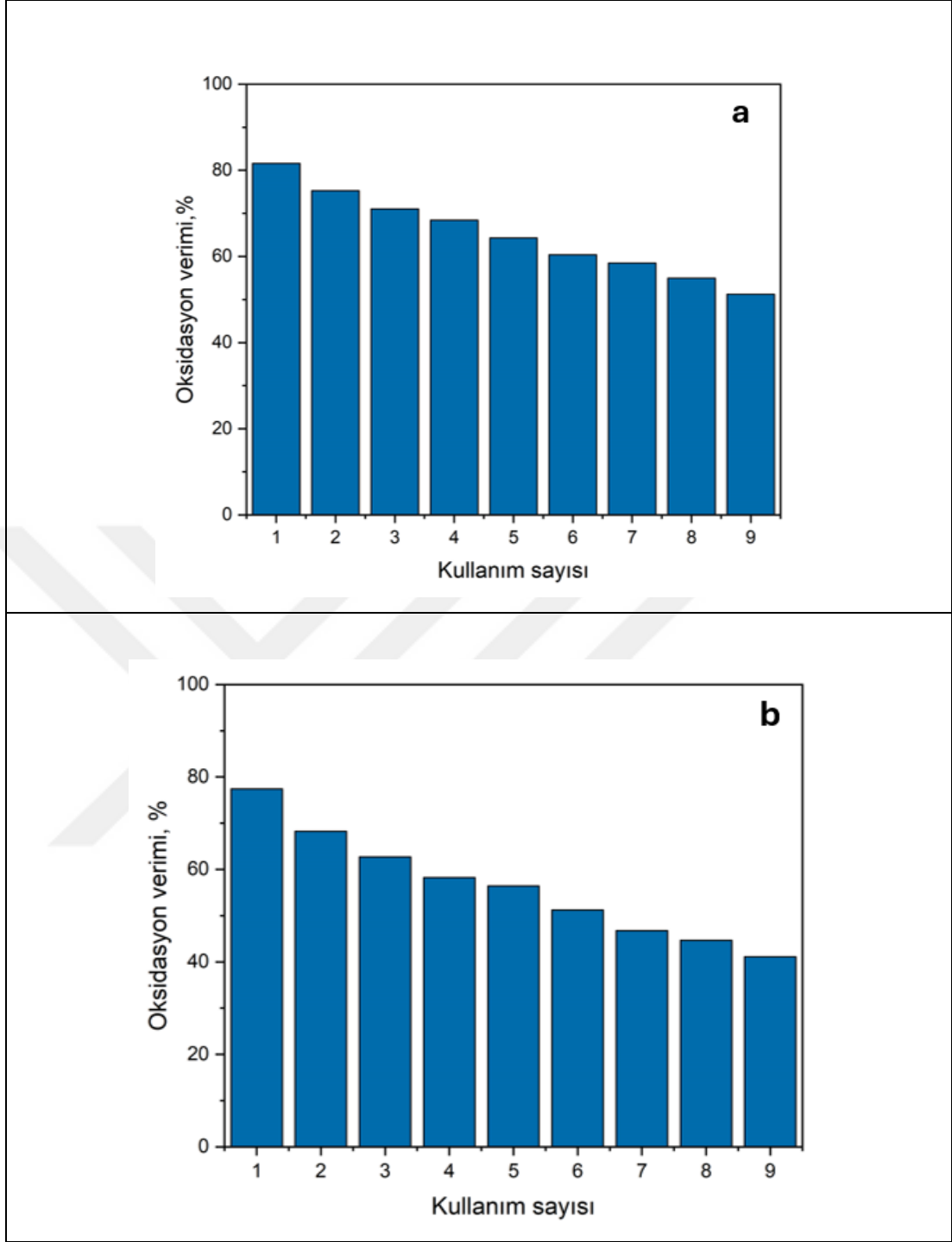
En etkili katalizörler olan CoMn-AC ve CoMn₄-AC için 9 kez 6 saatlik DMAC oksidasyon çalışmaları ile kullanım ömrü çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

CoMn-AC katalizörü, 9 döngüde sırasıyla; % 8.5, % 13.4, % 17.1, % 21.9, % 26.8, % 29.3, % 32.9, % 37.8 CoMn₄-AC için sırasıyla % 11.7, % 18.2, % 24.7, % 27.3, % 33.7, % 38.9, % 41.6, % 46.7 performans kaybı göstermiştir.

CoMn-AC katalizörünün; birim zamanda birim miktarda katalizör ile DMAC oksidasyon verimi hesaplandığında; ilk 6 saatlik çalışmada 13,3 mmol/g.sa oksidasyon performansı sergilemiştir. Bu değer 12 saatte 12,2 mmol/g.sa değerine düşmüştür. 18 saatte 11,6 mmol/g.sa, 24 saatte 11,1 mmol/g.sa, 30 saatte 10,5 mmol/g.sa, 36 saatte 9,8 mmol/g.sa oksidasyon verimi ölçülmüştür. 42 saat, 48 saat ve 54 saatte sırasıyla; 9,5 mmol/g.sa, 8,9 mmol/g.sa, 8,3 mmol/g.sa oksidasyon verimi görülmüştür. CoMn₄-AC katalizör için oksidasyon performansı zamana bağlı olarak değerlendirildiğinde ise; ilk 6 saatlik çalışmada 12,6 mmol/g.sa oksidasyon performansı sergilemiştir. Bu değer 12 saatte 11,1 mmol/g.sa değerine düşmüştür. 18 saatte 10,2 mmol/g.sa, 24 saatte 9,5 mmol/g.sa, 30 saatte 9,2 mmol/g.sa, 36 saatte 8,3 mmol/g.sa oksidasyon verimi ölçülmüştür. 42 saat, 48 saat ve 54 saatte sırasıyla; 7,6 mmol/g.sa, 7,3 mmol/g.sa, 6,7 mmol/g.sa oksidasyon verimi görülmüştür.

Co gibi yüksek oksijen tutma kapasitesine sahip katalizörlerde performans kaybı, yüzeydeki gözeneklerin tıkanmasıyla ilişkilidir [77], [154]. Bu durumda yüzeyde tutulan oksijen miktarı azalacak ve oksidasyon verimi düşecektir. Ayrıca oksidasyon sırasında açığa çıkan suyun katalizör performansını etkilediği de bilinmektedir [206]. Katalizörlerin neme dayanıklı olmadığı tespit edildiğinden su oluşumundan dolayı performans kaybı yaşanması mümkündür. Katalizörlerinin yeniden kullanılabilirlik çalışması sonucunda Ce içeriğinin katalizör ömrü üzerinde Co içeriğinden daha etkili olduğu tespit edilmiştir. CoMn-AC ve CoMn₄-AC için DMAC oksidasyonu için 450 °C'de 250 mL/dakika akış hızında gerçekleştirilen yeniden kullanılabilirlik çalışmaları Şekil 4.61'de verilmiştir.



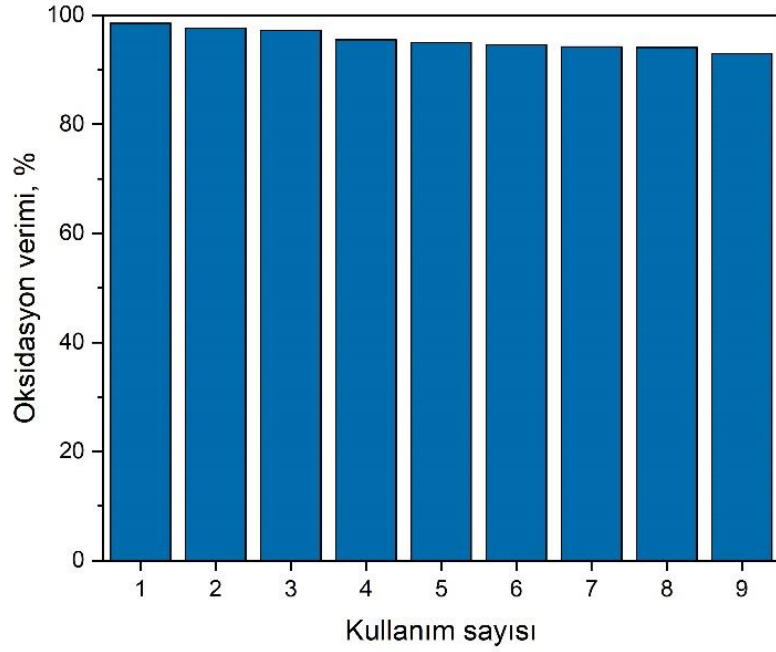


Şekil 4.61: a) CoMn-AC b) CoMn₄-AC için 250 mL/dk akış hızında DMAC katalitik oksidasyonu için yeniden kullanılabilirliği.

4.5.3. CuFe-LDH Destekli Ce Katalizör

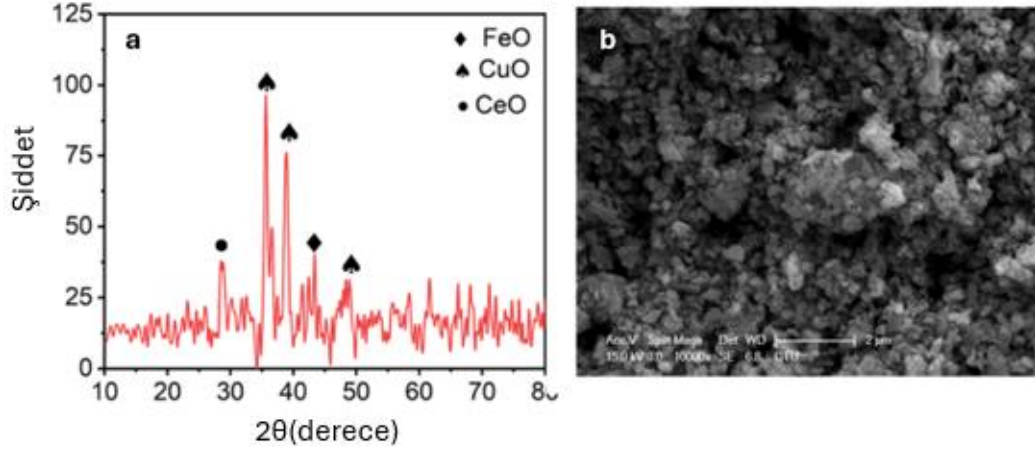
DMAC oksidasyonu için 300 °C'de 750 mL/dk akış hızında yeniden kullanılabilirlik çalışma koşulları, 300 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda oksidasyon performansında bir artış olmadığı ve 750 mL/dk'nın DMAC için en yüksek oksidasyon verimliliği olduğu

için seçilmiştir. CeCuFe-LDH katalizörü, dokuz yeniden kullanım döngüsünden sonra yalnızca %5,6 verimlilik kaybıyla olağanüstü yeniden kullanılabilirlik performansı sergilemiştir. CeCuFe-LDH'ın birim zamanda birim miktarda katalizör ile DMAC oksidasyon verimi hesaplandığında; ilk 6 saatlik çalışmada 11,1 mmol/g.sa oksidasyon performansı sergilemiştir. Bu değer 12 saatte 11 mmol/g.sa değerine düşmüştür. 18 saatte 10,9 mmol/g.sa, 24 saatte 10,8 mmol/g.sa, 30 saatte 10,7 mmol/g.sa, 36 saatte 10,7 mmol/g.sa oksidasyon verimi ölçülmüştür. 42 saat, 48 saat ve 54 saatte sırasıyla; 10,5 mmol/g.sa, 10,5 mmol/g.sa, 10,4 mmol/g.sa oksidasyon verimi görülmüştür. Katalizörün küçük performans kaybı farklı faktörlere bağlanabilir. Katalizör tekrarlanan işlemlerde kullanıldığında, katalizörün aktif bölgelerini dolduran, katalizör yüzeyiyle temas eden çözücü miktarında artış bunlardan biridir. Bu durum, katalizör yüzeyinde depolanan oksijen miktarının azalmasına ve katalitik oksidasyonun etkinliğinin bozulmasına neden olmuştur [154]. Diğer bir neden ise, 190–650 °C sıcaklık aralığında, gazlaşma nedeniyle katalizörlerin kütle kaybı olabilir. 200 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda katalizörün ara katman anyonlarının kaybı meydana gelir [141]. Ayrıca su oluşumu nedeniyle iyon kaybı meydana gelmesi de olasıdır [206]. Oksidasyon sırasında oluşan suya su-karbonat hidroksil veya su katkılı iyon-hidroksil formunda bağlanır. Katalizörün tekrar tekrar kullanılması, oluşan su miktarını artırır ve aktif iyonlara bağlanarak katalizörün aktivitesini azaltır [206]. Şekil 4.62, DMAC oksidasyonu için 300 °C'de 750 mL/dk akış hızında yeniden kullanılabilirlik çalışmalarını göstermektedir.



Şekil 4.62: CeCuFe-LDH için 750 mL/dk akış hızında DMAC katalitik oksidasyonu için yeniden kullanılabilirliği.

CeCuFe-LDH katalizörünün dokuzuncu tekrar kullanımından sonra kristal yapısındaki ve morfolojik özelliklerindeki değişiklikler de XRD ve SEM analizleri ile araştırılmıştır. Dokuzuncu döngüden sonra katalizörün XRD ve SEM analizleri anlamlı gözlemler sağlamıştır. Özellikle XRD deseni, katalizörün yapısındaki değişiklikleri göstermektedir (Şekil 4.63). Malzemenin orijinal katmanlı çift hidroksit yapısı, daha düşük kristalliğe sahip katmanlı çift oksit olarak bilinen yeni bir faza dönüştüğünü göstermektedir. Bu dönüşüm, katmanlı katalizörün ara katmanları içinde mevcut olan su moleküllerinin çıkarılmasına yol açan yüksek reaksiyon sıcaklıkları nedeniyle olasıdır. XRD modelinde gözlenen yeni pikler, yeni oksit fazlarının oluşumunu doğrulamaktadır. Kullanılan katalizörün SEM görüntüsü, katmanlı çift oksitlerin morfolojisine uygun toplanmış parçacıkları göstermektedir.

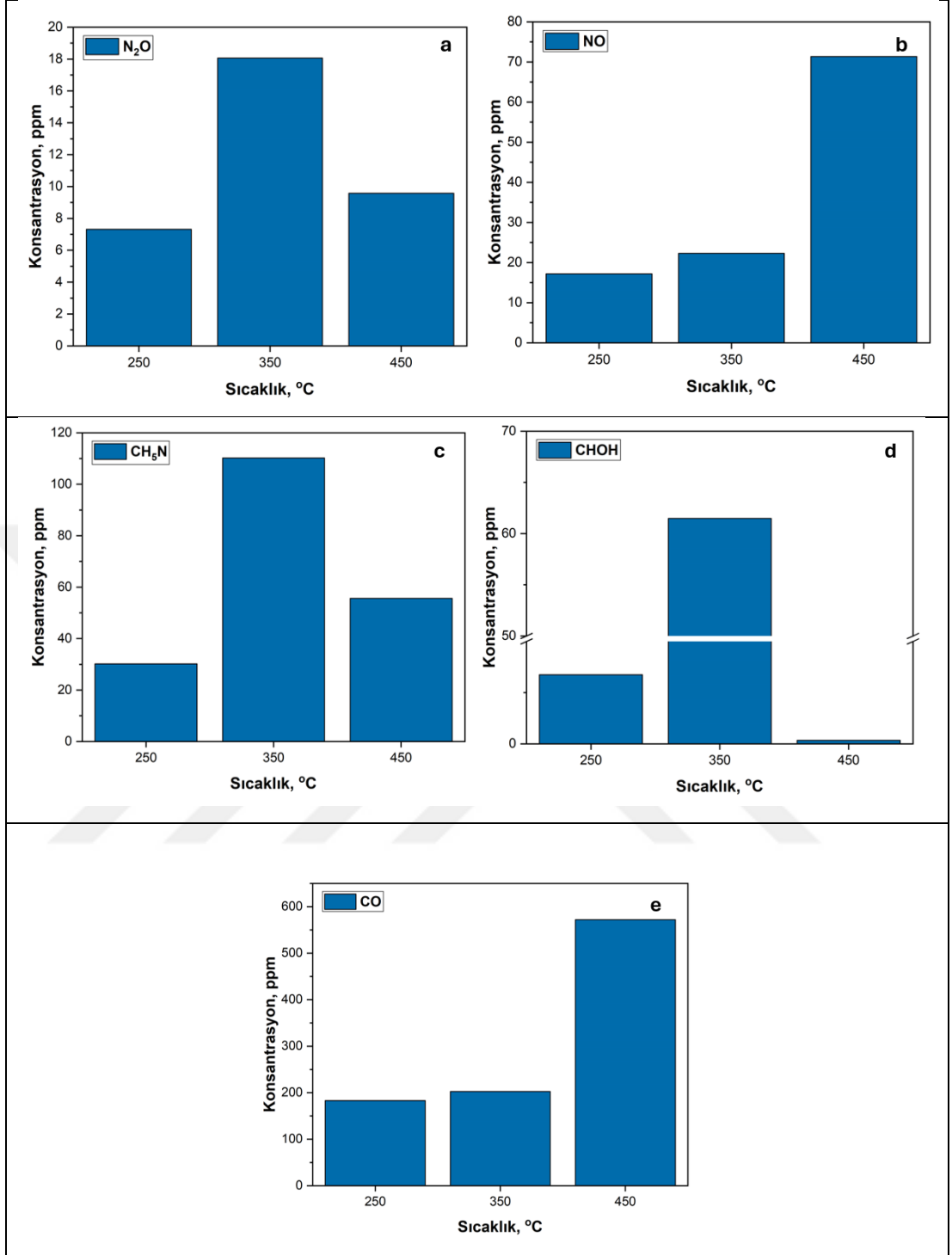


Şekil 4.63: DMAC oksidasyonunda kullanılmış CeCuFe-LDH'a ait karakterizasyon verileri a) XRD analizi, b) SEM analizi.

4.6. Katalitik Oksidasyon Mekanizması

Gaz fazında yapılan FT-IR analizleri ile Ce₄Mn-AC ile 250, 350 ve 450 °C sıcaklıklarda 250 mL/dk akış hızında NO, N₂O, CHOH, CH₅N ve CO konsantrasyonları belirlenmiştir (Şekil 4.64). Bu veriler DMAC oksidasyon verimliliği ve CO₂ konsantrasyonları ile birlikte değerlendirilerek farklı sıcaklıklarda farklı oksidasyon mekanizmalarının olduğu tahmin edilmiştir. Ce₄Mn-AC ile 250 °C'de 250 mL/dk akış hızında DMAC oksidasyon verimliliği %45 ve CO₂ konsantrasyonu 585 ppm'dir. Bu çalışma koşulları altında ölçülen CHOH, CO, CH₅N, N₂O ve NO konsantrasyonları sırasıyla 6,7, 182,9, 30,2, 7,3, 17,2 ppm'dir. 350 °C'de DMAC oksidasyon verimliliği, CO₂, CHOH, CO, CH₅N, N₂O ve NO konsantrasyonları sırasıyla %66, 1274, 61,5, 202,6, 110,2, 18,1, 22,3 ppm olarak bulunmuştur. 450 °C'de sırasıyla %90,5, 2495, 0,33, 571,9, 55,6, 9,6, 71,4 ppm'dir.

250 °C'de CHOH dışındaki tüm oksidasyon ürünleri, düşük oksidasyon verimliliği ve düşük CO₂ oluşumuyla en düşük konsantrasyondadır. Bu durum DMAC'ın kısmi oksidasyonunu gösterir. 350 °C'de CHOH, CH₅N ve N₂O en yüksek konsantrasyonlarına ulaşmıştır. 450 °C'de, 350 °C'deki sonuçların aksine CHOH, CH₅N ve N₂O konsantrasyonları azalırken NO, CO ve CO₂ artmaktadır.

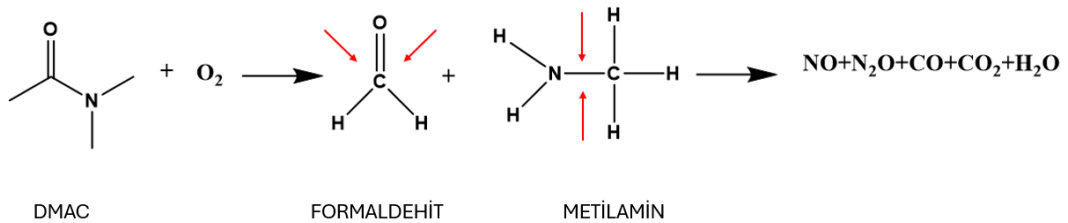


Şekil 4.64: Ce₄Mn-AC ile DMAC katalitik oksidasyonu yan ürün konsantrasyonları a) N₂O, b) NO, c) CH₅N, d) CHOH, e) CO.

Xiong ve arkadaşları [91], ECO sürecini kullanan bir çalışmada DMAC bozunması için bir mekanizma önermişlerdir. Bu çalışmada, her aşamada hidroksi radikallerinin oluşumuyla sırasıyla hidroksilasyon, demetilasyon ve deaminasyon aşamaları yoluyla CO₂ ve H₂O nihai ürünler olarak elde edilmiştir. Önerilen bu süreçte bozunma, bir

metil grubundan bir H'nin kaybıyla başlamıştır. İkinci aşamada H'yi kaybeden metil grubu parçalanarak geride N'ye bağlı bir H kalmıştır. Aynı süreç ikinci metil grubu için de yaşanmış ve C₂H₅NO oluştu. NO³⁻ grubu C₂H₅NO'dan ayrıştırılarak deaminasyonla CH₃COOH oluşumu tespit edildi. Su ve ark. [213]; Fe₃O₄-SiO₂-MgO kompozit katalizörü kullanarak sıvı fazda katalitik ozonlama çalışması yapmış ve aynı mekanizmayı savunmuşlardır. Benzer bir moleküler yapıya sahip olan N,N-Dimetilformamid (DMF) için Ag/CeO₂ katalitik oksidasyonuna yönelik benzer bir mekanizma önerilmiştir [214]. CeCu ikili oksit katalizörü ile gerçekleştirilen DMF katalitik oksidasyonunda, C₂H₇N ve CH₅N oluşumunu takiben küçük moleküllü bozunma ürünleri tespit edilmiştir [215]. CeO₂'nin katalizör olarak kullanıldığı başka bir DMF katalitik oksidasyon çalışmasında, C₂H₇N'nin başka bir ara ürün olmaksızın küçük bozunma ürünlerine dönüştüğü görülmüştür [216]. Bu mekanizmaların çeşitliliği, bozunma mekanizmasının çalışma koşullarına ve kullanılan katalizöre bağlı olarak değiştiğini ancak belirli türlerin oluşumunun desteklendiğini göstermiştir.

Ce₄Mn-AC ile 350 °C'de gerçekleştirilen katalitik oksidasyon çalışmasında elde edilen yanma ürünleri incelendiğinde; metil gruplarına bağlı O iyonu ve H iyonlarının CH₅N, CHOH ve N₂O türlerinden ayrılarak baskın olduğu görülmüştür. 450 °C'de baskın C ve N türleri CO, CO₂ ve NO'dur. Bu durum, düşük sıcaklıklarda küçük moleküllü yanma ürünlerinin oluşumunun kısıtlandığını ancak sıcaklık arttıkça küçük molekül oluşumunun arttığını ve yüksek sıcaklığın ara ürünlerin parçalanmasını teşvik ettiğini göstermiştir. Şekil 4.65, Ce₄Mn-AC ile DMAC'ın tahmin edilen oksidasyon mekanizmasını temsil etmektedir.



Şekil 4.65: Ce₄Mn-AC için önerilen DMAC oksidasyon mekanizması.

5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu araştırmanın amacı, iç ve dış hava kirliliğinde sağlık açısından tehlike oluşturan polar ve non-polar solventlerin oksidasyonu için yenilikçi ve benzersiz bir proses tasarlamaktır. Bu amaçla Mn, Ce ve/veya Co içeren, destek malzemesi olarak aktif karbon veya CuFe-LDH kullanılan katalizörler üretilmiş ve karakterize edilmiştir. Üretilen katalizörler ile farklı akış hızlarında ve farklı sıcaklıklarda oksidasyon çalışmaları yapılmış, katalizörlerin DMAC ve o-ksilen oksidasyon performansları belirlenmiştir. Tasarlanan prosesin ekonomik açıdan uygulanabilir olması ve büyük ölçekli arıtma prosesleri arasında yer bulabilmesi en önemli kriterdir. Bu amaçla katalitik oksidasyon proseslerinde düşük sıcaklıklarda oksidasyon verimi yüksek soy metal katalizörleri yerine sinerjistik etkiye sahip ve soy metallere yakın verim sağlayan geçiş metallerinin bir kombinasyonu ile katalitik oksidasyonun sağlanması amaçlanmaktadır. Katalizörlerin oksidasyon performansları DMAC, o-ksilen ve CO₂ ölçümleri ile değerlendirilmiştir. Oksidasyon performansı en yüksek olan katalizörlerin nem direnci test edilmiş ve yeniden kullanılabilirlik performansları belirlenmiştir.

Aktif karbon destekli katalizörler, yüksek yüzey alanı ve düşük katalizör üretim maliyetleri nedeniyle son yıllarda tercih edilmektedir. 6 farklı Ce ve Mn katkılı aktif karbon katalizörü ile gerçekleştirilen bu çalışmada 3 akış hızı (100 mL/dk, 125 mL/dk ve 250 mL/dk) ve 5 sıcaklık (250-450 °C) kullanılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda;

- Ce₄Mn-AC ve Mn-AC en yüksek DMAC oksidasyon performanslarını sergileyen Ce_xMn_x-AC katalizörlerdir ve 450 °C ve 250 mL/dk akış hızında sırasıyla %90 ve %94 DMAC oksidasyonu sağlamıştır. Ölçülen CO₂ konsantrasyonları ise sırasıyla 2495 ve 2577 ppm'dir. Ancak neme karşı direnç ve yeniden kullanılabilirlik çalışmaları da göz önünde bulundurulduğunda; Mn-AC katalizörün yüksek performansına rağmen dayanıklı olmadığı ve ekonomik bir proses vaadedemediği görülmektedir. Ce₄Mn-AC 9. kullanımda sadece %2,8 performans kaybı yaşarken, Mn-AC katalizöründe %18,2 performans kaybı gözlemlendi. Bu durum Ce ve Mn içeren katalizörün oksidasyon performansında iki metal arasındaki sinerjik etkiyi kanıtlamıştır.

- DMAC oksidasyonunda yüksek performans gösteren Ce₄Mn-AC o-ksilen oksidasyonu için en yüksek performans gösteren katalizör olmamasına rağmen, o-ksilen oksidasyonunda da yüksek performans göstermiştir. Bu durum, söz konusu katalizörün hem polar hem de non-polar solventlerin katalitik oksidasyonu için kullanılmaya elverişli olduğunu göstermiştir.
- Ce₄Mn-AC ile 350 °C'de gerçekleştirilen katalitik oksidasyon çalışmasında elde edilen oksidasyon ürünleri incelendiğinde; metil gruplarına bağlı O iyonu ve H iyonlarının CH₅N, CHOH ve N₂O türlerinden ayrılarak baskın olduğu görülmüştür. 450 °C'de baskın C ve N türleri CO, CO₂ ve NO'dur. Bu durum, düşük sıcaklıklarda küçük molekülü yanma ürünlerinin oluşumunun kısıtlandığını ancak sıcaklık arttıkça küçük molekül oluşumunun arttığını ve yüksek sıcaklığın ara ürünlerin parçalanmasını teşvik ettiğini göstermiştir.

6 farklı Co ve Mn katkılı aktif karbon katalizörü ile gerçekleştirilen bu çalışmada 3 akış hızı (100 mL/dk, 125 mL/dk ve 250 mL/dk) ve 5 sıcaklık (250-450 °C) kullanılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda;

- Katalizör üretim maliyetinin düşürülmesi amacıyla Ce_xMn_x-AC'ye alternatif olarak üretilen Co_xMn_x-AC katalizörler Ce-Mn arasındaki sinerjik etkinin Co-Mn arasındaki etkiden daha yüksek performans sağladığını göstermiştir. DMAC oksidasyonu için 450 °C ve 250 mL/dk akış hızında CoMn-AC %82, CoMn₄-AC %77 verim göstermiştir. Bu katalizörler ksilen oksidasyonu için ise sırasıyla %52 ve %50 performans sağlamıştır. Neme dayanıklılıkları ve yeiden kullanılabilirlikleri ise Ce içeren katalizöre kıyaslandığında ise oldukça düşüktür.
- CoMn-AC ve CoMn₄-AC katalizörler daha düşük DMAC oksidasyonu göstermiş olmalarına rağmen oksidasyon sonucu ortaya çıkan CO₂ konsantrasyonu Ce içerikli katalizörlere göre oldukça yüksektir. Bu durum Ce içerikli katalizörden farklı bir mekanizmaya sahip olduğunu göstermiştir.
- CoMn-AC ve CoMn katalizörlerin performansları karşılaştırıldığında; aktif karbon desteğinin katalizör performansı üzerindeki etkisi açıkça görülmektedir. Destek maddesi, katalizörün yüzey alanını ve dolayısıyla adsorpsiyon kapasitesini artırarak yüzeyde daha fazla O₂ tutulmasına ve daha yüksek oksidasyon verimine olanak sağlamaktadır.

CuFe-LDH ve CeCuFe-LDH ile gerçekleştirilen çalışmada 3 akış hızı (150 mL/dk, 500 mL/dk ve 750 mL/dk) ve 5 sıcaklık (250-450 °C) kullanılmıştır. Bu alışmalar sonucunda;

- CeCuFe-LDH katalizörünün, 450 °C'de %95'in üzerinde bir verimlilikle DMAC ve o-ksileni giderebildiği tespit edilmiştir. Bununla birlikte, o-ksilen ve DMAC'ın oksidasyon verimlilikleri, 450 °C'de CuFe-LDH katalizörü için sırasıyla %70 ve %45 ile sınırlı kalmıştır. Bu durum Ce'un farklı metallerle sinerjik etkisinin de yüksek performans sağlayabileceğini göstermiştir.
- CeCuFe-LDH katalizörünün DMAC'ın oksidasyonundaki aktivitesi, 250–400 °C sıcaklık aralığında nemin varlığından etkilenmeden kalmıştır. Söz konusu katalizörünün performans kaybı, tekrarlanan oksidasyon testlerinden sonra yalnızca %5,6'dır. Tüm bu olumlu özellikler, Ce katkılı CuFe'yi endüstriyel katalitik oksidasyon uygulamaları için tercih edilebilir kılabılır.

KAYNAKLAR

- [1] Heydari G., (2019), "Levels and health risk assessments of particulate matters (PM 2.5 and PM 10) in indoor/outdoor air of waterpipe cafes in Tehran, Iran", *Environmental Science and Pollution Research*, 26 (7), 7205-7215.
- [2] Lou C., Fan S., Li G., Lang X., (2019), " Catalytic combustion of methyl ethyl ketone over paper-like microfibrinous entrapped MnOx/AC catalyst", *Material Chemistry and Physics*, 230, 17-24.
- [3] Ott W.R., (1982), " Concepts of human exposure to air pollution", *Environment International*, 7 (3), 179-196.
- [4] Wargocki D., Wyon P., (1999), " Perceived Air Quality, Sick Building Syndrome (SBS) Symptoms and Productivity in an Office with Two Different Pollution Loads", *Indoor Air*, 9, 165-179.
- [5] Hyttinen M., Pasanen P., Björkroth M., Kalliokoshi P., (2007), " Odors and volatile organic compounds released from ventilation filters", *Atmospheric Environment*, 41, 4029-4039.
- [6] Waring M.S., Siegel J.A., Corsi R.L., (2008), " Ultrafine particle removal and generation by portable air cleaners", *Atmospheric Environment*, 42 (20), 5003-5014.
- [7] Iranpour R., Cox H.H.J., Deshusses M.A., Schroder E.D., (2005), " Literature review of air pollution control biofilters and biotrickling filters for odor and volatile organic compound removal", *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 24 (3), 254-267.
- [8] Johnson M.S., Nilsson E.J.K., Svenssons E.A., Langer S., (2014), " Gas-phase advanced oxidation for effective, efficient in situ control of pollution", *Environmental Science and Technology*, 48 (15), 8768-8776.
- [9] Huang H., Xu Y., Feng Q., Leung D.Y.C., (2015), " Low temperature catalytic oxidation of volatile organic compounds: A review", *Catalytic Science and Technology*, 5 (5), 2649-2669.
- [10] Mamaghani A.H., Haghightat F., Lee C.S., (2017), " Photocatalytic oxidation technology for indoor environment air purification: The state of the art", *Applied Catalyst B: Environment*, 203, 247-269.
- [11] Stengl V., Houskova V., Bakardjieva S., Murafa N., (2010), " Photocatalytic degradation of acetone and butane on mesoporous titania layers", *New Journal of Chemistry*, 34 (9), 1999-2005.
- [12] Demirel G., Ozden, O., Dogeroglu D., Gaga O.E., (2013), " Personal exposure of primary school children to BTEX, NO₂ and ozone in Eskişehir, Turkey: Relationship with indoor/outdoor concentrations and risk assessment", *Applied Catalyst B: Environment*, 2, 473-474.

- [13] Baldasano J.M., Delgado R., Calbo J., (1998), " Applying receptor models to analyze urban/suburban VOCS air quality in Martorell (Spain)", *Environmental Science and Technology*, 32 (3), 405-412.
- [14] Liu J., (2009), " Atmospheric levels of BTEX compounds during the 2008 Olympic Games in the urban area of Beijing", *Environmental Science and Technology*, 43 (1), 109-116.
- [15] Atkinson R., Arey J., (2003), " Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds", *Chemical Reviews*, 103 (12), 4605-4638.
- [16] Yu B., Yuan Z., Yu Z., Xue-song F., (2022), " BTEX in the environment: An update on sources, fate, distribution, pretreatment, analysis, and removal techniques", *Chemical Engineering Journal*, 435 (1), 134825.
- [17] Hossein A., Yazdanirad S., Ducatman A., (2024), " Climatic conditions and concentrations of BTEX compounds in atmospheric media", *Environmental Research*, 251, (1), 118553.
- [18] Alyuz B., Veli S., (2006), "İç ortam havasında bulunan uçucu organik bileşikler ve sağlık üzerine etkileri", *Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 7 (2), 109-116.
- [19] Chen X., Li Z., Wang Y., Zhou Y., Zhu Q., Lu H., (2020), "Preparation of nickel-foam-supported Pd/NiO monolithic catalyst and construction of novel electric heating reactor for catalytic combustion of VOCs", *Applied Catalyst A: General*, 607 (9), 117839.
- [20] He L., Fan Y., Bellettre J., Yue J., Luo L., (2020), "A review on catalytic methane combustion at low temperatures: Catalysts, mechanisms, reaction conditions and reactor designs", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 119 (4) 109589.
- [21] Joungh H.J., Kim J.H., Oh J.S., You D.W., Park H.O., Jung K.W., (2014), "Catalytic oxidation of VOCs over CNT-supported platinum nanoparticles", *Applied Surface Science*, 290, 267–273.
- [22] Wu J.C.S., Lin Z.A., Tsai F.M., Pan J.W., (2000), "Low-temperature complete oxidation of BTX on Pt/activated carbon catalysts", *Catalyst Today*, 63, 419–426.
- [23] Zhou C., Gao N., Deng Y., Chu W., Rong W., Zhou S., (2012), "Factors affecting ultraviolet irradiation/hydrogen peroxide (UV/H₂O₂) degradation of mixed N-nitrosamines in water", *Journal of Hazardous Material*, 231, 43–48.
- [24] Shen Y.S., Ku Y., (1999) "Treatment of gas-phase volatile organic compounds (VOCs) by the UV/O₃ process", *Chemosphere*, 38 (8), 1855–1866.
- [25] Huang H., Leung D.Y.C., Li G., Leung M.K.H., Fu X., (2011), "Photocatalytic destruction of air pollutants with vacuum ultraviolet (VUV) irradiation", *Catalyst Today*, 175 (1), 310–315.
- [26] Kwong C.W., Chao C.Y.H., Hui K.S., Wan M.P., (2008), "Removal of VOCs from indoor environment by ozonation over different porous materials", *Atmospheric Environment*, 42, 2300–2311.

- [27] Garrido-Ramírez E.G., Theng B.K.G., Mora M.L., (2010), “Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions - A review”, *Applied Clay Science*, 47, 182-192.
- [28] Levec J., Pintar A., (2007), “Catalytic wet-air oxidation processes: A review”, *Catalyst Today*, 124, 172–184.
- [29] Zhao J., Yang X., (2003), “Photocatalytic oxidation for indoor air purification: A literature review”, *Building and Environment*, 38 (5), 645–654.
- [30] Everaert K., Baeyens J., (2004), “Catalytic combustion of volatile organic compounds”, *Journal of Hazardous Material*, 109, 113–139.
- [31] Zhang Z., Jiang Z., Shanguan W., (2016), “Low-temperature catalysis for VOCs removal in technology and application: A state-of-the-art review”, *Catalyst Today*, 264, 270-278.
- [32] Kamal M.S., Razzak S.A., Hossain M.M., (2016), “Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) - A review”, *Atmospheric Environment*, 140, 117–134.
- [33] Tsou J., Pinard L., Magnoux P., Figueiredo J.L., Guisnet M., (2003), “Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) Oxidation of o-xylene over Pt/HBEA catalysts”, *Applied Catalyst B: Environment*, 46 (2), 371–379.
- [34] Burgos N., Paulis M., Mirari Antxustegi M., Montes M., (2002), “Deep oxidation of VOC mixtures with platinum supported on Al₂O₃/Al monoliths”, *Applied Catalyst B: Environment*, 38 (4), 251–258.
- [35] Barresi A.A., Baldi G., (1994), “Deep Catalytic Oxidation of Aromatic Hydrocarbon Mixtures: Reciprocal Inhibition Effects and Kinetics”, *Industrial Engineering Chemistry. Research*, 33 (12), 2964–2974.
- [36] Yue X., (2021), “Mitigation of indoor air pollution: A review of recent advances in adsorption materials and catalytic oxidation”, *Journal of Hazardous Material*, 405, 124138.
- [37] Wang Y., (2021), “Low Temperature Combustion of VOCs with Enhanced Catalytic Activity over MnO₂Nanotubes Loaded with Pt and Ni-Fe Spinel”, *ACS Applied Material Interfaces*, 13 (39), 46830–46839.
- [38] Bayliss D.L., Chen C., Sonawane B., Valcovic L., (1997), “Carcinogenic Effects of Benzene: An Update”, *EPA Draft Documents*, 4, 1–43.
- [39] Khan A., (2019), “The potential of biochar as sorptive media for removal of hazardous benzene in air”, *Chemical Engineering Journal*, 361 (9), 1576–1585.
- [40] Huang H., (2015), “Efficient degradation of gaseous benzene by VUV photolysis combined with ozone-assisted catalytic oxidation: Performance and mechanism”, *Applied Catalyst B: Environment*, 186, 62–68.

- [41] Zhang S., (2021), “Remarkable performance of N-doped carbonization modified MIL-101 for low-concentration benzene adsorption”, *Separation and Purification Technology*, 289, 120784.
- [42] Ma D., Yang L., Sheng Z., Chen Y., (2021) “Photocatalytic degradation mechanism of benzene over ZnWO₄: Revealing the synergistic effects of Na-doping and oxygen vacancies”, *Chemical Engineering Journal*, 405, 126538.
- [43] Guo Y., (2019), “Catalytic benzene oxidation by biogenic Pd nanoparticles over 3D-ordered mesoporous CeO₂”, *Chemical Engineering Journal*, 362, 41–52.
- [44] Wang Y., (2022), “Metal-organic frameworks-derived manganese trioxide with uniformly loaded ultrasmall platinum nanoparticles boosting benzene combustion”, *Scientific Total Environment*, 839, 156345.
- [45] Tian J., Wang C., Wu J., Sun D., Li Q., (2023), “Enhancing water resistance of Pt nanoparticles by tailoring microenvironment of hollow ZSM-5 for efficient benzene oxidation”, *Chemical Engineering Journal*, 451, 138351.
- [46] Xu C., (2023), “Enhanced catalytic oxidation of benzene through the synergistic Pt-Ni bimetallic single-atom catalyst”, *Chemical Engineering Journal*, 480, 148361.
- [47] Kuai L., (2020), “Titania supported synergistic palladium single atoms and nanoparticles for room temperature ketone and aldehydes hydrogenation”, *National Communication*, 11, 1–9.
- [48] Kuai L., (2018), “Atomically Dispersed Pt/Metal Oxide Mesoporous Catalysts from Synchronous Pyrolysis-Deposition Route for Water-Gas Shift Reaction”, *Chemical Materials*, 30, 5534–5538.
- [49] Xia Y., (2023), “Boosting the low-temperature NH₃-SCR performance via metals co-doping with inequality Mn/Ce ratios in the carbon-based catalyst prepared by Cr-containing leather waste”, *Molecular Catalysis*, 551 (8), 113615.
- [50] Chen Y., Huang Z., Zhou M., Ma Z., Chen J., Tang X., (2017), “Single Silver Adatoms on Nanostructured Manganese Oxide Surfaces: Boosting Oxygen Activation for Benzene Abatement”, *Environment Science and Technology*, 51 (4), 2304–2311.
- [51] Deng H., Kang S., Ma J., Zhang C., He H., (2018), “Silver incorporated into cryptomelane-type Manganese oxide boosts the catalytic oxidation of benzene”, *Applied Catalysis B: Environment*, 239 (4), 214–222.
- [52] Fei Z.Y., Sun B, Zhao L., Ji W.J., Au C.T., (2013), “Strong morphological effect of Mn₃O₄ nanocrystallites on the catalytic activity of Mn₃O₄ and Au/Mn₃O₄ in benzene combustion”, *Chemistry - A European Journal*, 19, 6480–6487.
- [53] Bedia J., Rosas J.M., Rodríguez-Mirasol J., Cordero T., (2010), “Pd supported on mesoporous activated carbons with high oxidation resistance as catalysts for toluene oxidation”, *Applied Catalysis B: Environment*, 94, 8–18.

- [54] Deng H., Kang S., Wang C., He H., Zhang C., (2018), "Palladium supported on low-surface-area fiber-based materials for catalytic oxidation of volatile organic compounds", *Chemical Engineering Journal*, 348, 361–369.
- [55] Yang K., (2019), "Three-dimensionally ordered mesoporous iron oxide-supported single-atom platinum: Highly active catalysts for benzene combustion", *Applied Catalyst B: Environment*, 244, 650–659.
- [56] Zhou G., He X., Liu S., Xie H., Fu M., (2015), "Phenyl VOCs catalytic combustion on supported CoMn/AC oxide catalyst", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 932–941.
- [57] Lu C.Y., Wey M.Y., (2007), "Simultaneous removal of VOC and NO by activated carbon impregnated with transition metal catalysts in combustion flue gas", *Fuel Processes and Technology*, 88, 557–567.
- [58] Maupin I., Mijoin J., Barbier J., Bion N., Belin T., Magnoux P., (2011), "Improved oxygen storage capacity on CeO₂/zeolite hybrid catalysts. Application to VOCs catalytic combustion", *Catalyst Today*, 176, 103–109.
- [59] Delimaris D., Ioannides T., (2008), "VOC oxidation over MnO_x-CeO₂ catalysts prepared by a combustion method", *Applied Catalyst B: Environment*, 84, 303–312.
- [60] Li B., (2013), "Low-temperature catalytic combustion of benzene over Ni-Mn/CeO₂/cordierite catalysts", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 2359–2363.
- [61] Li J., Li M., Zhang J., Ye D., Zhu X., Liao Q., (2013), "A microbial fuel cell capable of converting gaseous toluene to electricity", *Biochemical Engineering Journal*, 75, 39–46.
- [62] Ran J., Qiu H., Sun S., Tian L., (2018), "Short-term effects of ambient benzene and TEX (toluene, ethylbenzene, and xylene combined) on cardiorespiratory mortality in Hong Kong", *Environment International*, 117, 91–98.
- [63] Ngammuk P., Sarnsuwan K., Pojpisuthipong T., Chapman R.S., (2017), "Association Between Occupational Chemical Exposure and Acute Health Symptoms Among Bangkok Vector Control Operators, Thailand", *Journal of Health Research*, 31, 437–446.
- [64] Solsona B., (2011), "Deep oxidation of pollutants using gold deposited on a high surface area cobalt oxide prepared by a nanocasting route", *Journal of Hazardous Material*, 187, 544–552.
- [65] Scire` S., Minic` S., Crisafulli C., Satriano C., Pistone A., (2003), "Catalytic combustion of volatile organic compounds on gold/cerium oxide catalysts", *Applied Catalyst B: Environment*, 40, 43–49.
- [66] Tidahy H.L., (2008), "Nanostructured macro-mesoporous zirconia impregnated by noble metal for catalytic total oxidation of toluene", *Catalyst Today*, 137, 335–339.

- [67] Peng R., (2018), “Size effect of Pt nanoparticles on the catalytic oxidation of toluene over Pt/CeO₂ catalysts”, *Applied Catalyst B: Environment*, 220, 462–470.
- [68] Kim K.J., Ahn H.G., (2009), “Complete oxidation of toluene over bimetallic Pt-Au catalysts supported on ZnO/Al₂O₃”, *Applied Catalyst B: Environment*, 91, 308–318.
- [69] Lyu Y., Xu J., Chen S., Wang S., Liu X., (2024), “Simultaneous catalytic oxidation of toluene and CO over Cu-V/Al-Ce catalysts: Physicochemical properties-activity relationship and simultaneous oxidation mechanism”, *Journal of Hazardous Material*, 466, 133507.
- [70] Zhao S., (2024), “Hydrophobic modification of zeolite-supported platinum catalysts for complete oxidation of toluene”, *Journal of Hazardous Material*, 432, 114601.
- [71] Mao L., (2024), “Regulating asymmetric oxygen vacancies in copper-ceria catalysts for achievement of excellent toluene catalytic oxidation”, *Separation and Purification Technology*, 334, 126035.
- [72] Zhang J., (2022), “Static and dynamic quantification tracking of asymmetric oxygen vacancies in copper-ceria catalysts with superior catalytic activity”, *Applied Catalyst B: Environment*, 316, 121620.
- [73] Shen Y., (2023), “Expediting Toluene Combustion by Harmonizing the Ce-O Strength over Co-Doped CeZr Oxide Catalysts”, *Environmental Science and Technology*, 57, 1797–1806.
- [74] Su Z., (2023), “Probing the Actual Role and Activity of Oxygen Vacancies in Toluene Catalytic Oxidation: Evidence from In Situ XPS/NEXAFS and DFT + U Calculation”, *ACS Catalyst*, 13, 3444–3455.
- [75] Ismail A., (2021), “Effect of strong interaction between Co and Ce oxides in Co_xCe_{1-x}O_{2-δ} oxides on its catalytic oxidation of toluene”, *Molecular Catalyst*, 502, 111356.
- [76] Zhou Y., Wu J., Lemmon E.W., (2012), “Thermodynamic Properties of o-Xylene, m-Xylene, p-Xylene, and Ethylbenzene”, *Journal of Physics and Chemical Reference Data*, 41, 703506.
- [77] Ocal Z.B., Keyikoglu R., Karagunduz A., Yoon Y., Khataee A., (2023), “Cerium-Doped CuFe-Layered Catalyst for the Enhanced Oxidation of o-Xylene and N,N-Dimethylacetamide: Insights into the Effects of Temperature and Space Velocity”, *ACS Omega*, 8, 45474-45482.
- [78] Meng X., Gu X., Wu J., Vesovic V., (2016), “Viscosity measurements of ortho-xylene, meta-xylene, para-xylene and ethylbenzene”, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 95, 116–123.

- [79] Ma M., Gao K., Zhao D., Ma X., Ma Z., (2022), “Effect of process conditions on reaction-type adsorption of o-xylene by MCM-41 supported sulfuric acid: Model simulations of breakthrough curves”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10, 106937.
- [80] You J., Deng Y., Chen H., Ye J., Zhang S., Zhao J., (2020), “Enhancement of gaseous o-xylene degradation in a microbial fuel cell by adding *Shewanella oneidensis* MR-1”, *Chemosphere*, 252, 126571.
- [81] Wang Y., Zhang X., Shen B., Smith R.L., Guo H., (2021), “Role of impurity components and pollutant removal processes in catalytic oxidation of o-xylene from simulated coal-fired flue gas”, *Science of the Total Environment*, 764, 142805.
- [82] Wellmann A., Grazia L., Bermejo-Deval R., Sanchez-Sanchez M., Lercher J.A., (2022), “Effect of promoters on o-xylene oxidation pathways reveals nature of selective sites on TiO₂ supported vanadia”, *Journal of Catalysis*, 408, 330–338.
- [83] Chen C.S., Chen T.C., Wu H.C., Huang P.H., Kao H.M., (2021), “Platinum deposited on 2D and 3D mesoporous silica materials for the catalytic oxidation of volatile organic compounds: The oxidation of m-xylene and methanol”, *Journal of Catalysis*, 402, 275–288.
- [84] Zhao M., Cai W., Li J., (2022), “Preparation and reaction mechanism of novel CexCoyCuz oxide composite catalysts towards oxidation of o-xylene”, *Journal of Rare Earths*, 40, 1573–1583.
- [85] Wu H., Wang L., Shen Z., Zhao J., (2011), “Catalytic oxidation of toluene and p-xylene using gold supported on Co₃O₄ catalyst prepared by colloidal precipitation method”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 351, 188–195.
- [86] Wang Y., Zhang C., Liu F., He H., (2013), “Well-dispersed palladium supported on ordered mesoporous Co₃O₄ for catalytic oxidation of o-xylene”, *Applied Catalysis B: Environment*, 142, 72–79.
- [87] Zhang H., Ji F., Zhang Y., Pan Z., Lai B., (2017), “Catalytic ozonation of N,N-dimethylacetamide (DMAC) in aqueous solution using nanoscaled magnetic CuFe₂O₄”, *Separation and Purification Technology*, 193 (8), 368–377.
- [88] Chen X., (2017), “Biodegradation of N,N-dimethylacetamide by *Rhodococcus* sp. strain B83 isolated from the rhizosphere of pagoda tree”, *Journal of Environmental Science (China)*, 53, 88–98.
- [89] Princivale A., Pasini F., Perbellini L., (2010), “S-(acetamidomethyl)mercapturic acid (AMMA): A new biomarker for occupational exposure to N,N-dimethylacetamide”, *Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Science*, 878, 2515–2519.
- [90] Oechtering D., Boos J., Hempel G., (2006), “Monitoring of N,N-dimethylacetamide in children during i.v.-busulfan therapy by liquid chromatography-mass spectrometry”, *Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Science*, 838, 129–134.

- [91] Xiong Z., Lai B., Yang P., (2018), “Insight into a highly efficient electrolysis-ozone process for N,N-dimethylacetamide degradation: Quantitative analysis of the role of catalytic ozonation, fenton-like and peroxone reactions”, *Water Research*, 140, 12–23.
- [92] Behrouzeh M., Abbasi M., Osfouri S., Dianat M.J., (2020), “Treatment of DMSO and DMAC wastewaters of various industries by employing Fenton process: Process performance and kinetics study”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8 (1), 103597.
- [93] Behrouzeh M., Mehdi M., Danesh E., (2022), “Application of Photo-Fenton , Electro-Fenton , and Photo-Electro-Fenton processes for the treatment of DMSO and DMAC wastewaters”, *Arabian Journal of Chemistry*, 15, 104229.
- [94] An N., Yu Q., Liu G., Li S., Jia M., Zhang W., (2011), “Complete oxidation of formaldehyde at ambient temperature over supported Pt/Fe₂O₃ catalysts prepared by colloid-deposition method”, *Journal of Hazardous Material*, 186, 1392–1397.
- [95] Hashmi A.S.K., Schwarz K., Choi J.H., Frost T.M., (2000), “A new gold-catalyzed C-C bond formation”, *Angewandte Chemie - International Edition*, 39, 2285–2288.
- [96] Hashmi A.S.K., Rudolph M., (2008), “Gold catalysis in total synthesis”, *Chemical Society Review*, 37, 1766–1775.
- [97] Morales-Torres S., Maldonado-Hódar F.J., Pérez-Cadenas A.F., Carrasco-Marín F., (2010), “Design of low-temperature Pt-carbon combustion catalysts for VOC’s treatments”, *Journal of Hazardous Material*, 183, 814–822.
- [98] Pitkäaho S., Nevanperä T., Matejova L., Ojala S., Keiski R.L., (2013), “Oxidation of dichloromethane over Pt, Pd, Rh, and V₂O₅ catalysts supported on Al₂O₃, Al₂O₃-TiO₂ and Al₂O₃-CeO₂”, *Applied Catalyst B: Environment*, 138, 33–42.
- [99] Jamalzadeh Z., Haghghi M., Asgari N., (2014), “Synthesis and physicochemical characterizations of nanostructured Pd/carbon-clinoptilolite-CeO₂ catalyst for abatement of xylene from waste gas streams at low temperature”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20 (5), 2735–2744.
- [100] Mao M., (2016), “Metal Support Interaction in Pt Nanoparticles Partially Confined in the Mesopores of Microsized Mesoporous CeO₂ for Highly Efficient Purification of Volatile Organic Compounds”, *ACS Catalyst*, 6 (1), 418–427.
- [101] Hu Z., Liu X., Meng D., Guo Y., Guo Y., Lu G., (2016), “Effect of Ceria Crystal Plane on the Physicochemical and Catalytic Properties of Pd/Ceria for CO and Propane Oxidation”, *ACS Catalyst*, 6 (4), 2265–2279.
- [102] Rui Z., Lu Y., Ji H., (2013), “Simulation of VOCs oxidation in a catalytic nanolith”, *RSC Advances*, 3 (4), 1103–1111.
- [103] Huang S., Zhang C., He H., (2008), “Complete oxidation of o-xylene over Pd/Al₂O₃ catalyst at low temperature”, *Catalyst Today*, 139, 15–23.

- [104] Pecchi G., Reyes P., Zamora R., López T., Gómez R., (2005), “Effect of the promoter and support on the catalytic activity of Pd-CeO₂-supported catalysts for CH₄ combustion”, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80 (3), 268–272.
- [105] Cellier C., (2007), “Investigation of the preparation and activity of gold catalysts in the total oxidation of n-hexane”, *Applied Catalyst B: Environment*, 70, 406–416.
- [106] Ousmane M., (2011), “Supported Au catalysts for low-temperature abatement of propene and toluene, as model VOCs: Support effect”, *Applied Catalyst B: Environment*, 101, 629–637.
- [107] Scirè S., Riccobene P.M., Crisafulli C., (2010), “Ceria supported group IB metal catalysts for the combustion of volatile organic compounds and the preferential oxidation of CO”, *Applied Catalyst B: Environment*, 101, 109–117.
- [108] Aboukaïs A., (2016), “A comparative study of Cu, Ag and Au doped CeO₂ in the total oxidation of volatile organic compounds (VOCs)”, *Materials Chemistry and Physics*, 177, 570–576.
- [109] Sekine Y., (2002), “Oxidative decomposition of formaldehyde by metal oxides at room temperature”, *Atmospheric Environment*, 36 (35), 5543–5547.
- [110] Chang Y.F., McCarty J.G., (1996), “Novel oxygen storage components for advanced catalysts for emission control in natural gas fueled vehicles”, *Catalyst Today*, 30, 163–170.
- [111] Piumetti M., Fino D., Russo N., (2015), “Mesoporous manganese oxides prepared by solution combustion synthesis as catalysts for the total oxidation of VOCs”, *Applied Catalyst B: Environment*, 163, 277–287.
- [112] Yuranov I., Dunand N., Kiwi-Minsker L., Renken A., (2002), “Metal grids with high-porous surface as structured catalysts: Preparation, characterization and activity in propane total oxidation”, *Applied Catalyst B: Environment*, 36 (3), 183–191.
- [113] Kołodziej A., (2012), “Coupled engineering and chemical approach to the design of a catalytic structured reactor for combustion of VOCs: Cobalt oxide catalyst on knitted wire gauzes”, *Chemical Engineering Journal*, 202, 329–337.
- [114] Solsona B., Davies T.E., Garcia T., Vázquez I., Dejoz A., Taylor S.H., (2008), “Total oxidation of propane using nanocrystalline cobalt oxide and supported cobalt oxide catalysts”, *Applied Catalyst B: Environment*, 84, 176–184.
- [115] Lin L.Y., Wang C.Y., Bai H., (2015), “A comparative investigation on the low-temperature catalytic oxidation of acetone over porous aluminosilicate-supported cerium oxides”, *Chemical Engineering Journal*, 264, 835–844.
- [116] Cellier C., Ruaux V., Lahousse C., Grange P., Gaigneaux E.M., (2006), “Extent of the participation of lattice oxygen from γ -MnO₂ in VOCs total oxidation: Influence of the VOCs nature”, *Catalyst Today*, 117, 350–355.

- [117] Li W.B., Chu M., Zhuang M., and Hua J., (2004), "Catalytic oxidation of toluene on Mn-containing mixed oxides prepared in reverse microemulsions", *Catalyst Today*, 93, 205–209.
- [118] López J.M., Gilbank A.L., García T., Solsona B., Agouram S., Torrente-Murciano L., (2015), "The prevalence of surface oxygen vacancies over the mobility of bulk oxygen in nanostructured ceria for the total toluene oxidation", *Applied Catalyst B: Environment*, 175, 403–412.
- [119] Peng R., (2016), "Shape effect of Pt/CeO₂ catalysts on the catalytic oxidation of toluene", *Chemical Engineering Journal*, 306, 1234–1246.
- [120] Liao Y., He L., Zhao M., Ye D., (2017), "Ultrasonic-assisted hydrothermal synthesis of ceria nanorods and their catalytic properties for toluene oxidation", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5 (5), 5054–5060.
- [121] Dai Q., Wang X., Lu G., (2008), "Low-temperature catalytic combustion of trichloroethylene over cerium oxide and catalyst deactivation", *Applied Catalyst B: Environment*, 81, 192–202.
- [122] Gutiérrez-Ortiz J.I., de Rivas B., López-Fonseca R., González-Velasco J.R., (2006), "Catalytic purification of waste gases containing VOC mixtures with Ce/Zr solid solutions", *Applied Catalyst B: Environment*, 65, 191–200.
- [123] Wang L., (2016), "Shape dependence of nanoceria on complete catalytic oxidation of: O-xylene", *Catalyst Science and Technology*, 6 (13), 4840–4848.
- [124] Dai Q., (2012), "Catalysis oxidation of 1,2-dichloroethane and ethyl acetate over ceria nanocrystals with well-defined crystal planes", *Applied Catalyst B: Environment*, 118, 360–368.
- [125] Tang W., (2015), "Preparation of hierarchical layer-stacking Mn-Ce composite oxide for catalytic total oxidation of VOCs", *Journal of Rare Earths*, 33 (1), 62–69.
- [126] Wang Z., Chen B., Crocker M., Yu L., Shi C., (2019), "New insights into alkaline metal modified CoMn-oxide catalysts for formaldehyde oxidation at low temperatures", *Applied Catalyst A: General*, 596 (9), 117512.
- [127] Hu F., Peng Y., Chen J., Liu S., Song H., Li J., (2018), "Low content of CoOx supported on nanocrystalline CeO₂ for toluene combustion: The importance of interfaces between active sites and supports", *Applied Catalyst B: Environment*, 240, 329–336.
- [128] Kołodziej A., Łojewska J., (2005), "Optimization of structured catalyst carriers for VOC combustion", *Catalyst Today*, 105, 378–384.
- [129] Tang X., (2006), "MnOx-CeO₂ mixed oxide catalysts for complete oxidation of formaldehyde: Effect of preparation method and calcination temperature", *Applied Catalyst B: Environment*, 62, 265–273.

- [130] Peluso M.A., Pronsato E., Sambeth J.E., Thomas H.J., Busca G., (2008), “Catalytic combustion of ethanol on pure and alumina supported K-Mn oxides: An IR and flow reactor study”, *Applied Catalyst B: Environment*, 78, 73–79.
- [131] Ma C., Mu Z., He C., Li P., Li J., Hao Z., (2011), “Catalytic oxidation of benzene over nanostructured porous Co₃O₄-CeO₂ composite catalysts”, *Journal of Environmental Science*, 23 (12), 2078–2086.
- [132] Liotta L.F., (2008), “Total oxidation of propene at low temperature over Co₃O₄-CeO₂ mixed oxides: Role of surface oxygen vacancies and bulk oxygen mobility in the catalytic activity”, *Applied Catalyst A: General*, 347, 81–88.
- [133] Gutiérrez-Ortiz J.I., de Rivas B., López-Fonseca R., Martín S., González-Velasco J.R., (2007), “Structure of Mn-Zr mixed oxides catalysts and their catalytic performance in the gas-phase oxidation of chlorocarbons”, *Chemosphere*, 68 (6), 1004–1012.
- [134] Xie H., Zhao X., Zhou G., He X., Lan H., Jiang Z., (2015), “Investigating the performance of Co_xO_y/activated carbon catalysts for ethyl acetate catalytic combustion”, *Applied Surface Science*, 326, 119–123.
- [135] Ferreira Neto V.J.M., de Costa T., Magalhães A.L.L., Gaspar A.B., Pries de Oliveira P.G., Mendes F.M.T., (2018), “Propane oxidation by vanadium supported on activated carbon from sugarcane straw”, *Molecular Catalyst*, 458, 317–325.
- [136] Shu Y., Zhang F., Wang H., (2019), “Manganese-cerium mixed oxides supported on rice husk based activated carbon with high sulfur tolerance for lower temperature selective catalytic reduction of nitrogen oxides with ammonia”, *RSC Advance*, 9 (41), 23964–23972.
- [137] Yang J., Su Z., Ren S., Long H., Kong M., Jiang L., (2019), “Low-temperature SCR of NO with NH₃ over biomass char supported highly dispersed Mn–Ce mixed oxides”, *Journal of Energy Institute*, 92 (4), 883–891.
- [138] Zhou L., Zhang B., Li Z., Zhang X., Liu R., Yun J., (2020), “Amorphous-microcrystal combined manganese oxides for efficiently catalytic combustion of VOCs”, *Molecular Catalyst*, 489, 110920.
- [139] Huang S., Zhang C., He H., (2009), “In situ adsorption-catalysis system for the removal of o-xylene over an activated carbon supported Pd catalyst”, *Journal of Environmental Science*, 21 (7), 985–990.
- [140] Maldonado-Hódar F.J., Moreno-Castilla C., Pérez-Cadenas A.F., (2004), “Catalytic combustion of toluene on platinum-containing monolithic carbon aerogels”, *Applied Catalyst B: Environment*, 54 (4), 217–224.
- [141] Mallakpour S., Hatami M., Hussain C.M., (2020), “Recent innovations in functionalized layered double hydroxides: Fabrication, characterization, and industrial applications”, *Advances in Colloid and Interface Science*, 283, 102216.

- [142] Ye C., (2022), “Multifunctional capacity of CoMnFe-LDH/LDO activated peroxymonosulfate for p-arsanilic acid removal and inorganic arsenic immobilization: Performance and surface-bound radical mechanism”, *Science of Total Environment*, 806, 150379.
- [143] Mishra G., Dash B., Pandey S., (2018), “Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials”, *Applied Clay Science*, 153, 172–186.
- [144] Rives V., Del Arco M., Martín C., (2013), “Layered double hydroxides as drug carriers and for controlled release of non-steroidal antiinflammatory drugs (NSAIDs): A review”, *Journal of Control Release*, 169, 28–39.
- [145] Benício L.P.F., (2015), “Layered double hydroxides: Nanomaterials for applications in agriculture | Hidróxidos duplos lamelares: Nanomateriais para aplicações na agricultura”, *Revista Brasileira de Ciencia do Solo*, 39 (1), 1–13.
- [146] Peng C., Xing H., Xue Y., Wang J., Li J., Wang E., (2020), “Ratiometric sensing of alkaline phosphatase based on the catalytical activity from Mn-Fe layered double hydroxide nanosheets”, *Nanoscale*, 12 (3), 2022–2027.
- [147] Bouali A.C., (2020), “Zn-Al LDH growth on AA2024 and zinc and their intercalation with chloride: Comparison of crystal structure and kinetics”, *Applied Surface Science*, 501 (9), 144027.
- [148] Ye H., (2022), “Regeneration mechanism, modification strategy, and environment application of layered double hydroxides: Insights based on memory effect”, *Coordination Chemistry Reviews*, 450, 214253.
- [149] Suescum-Morales D., Jiménez J.R., Fernández-Rodríguez J.M., (2022), “Review of the Application of Hydrotalcite as CO₂ Sinks for Climate Change Mitigation”, *ChemEngineering*, 6 (4), 1–18.
- [150] Cocheci L., Barvinschi P., Pode R., Popovici E., Seftel E.M., (2010), “Structural Characterization of Some Mg/Zn–Al Type Hydrotalcites Prepared for Chromate Sorption from Wastewater”, *Chemical Bulletin of Politehnica University of Timisoara*, 55 (1), 40–45.
- [151] Kannan S., Dubey A., Knozinger H., (2005), “Synthesis and characterization of CuMgAl ternary hydrotalcites as catalysts for the hydroxylation of phenol”, *Journal of Catalyst*, 231 (2), 381–392.
- [152] Bhatta L.K.G., Subramanyam S., Chengala M.D., Olivera S., Venkatesh K., (2015), “Progress in hydrotalcite like compounds and metal-based oxides for CO₂ capture: A review”, *Journal of Cleaner Production*, 103, 171–196.
- [153] Palmer S.J., Spratt H.J., Frost R.L., (2009), “Thermal decomposition of hydrotalcites with variable cationic ratios”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 95 (1), 123–129.

- [154] Daud M., (2019), “A review on the recent advances, challenges and future aspect of layered double hydroxides (LDH)– Containing hybrids as promising adsorbents for dyes removal”, *Journal of Molecular Liquids*, 288, 110989.
- [155] Tai X.H., Lai C.W., Juan J.C., Lee K.M., (2020), "Nanocatalyst-based catalytic oxidation processes", *Nanomaterials for Air Remediation*, 1, 133-150.
- [156] Zhu W., Li Y., Zhao C., Luo J., Sun Y., Liang C., (2023), “Insights into the catalytic performance of LDHs-derived CoAlO oxides with different anions intercalation for propane total oxidation”, *Applied Surface Science*, 642 (9), 158546.
- [157] Mo S., (2016), “Rich surface Co(III) ions-enhanced Co nanocatalyst benzene/toluene oxidation performance derived from CoII/CoIII layered double hydroxide”, *Nanoscale*, 8, 15763–15773.
- [158] Sun Y., (2019), “Surface properties enhanced Mn_xAlO oxide catalysts derived from Mn_xAl layered double hydroxides for acetone catalytic oxidation at low temperature”, *Applied Catalyst B: Environment*, 251 (3), 295–304.
- [159] Zhao Q., Ge Y., Fu K., Ji N., Song C., Liu Q., (2018), “Oxidation of acetone over Co-based catalysts derived from hierarchical layer hydrotalcite: Influence of Co/Al molar ratios and calcination temperatures”, *Chemosphere*, 204, 257–266.
- [160] Li S., Wang H., Li W., Wu X., Tang W., Chen Y., (2015), “Effect of Cu substitution on promoted benzene oxidation over porous CuCo-based catalysts derived from layered double hydroxide with resistance of water vapor”, *Applied Catalyst B: Environment*, 166, 260–269.
- [161] Li S., Mo S., Li J., Liu H., Chen Y., (2016), “Promoted VOC oxidation over homogeneous porous Co_xNiAlO composite oxides derived from hydrotalcites: Effect of preparation method and doping”, *RSC Advance*, 6, 56874–56884.
- [162] Deng W., Gao B., Jia Z., Liu D., Guo L., (2021), “Co-Cr bimetallic oxides derived from layered double hydroxides with high catalytic performance for chlorinated aromatics oxidation”, *Catalysis Science and Technology*, 11 (15), 5094–5108.
- [163] Mo S., Li J., Li S., Peng J., Chen Y., (2016), “Promotional effects of Ce on the activity of Mn_xAl oxide catalysts derived from hydrotalcites for low temperature benzene oxidation”, *Catalysis Communications*, 87, 102–105.
- [164] Xu C., (2023), “Low-temperature catalytic performance of toluene oxidation over Cu-Mn oxide catalysts derived from LDH precursor”, *Fuel*, 347 (4), 128401.
- [165] Li S., Ezugwu C.I., Zhang S., Xiong Y., Liu S., (2019), “Co-doped MgAl-LDHs nanosheets supported Au nanoparticles for complete catalytic oxidation of HCHO at room temperature”, *Applied Surface Science*, 487 (3), 260–271.
- [166] Răciulete M., Layrac G., Papa F., Negrilă C., Tichit D., Marcu I.C., (2017), “Influence of Mn content on the catalytic properties of Cu-(Mn)-Zn-Mg-Al mixed oxides derived from LDH precursors in the total oxidation of methane”, *Catalyst Today*, 306, 276–286.

- [167] Keyikoglu R., Khataee A., Lin H., Orooji Y., (2022), “Vanadium (V)-doped ZnFe layered double hydroxide for enhanced sonocatalytic degradation of pymetrozine”, *Chemical Engineering Journal*, 434 (10), 134730.
- [168] Güven D.E., Akinci G., (2011), “Comparison of acid digestion techniques to determine heavy metals in sediment and soil samples”, *Gazi University Journal of Science*, 24 (1), 29–34.
- [169] Wang M., (2022), “Different lead species deactivation on Mn-Ce activated carbon supported catalyst for low-temperature SCR of NO with NH₃: Comparison of PbCl₂, Pb (NO₃)₂ and PbSO₄”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 622 (2), 549–561.
- [170] Yang J., (2019), “Iron doped effects on active sites formation over activated carbon supported Mn-Ce oxide catalysts for low-temperature SCR of NO”, *Chemical Engineering Journal*, 379, 122398.
- [171] Picasso G., Gutiérrez M., Pina M.P., Herguido J., (2007), “Preparation and characterization of Ce-Zr and Ce-Mn based oxides for n-hexane combustion: Application to catalytic membrane reactors”, *Chemical Engineering Journal*, 126, 119–130.
- [172] You X., Sheng Z., Yu D., Yang L., Xiao X., Wang S., (2017), “Influence of Mn/Ce ratio on the physicochemical properties and catalytic performance of graphene supported MnO_x-CeO₂ oxides for NH₃-SCR at low temperature”, *Applied Surface Science*, 423, 845–854.
- [173] Jin M., (2023), “Synergistic mechanism of Ce-Mn in ZSM-5 carrier catalysts for catalytic oxidation of toluene”, *Fuel*, 342, 127921.
- [174] Kodali J., Talasila S., Arunraj B., Nagarathnam R., (2021), “Activated Coconut Charcoal as a super adsorbent for the removal of organophosphorous pesticide monocrotophos from water”, *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 3, 100099.
- [175] Darvishi Chaghaganooj Z., Asasian-Kolur A., Sharifian S., Sillanpää M., (2021), “Ce and Mn/bio-waste-based activated carbon composite: Characterization, phenol adsorption and regeneration”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9 (4), 105788.
- [176] Gómez-Serrano V., Acedo-Ramos M., López-Peinado A.J., Valenzuela-Calahorra C., (1994), “Oxidation of activated carbon by hydrogen peroxide. Study of surface functional groups by FT-i.r.”, *Fuel*, 73 (3), 387–395.
- [177] Fan X., (2010), “Removal of gas-phase element mercury by activated carbon fiber impregnated with CeO₂”, *Energy and Fuels*, 24 (8), 4250–4254.
- [178] Su Z., (2020), “Roles of Oxygen Vacancies in the Bulk and Surface of CeO₂ for Toluene Catalytic Combustion”, *Environmental Science and Technology*, 54 (19), 12684–12692.

- [179] Liu H., Cui X., Lu X., Liu X., Zhang L., Chan T.S., (2021), "Mechanism of Mn incorporation into hydroxyapatite: Insights from SR-XRD, Raman, XAS, and DFT calculation", *Chemical Geology*, 579 (5), 120354.
- [180] Baek J., Shin H.S., Chung D.C., Kim B.J., (2017), "Studies on the correlation between nanostructure and pore development of polymeric precursor-based activated hard carbons: II. Transmission electron microscopy and Raman spectroscopy studies", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 54, 324–331.
- [181] Ghosh A., (2018), "CO₂ Sensing by in-situ Raman spectroscopy using activated carbon generated from mesocarp of babassu coconut", *Vibrational Spectroscopy*, 98 (4), 111–118.
- [182] Yağmur H.K., Kaya İ., (2021), "Synthesis and characterization of magnetic ZnCl₂-activated carbon produced from coconut shell for the adsorption of methylene blue", *Journal of Molecular Structure*, 1232, 130071.
- [183] Wang S., Jiao Y., Li Z., Wan Z., Han Y., Yi W., (2022), "Modulating the acidity and accessibility of HZSM-5@Al-KIT-6 catalysts for the tandem catalytic upgrading of lignin pyrolysis vapors", *Applied Catalyst A: Generation*, 656 (10), 119129.
- [184] Costa-Serge N.M., (2022), "Effect of the interlamellar anion on CuMgFe-LDH in solar photo-Fenton and Fenton-like degradation of the anticancer drug 5-fluorouracil", *Applied Catalyst B: Environment*, 315 (5), 121537.
- [185] Wu Z., (2020), "Vanadium doped hierarchical porous nickel-cobalt layered double hydroxides nanosheet arrays for high-performance supercapacitor", *Journal of Alloys and Compounds*, 838, 155604.
- [186] Suárez-Quezada M., (2016), "Photodegradation of phenol using reconstructed Ce doped Zn/Al layered double hydroxides as photocatalysts", *Catalyst Today*, 271, 213–219.
- [187] Thakar M.A., Saurabh Jha S., Phasinam K., Manne R., Qureshi Y., Hari Babu V.V., (2021), "X ray diffraction (XRD) analysis and evaluation of antioxidant activity of copper oxide nanoparticles synthesized from leaf extract of *Cissus vitifolia*", *Materials Today: Proceedings*, 51, 319–324.
- [188] Shabanian M., Hajibeygi M., Raeisi A., (2020), "FTIR characterization of layered double hydroxides and modified layered double hydroxides", *Layered Double Hydroxide Polymer Nanocomposites*, 20, 77-101.
- [189] Li P., (2018), "Tuning Electronic Structure of NiFe Layered Double Hydroxides with Vanadium Doping toward High Efficient Electrocatalytic Water Oxidation", *Advanced Energy Materials*, 8, 1–8.
- [190] Wu Y., Zhang Y., Liu M., Ma Z., (2010), "Complete catalytic oxidation of o-xylene over Mn-Ce oxides prepared using a redox-precipitation method", *Catalyst Today*, 153, 170–175.

- [191] He L., Yu Y., Zhang C., He H., (2011), "Complete catalytic oxidation of o-xylene over CeO₂ nanocubes", *Journal of Environmental Science*, 23 (1), 160–165.
- [192] Lee D.K., Kim D.S., Whang K.C., Kim S.G., (2001), "Effects of oxygen spillover on the catalytic oxidation of BTEX in air with Pt/CeO₂", *Catalyst*, 38, 800046.
- [193] Yang Z., (2023), "Mechanism of catalytic conversion of kerosene co-refining heavy oil to BTEXN by Py-GC/MS based on 'point-line-surface-body' step by step research strategy", *Fuel*, 332 (8), 125979.
- [194] Javaid R., Nanba T., (2021), "Effect of preparation method and reaction parameters on catalytic activity for ammonia synthesis", *International Journal of Hydrogen Energy*, 46, 35209–35218.
- [195] Sun P., Wang W., Dai X., Weng X., Wu Z., (2016), "Mechanism study on catalytic oxidation of chlorobenzene over Mn_xCe_{1-x}O₂/H-ZSM5 catalysts under dry and humid conditions", *Applied Catalyst B: Environment*, 198, 389–397.
- [196] Li C., (2023), "Mn/Co bimetallic MOF-derived hexagonal multilayered oxide catalysts with rich interface defects for propane total oxidation: Characterization, catalytic performance and DFT calculation", *Applied Catalyst A: General*, 668 (10), 119449.
- [197] Miao S., (2023), "Synergistic effects between Mn and Co species in CO₂ hydrogenation over xCo/MnO catalysts", *Fuel*, 362, 130853.
- [198] Novák V., Kočí P., Marek M., Štěpánek F., Blanco-García P., Jones G., (2012), "Multi-scale modelling and measurements of diffusion through porous catalytic coatings: An application to exhaust gas oxidation", *Catalyst Today*, 188 (1), 62–69.
- [199] El Kasmi A., (2023), "Insights into catalytic oxidation mechanism of CO over Cu catalyst: Experimental and modeling study", *Material Research Bulletin*, 166, 112343.
- [200] Lee H.C., Kim D.H., (2008), "Kinetics of CO and H₂ oxidation over CuO-CeO₂ catalyst in H₂ mixtures with CO₂ and H₂O", *Catalyst Today*, 132, 109–116.
- [201] Li X., Li Y., Guo M., (2022), "Novel CoMn₂O₄ as a highly efficient catalyst for the oxidation of o-, m-, p-xylene: Preparation and kinetic study", *Molecular Catalyst*, 528, 112482.
- [202] Wang J., Yang F., Wang S., Zhong H., Wu Z., Cao Z., (2019), "Reactivation of nano-Fe₃O₄/diethanolamine/rGO catalyst by using electric field in Fenton reaction", *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineering*, 99, 113–122.
- [203] Li B., (2016), "Reaction kinetics and mechanism of benzene combustion over the NiMnO₃/CeO₂/Cordierite catalyst", *Journal of Molecular Catalyst A: Chemistry*, 415, 160–167.

- [204] Sun H., (2019), “Au/Rod-like MnO₂ catalyst via thermal decomposition of manganite precursor for the catalytic oxidation of toluene”, *Catalyst Today*, 332 (4), 153–159.
- [205] Yu Q., (2022), “Layered double hydroxides-based materials as novel catalysts for gaseous VOCs abatement: Recent advances and mechanisms”, *Coordination Chemistry Reviews*, 471, 214738.
- [206] Carja G., Delahay G., (2004), “Mesoporous mixed oxides derived from pillared oxovanadates layered double hydroxides as new catalysts for the selective catalytic reduction of NO by NH₃”, *Applied Catalyst B: Environment*, 47 (1), 59–66.
- [207] He S., (2022), “A time- and space-resolved catalyst deactivation study on the conversion of glycerol to aromatics using H-ZSM-5”, *Chemical Engineering Journal*, 434 (8), 134620.
- [208] Li P., (2023), “Research on the kinetics of catalyst coke formation during biomass catalytic pyrolysis: A mini review”, *Journal of Energy Institute*, 110, 101315.
- [209] Karnjanakom S., (2017), “High selectivity and stability of Mg-doped Al-MCM-41 for in-situ catalytic upgrading fast pyrolysis bio-oil”, *Energy Conversion and Management*, 142, 272–285.
- [210] Zhang Y., Li M., Xing E., Luo Y., Shu X., (2019), “Coke evolution on mesoporous ZSM-5 during methanol to propylene reaction”, *Catalyst Communications*, 119 (8), 67–70.
- [211] Errekato A., Ibarra A., Gutierrez A., Bilbao J., Arandes J.M., Castaño P., (2017), “Catalytic deactivation pathways during the cracking of glycerol and glycerol/VGO blends under FCC unit conditions”, *Chemical Engineering Journal*, 307, 955–965.
- [212] Schulz H., (2010), “Coking’ of zeolites during methanol conversion: Basic reactions of the MTO-, MTP- and MTG processes”, *Catalyst Today*, 154, 183–194.
- [213] Su W., Li Y., Hong X., Lin K.Y.A., Tong S., (2022), “Catalytic ozonation of N, N-dimethylacetamide in aqueous solution by Fe₃O₄@SiO₂@MgO composite: Optimization, degradation pathways and mechanism”, *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineering*, 135, 104380.
- [214] Guo X., (2023), “Crystal-facet-dependent activity and N₂ yield of Ag/CeO₂ catalysts for catalytic oxidation of N, N-Dimethylformamide”, *Applied Catalyst B: Environment*, 341 (9), 123286.
- [215] Fonzeu Monguen C.K., Daniel S., Tian Z.Y., (2023), “Low-temperature deep oxidation of N,N-dimethylformamide (DMF) over CeCu binary oxides”, *Catalytic Science and Technology*, 13, 3517–3526.
- [216] Fonzeu Monguen C.K., Ding E.J., Daniel S., Jia J.Y., Gui X.H., Tian Z.Y., (2023), “Tailored Synthesis of Catalytically Active Cerium Oxide for N, N-Dimethylformamide Oxidation”, *Materials*, 16 (2), 20865.

ÖZGEÇMİŞ

Zehra Betül ÖCAL 2014 yılında Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünü bitirdi. Yine aynı yıl, Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünde , 2016 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünde yüksek lisans ve araştırma görevliliğine 2017 yılında Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünden, 2019 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünden yüksek lisans derecesini aldı. 2019 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Doktora eğitimine başladı. Tübitak 2214/a Proje desteği ile 2022-2023 yılları arasında Heidelberg Üniversitesi/Almanya'da Organik Kimya Bölümünden misafir araştırmacı ile görev aldı. Yüksek lisans ve doktora eğitimi süresince sekiz farklı uluslararası indekslerde indekslenmiş akademik yayında bildiride yer aldı.



TEZ ÇALIŞMASI KAPSAMINDA YAPILAN YAYINLAR

Ocal Z. B., Keyikoglu R., Karagunduz A., Yoon Y., Khataee A., (2023), “Cerium-Doped CuFe-Layered Catalyst for the Enhanced Oxidation of o-Xylene and N,N-Dimethylacetamide: Insights into the Effects of Temperature and Space Velocity”, ACS Omega, 8, 45474-45482.

