

Cu/Zn Oksit İkili Katalizörü Üretmek Amacıyla Malahit Cevherinin NH₃/NH₄NO₃ Liçinde Optimum pH ve NH₃ Derişiminin Yanıt Yüzey Yöntemiyle Belirlenmesi

Zümra BAKICI KARACAHAN¹ ORCID 0000-0003-0376-0956

Nizamettin DEMİRKIRAN² ORCID 0000-0001-9021-2477

Ahmet BAYSAR^{*2} ORCID 0000-0002-7017-399X

¹Munzur Üniversitesi, Güzel Sanatlar, Tasarım ve Mimarlık Fakültesi, Gastronomi ve Mutfak Sanatları Bölümü, Tunceli

²İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Malatya

Geliş tarihi: 31.01.2023

Kabul tarihi: 23.06.2023

Atıf şekli/ How to cite: BAKICI KARACAHAN, Z., DEMİRKIRAN, N., BAYSAR, A., (2023). Cu/Zn Oksit İkili Katalizörü Üretmek Amacıyla Malahit Cevherinin NH₃/NH₄NO₃ Liçinde Optimum pH ve NH₃ Derişiminin Yanıt Yüzey Yöntemiyle Belirlenmesi. Çukurova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Dergisi, 38(2), 333-345.

Öz

Bu çalışmada, bir hidrosikarbonat minerali olan malahit ve bir karbonatlı mineral olan simitsonit içeren bakır cevherinin hidrometalurjik yöntemle işlenmesi neticesinde Cu/Zn oksit ikili katalizörü üretilmiştir. Cevherden maksimum oranda bakır ve minimum oranda çinkonun liç çözeltisine geçmesini sağlayacak ancak cevherde bulunan diğer metallerin çözünmesini engelleyecek pH ve çözücü derişiminin optimum değerleri yanıt yüzey yöntemi ile belirlenmiştir. Yanıt yüzey yönteminde elde edilen deneysel bulgulara çoklu regresyon analizi yapılarak bakır ve çinko liç verimleri ile bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi gösteren ikinci dereceden model denklemler elde edilmiştir. Bakır ve çinko liç verimi üzerine NH₃ derişiminin pH'dan daha etkili bir parametre olduğu belirlenmiştir. NH₃ ve NH₄NO₃ derişimleri ile pH için optimum değerler sırasıyla 0,38 M, 0,11 M ve 9,80 olarak bulunmuştur. Optimum koşullarda cevherdeki bakırın %82,3'ünün çinkonun ise %45,1'inin çözeltiye geçtiği belirlenmiştir. Liç sonucunda elde edilen çözeltideki Cu⁺² ve Zn⁺² iyonları Na₂CO₃ çözeltisi ile çöktürülmüş ve oluşan katı ürün 350 °C'de 6 saat süreyle kalsine edilerek Cu/Zn oksit ikili katalizörü üretilmiştir. Katalizörün ağırlıkça bakır oksit içeriği yaklaşık %44 ve çinko oksit içeriği %56 olarak tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Malahit, Liç, Yanıt yüzey yöntemi, Cu/Zn oksit katalizörü

Determination of Optimum pH and NH₃ Concentration of Malachite Ore for NH₃/NH₄NO₃ Leaching by Response Surface Method to Produce Cu/Zn Oxide Binary Catalyst

Abstract

In this work, a Cu/Zn oxide binary catalyst was produced by hydrometallurgical processing of copper ore containing a hydroxy-carbonate mineral malachite and a carbonate mineral smithsonite. The aim was to

*Sorumlu yazar (Corresponding Author): Ahmet BAYSAR, ahmet.baysar@inonu.edu.tr

ascertain the pH and the solvent concentration that will lead to maximum copper and minimum zinc leaching ratios but prevent the dissolution of the other metals present in the ore. Optimum values of pH and solvent concentration were determined by the response surface method. Multiple regression analysis was applied to the experimental results and second order model equations, showing the relationship between the responses representing copper and zinc leaching ratios and independent variables, were obtained. NH₃ concentration was found to be more effective on copper and zinc leaching than the pH. Optimum values for NH₃ and NH₄NO₃ concentrations and pH were found to be 0.38 M, 0.11 M, and 9.80, respectively. Under optimum conditions, 82.3% of copper and 45.1% of zinc was leached from the malachite ore. Cu²⁺ and Zn²⁺ ions in the solution obtained as a result of leaching were precipitated with Na₂CO₃ solution and the solid product was calcined at 350 °C for 6 hours to produce a Cu/Zn oxide binary catalyst. The composition of the catalyst was approximately 44% copper oxide and 56% zinc oxide by weight.

Keywords: Malachite, Leaching, Response surface method, Cu/Zn oxide catalyst

1. GİRİŞ

Cu/Zn oksit katalizörleri yüksek katalitik aktivitelerinden, uzun ömürlü olmalarından, katalizör zehirlerine karşı yüksek dirençlerinden, düşük tepkime sıcaklığı ve basıncında kullanılabilmelerinden dolayı birçok proseste uygulama alanı bulmuşlardır. Endüstride metanol sentezi, metanol buhar reformasyon prosesi, yüksek molekülü alkol sentezi, su gazı değişim tepkimesi, dimetil eter, alken ve yüksek kalorili sentetik doğal gaz üretimi gibi tepkimelerde Cu/Zn oksit ikili katalizörleri kullanılmaktadır [1,2]. Heterojen katalizörlerin hazırlanmasında en çok başvuru yöntemlerinden birisi olan çöktürme metodu, Cu/Zn oksit ikili katalizörlerinin üretiminde de sıklıkla uygulanmaktadır [2,3].

Bakır ve çinko üretiminde temel ham madde kaynakları olarak genellikle kalkopirit (CuFeS₂) ve sfalerit (ZnS) gibi yüksek tenörlü sülfürlü cevherler kullanılır [4,5]. Bu tip cevherlerden esas olarak pirometalurjik yöntemle bakır ve çinko metallerinin üretimi gerçekleştirilmektedir. Elde edilen bakır ve çinko metallerinden bakır ve çinkonun farklı bileşiklerinin üretimi mümkün olduğundan, sözü edilen metallerin çeşitli bileşikleri için de bu cevherlerin esas kaynaklar olduğu ifade edilebilir [6]. Ancak, günümüzde düşük tenörlü oksitli/karbonatlı cevherler ile hurda metal ve endüstriyel atıklar da çeşitli metallerin ve bunların bileşiklerinin üretilmesinde ham madde kaynağı olarak değerlendirilmektedir [7-9]. Bakır ve çinko için oksitli/karbonatlı cevherler arasında sırasıyla malahit (Cu₂(CO₃)(OH)₂) ve simitsonit (ZnCO₃) en

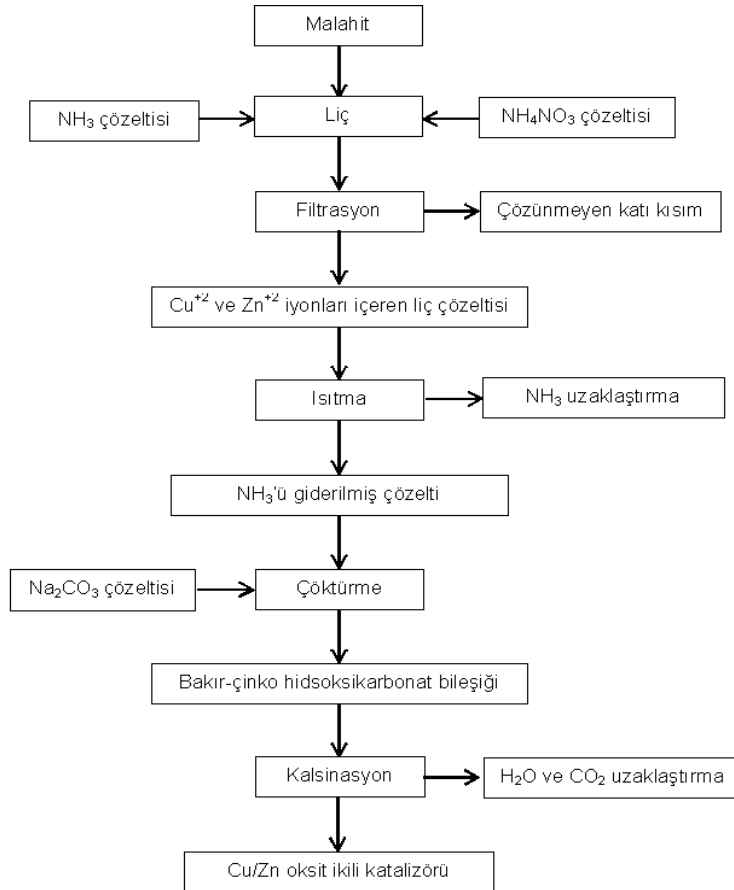
bilinen kaynaklar olup, bu tip cevherlerin işlenmesinde daha ziyade hidrometalurjik yöntem tercih edilmektedir [10-12]. Bu yöntemle oksitli/karbonatlı cevherlerin işlenebilmesi için fiziksel işlemler uygulanarak cevher kullanıma hazır hale getirildikten sonra ilk olarak liç işlemi uygulanır ve cevherdeki hedef metal çözündürülerek çözelti ortamına alınır. Liç işlemlerinde genellikle sülfürik asit gibi kuvvetli asidik çözeltiler çözücü olarak kullanıldığı zaman cevherdeki istenen metalle birlikte başta demir olmak üzere istenmeyen veya kirlilik oluşturan metaller de liç sırasında çözelti ortamına geçmektedir. Dolayısıyla, yüksek saflıkta ürün elde etmek için kirlilik oluşturan metal türlerin çözeltiden uzaklaştırılması veya istenen metal değerinin kazanılması için ayırma ve saflaştırma proseslerinin uygulanması gerekir. Saflaştırılmış ve konsantre hale getirilmiş çözeltiden elektroliz, evaporatif kristalizasyon ve çöktürme gibi kazanma yöntemlerinin uygulanmasıyla çözeltideki istenen metal değer, metalik formda veya bileşikleri formunda elde edilebilir [13,14]. Malahit ve simitsonit gibi cevherlerin hidrometalurjik metotla işlenmesi sonucunda da bakır ve çinko metalik olarak elde edilebileceği gibi çeşitli bileşikleri halinde de kazanılabilmektedir [11]. Bununla birlikte, özellikle Fe⁺³ iyonları başta olmak üzere safsızlık oluşturabilecek başka metal iyonlarını içermeyen veya en az düzeyde içeren daha temiz liç çözeltileri oluşturmak için amonyak, amonyum klorür, amonyum karbonat, amonyum nitrat gibi kimyasallar da oksitli/karbonatlı cevherlerin liçinde çözücü olarak kullanılmaktadır [15-20].

Malahit esas olarak bakırın bir hidrosikarbonat mineralidir. Farklı kaynaklardan temin edilen malahit örnekleri bakırın yanı sıra Zn, Fe ve Al gibi diğer metalleri de barındırabilmektedir [11]. Mevcut çalışmada kullanılan malahit aynı zamanda simitsonit yapısında önemli miktarda çinko, siderit yapısında demir içermektedir. Bu çalışmanın amacı, malahitten seçimli olarak bakır ve çinkoyu liç çözeltisine almak ve ilave herhangi bir ayırma ve saflaştırma işlemi uygulamadan bakır ve çinkoyu birlikte çöktürmek suretiyle ikili Cu/Zn oksit katalizörü üretmektir. Bu durumda, saf sentetik kimyasalların sulu çözeltileri yerine doğrudan liç çözeltisi kullanılarak Cu/Zn oksit katalizörü hazırlanmış olacaktır. Bu amaç için cevherin liçi uygun pH ve $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$ çözeltilerinde belirlenen oranda bakır ve çinkonun liç çözeltisine

geçmesini sağlayacak şartların belirlenmesi için iki faktörlü tam faktöriyel merkezi kompozit tasarımı ile deneyler yapılmıştır. Varyans analizi ile faktörlerin ve etkileşimlerin etkinliği belirlenmiştir. Yanıt yüzey yöntemi kullanılarak istenen liç verimi için pH ve $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$ derişiminin optimum değerleri belirlenmiştir.

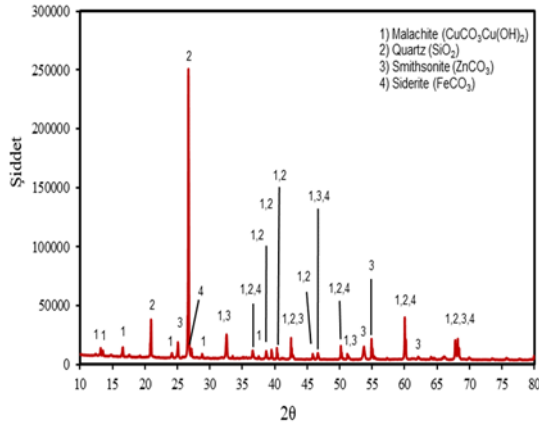
2. MATERYAL VE METOD

Çinko içeren malahit cevherinden seçimli olarak sadece bakır ve çinkonun liç edilmesi ve liç çözeltisinden Cu/Zn oksit ikili katalizörünün elde edilmesi için bir akış diyagramı Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Çinko içeren malahit cevherinden Cu/Zn oksit ikili katalizörü üretimi için akış diyagramı

Cu/Zn oksit ikili katalizörünün hazırlanmasında kullanılan malahit el örnekleri Tunceli ilinden eski bir maden yatağı çevresinden temin edilmiştir. Cevher örneği kırılıp öğütüldükten sonra elenmiş ve farklı tane boyutlarına sahip fraksiyonlar hazırlanmıştır. Cevher örneğinin yapısal analizi X-Işınları Difraktometresi (Rigaku RadB-DMax-II) ile yapılmış ve sonuçlar Şekil 2'de gösterilmiştir. 1,54050 Å dalga boyuna sahip Cu/K_α ışını altında 2θ, 10-80° arasında çekim yapılmıştır. Şekil 2'de verilen XRD spektrumundan görüleceği gibi cevherin kuvars (SiO₂), malahit (Cu₂(CO₃)(OH)₂), simitsonit (ZnCO₃) ve siderit (FeCO₃) minerallerinden oluştuğu tespit edilmiştir. Cevher örneğinin (-60+80 mesh) kimyasal analizi X-Işınları Floresans Spektrometresi (Spectro Xcpus XRF spektrometre) ile yapılmıştır. Bu analiz sonucunda cevher örneğinin %40,37 SiO₂, %24,42 ZnO, %9,61 CuO, %7,27 Fe₂O₃, %4,51 Al₂O₃ ve %3,32 diğer oksitleri (Pb, Mn, Ca ve Mg oksitler) içerdiği belirlenmiştir. Cevherin kızdırma kaybı ise 800 °C'de kül fırınında %10,5 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 2. Çalışmada kullanılan malahit cevher örneğinin XRD grafiği

Deneyisel çalışmada NH₃ ve NH₄NO₃'ten hazırlanmış olan tampon çözeltiler liç reaktifi olarak kullanılmıştır. Çizelge 1'de gösterildiği gibi bağımsız değişkenler olarak pH ve NH₃ derişimi seçilmiş ve bu iki bağımsız değişkenin değerine uygun NH₄NO₃ derişimi ise Eşitlik 1 kullanılarak hesaplanmıştır (NH₃ için 40 °C için K_b=1,86·10⁻⁵) [21].

$$pOH = pK_b - \log \frac{[NH_3]}{[NH_4NO_3]} \quad (1)$$

Eşitlik 1'e göre elde edilen çözeltilerin pH değerleri pH metre (Hanna 211) ölçümü ile teyit edilmiştir.

Çizelge 1. Merkezi kompozit tasarımda kullanılan bağımsız değişkenler ve düzeyleri

Bağımsız değişken	Kod	-α	-1	0	+1	+α
pH	A	8,67	9	9,80	10,60	10,93
NH ₃ derişimi (M)	B	0,38	1,0	2,5	4,0	4,62

Cevherden bakır ve çinkoyu birlikte liç çözeltilerine almak amacıyla 1 L hacme sahip ceketli bir cam reaktör, mekanik karıştırıcı, sirkülatörlü su banyosu ve geri soğutucudan oluşan bir deney düzeneğinden yararlanılmıştır. Her bir deneyde NH₃ ve NH₄NO₃ derişimleri bilinen çözeltilerin 500 mL'si reaktöre eklendikten sonra çözeltiler sıcaklığı sirkülatörlü su banyosu yardımıyla 40 °C'ye getirilerek -60+80 mesh ortalama tane boyutuna sahip 5 g cevher örneği çözeltilere ilave edildi. Reaktördeki çözeltiler ile katının karıştırılması işlemi 240 dk 500 rpm hızda yapılarak cevherdeki bakır ve çinkonun çözeltilerine ortamına transfer olması sağlandı. Tepkime süresi sonunda cevherin çözünmeyen kısmı ile çözeltiler filtrasyon işlemi ile birbirinden ayrıldı. Elde edilen liç çözeltilerindeki bakır ve çinko miktarları kompleksometrik titrasyon yöntemi ile belirlendi [22]. Çözünmüş olan bakır ve çinko yüzdeleri ise sırasıyla Eşitlik 2 ve Eşitlik 3 kullanılarak hesaplandı.

$$\% \text{ Çözünen Cu} = \frac{\text{Çözeltilerdeki bakır miktarı}}{\text{Cevherdeki bakır miktarı}} \times 100 \quad (2)$$

$$\% \text{ Çözünen Zn} = \frac{\text{Çözeltilerdeki çinko miktarı}}{\text{Cevherdeki çinko miktarı}} \times 100 \quad (3)$$

Deneylerde bağımsız değişkenler olarak seçilen pH ve NH₃ derişiminin (Eşitlik 1'e bağlı olarak NH₄NO₃ derişiminin) yanıt (% Cu ve % Zn) üzerine olan etkileri incelendi. Deney tasarımı iki faktörlü tam faktöriyel merkezi kompozit tasarım (MKT) uygulandı. Regresyon ve varyans analizleri (ANOVA) Design Expert 11.0 yazılımı ile yapıldı.

Katı fazdan çözeltilerine geçen Cu⁺² ve Zn⁺² iyonlarını karbonat formunda çöktürme işleminde

kullanılan stok çözelti, belirlenmiş olan optimum şartlarda liç deneyleri yapılarak hazırlandı. Hazırlanan stok çözeltide Cu^{+2} ve Zn^{+2} derişimleri sırasıyla 0,0109 M ve 0,008 M olarak ölçüldü. Çöktürme işlemi liç tepkimelerinin yapıldığı deney düzeneği kullanılarak gerçekleştirildi. Elde edilen liç çözeltisindeki NH_3 , çözeltinin 80 °C'ye ısıtılması suretiyle uzaklaştırıldı. Stok liç çözeltisinin 250 mL'lik kısmı reaktöre eklendikten sonra çözelti sıcaklığı 70 °C'ye getirildi. Bu çözelti üzerine stokiyometrik oranın %30 fazlası kadar Na_2CO_3 çözeltisinin 250 mL'si 80 dk süresince bir büret yardımı ile damla damla eklendi ve 250 rpm karıştırma hızı uygulandı. Na_2CO_3 çözeltisinin tamamı eklendikten sonra 60 dk süre ile belirtilen karıştırma hızında yaşlandırma işlemi gerçekleştirildi. Tepkime süresince çözelti pH'ı yaklaşık 6 civarında tutuldu [23]. Tepkime sonunda çözeltinin oda sıcaklığına soğuması için beklendi. Daha sonra reaktördeki katı ile sıvı filtrasyon işlemiyle birbirinden ayrıldı. Oluşan katı çökelek saf su ile yıkandıktan sonra 120 °C'deki etüvde 24 saat boyunca kurutuldu. Kurutulan çökelek 350 °C'de 6 saat süresince bir tüp fırında O_2 akımı altında kalsinasyon işlemine tabi tutuldu. Kalsinasyondan önce ve kalsinasyon sonrası elde edilen katı ürünün yapısal analizi X-Işımları Difraktometresi ile yapıldı. Katalizörün bakır ve çinko içerikleri ise asit çözeltisinde çözündürüldükten sonra kompleksometrik titrasyonla tayin edildi.

Benzenden fenolün tek kademeli katalitik oksidasyon deneyleri 100 mL'lik üç boyunlu ceketli bir cam reaktörde yürütüldü. Reaktör içeriğinin tam olarak karıştırılması için manyetik balık kullanıldı. Reaksiyon süresince sıcaklığın sabit tutulması amacıyla sabit sıcaklık sirkülatörü ve buharlaşmayı engellemek için geri soğutucu kullanıldı. Deneylerde reaktöre asetonitrilde hazırlanan belirlenmiş derişimdeki benzen çözeltisinin 25 mL'si eklendikten sonra çözelti sıcaklığı sirkülatörlü su banyosuyla istenen sıcaklığa getirildi, oksijen gazı (1 atm) kabarcık oluşturacak şekilde sürekli beslendi. İndirgeyici ajan olarak L-askorbik asit ve katalizör ilavesiyle reaksiyon başlatıldı. Reaksiyonun başlatılmasından sonra belirli zaman aralıklarında 0.3 mL numuneler alındı, asetonitrille 1 mL'ye seyreltilerek santrifüj

edildi. Süpematant kısmı 0.45 µm hidrofilik (PTFE) enjeksiyon filtrelerden geçirilerek viallere bırakıldı. Elde edilen ürünler HPLC cihazı ile analiz edildi.

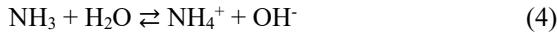
3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Katalitik olmayan heterojen tepkimelere bir örnek oluşturan liç tepkimelerinin üzerine çözücü derişimi, tepkime sıcaklığı, katı malzemenin ortalama tane boyutu, katı/sıvı oranı ve karıştırılma hızı gibi parametrelerin etkisinin olduğu bilinmektedir. Bunların yanı sıra, çözelti pH'ı, reaktör geometrisi ve karıştırıcı tipi gibi başka faktörler de liç verimi üzerinde az veya çok etkili olabilmektedir. Liç çözeltisi olarak zayıf asit veya bazlar çözücü olarak kullanıldığı zaman çözelti pH'ı liç verimi üzerinde önemli bir etki gösterebilir. Özellikle bazik karakterli cevherlerin hafif asidik karaktere sahip çözücülerde liç işlemine tabi tutulması durumunda, liç işleminde esas olarak sorumlu olan H_3O^+ iyonlarının harcanması sebebiyle yeterli bir liç verimine ulaşamayabilir. Bu durumda, çözelti derişimini yüksek tutmak veya liç işlemi daha uzun sürelerde yürütmek gerekebilir. Bununla birlikte çözelti pH'ı, liç çözeltisinde bulunması istenmeyen metal türlerin liç işlemi esnasında hidroksit formunda çökmesini sağlayarak uzaklaştırılması veya ortam pH'ından dolayı çözümlerinin engellenmesi bakımından ve bazı metal türlerin çözünür kompleks iyonlar oluşturarak çökmelerinin önlenmesi açısından da önemli bir etkiye sahiptir. Özellikle cevherin yapısında bulunan demirin çözünmesinin önlenmesinde veya ortamda bulunan Fe^{+3} iyonlarının çöktürülmesinde ortamın pH değeri oldukça önemlidir.

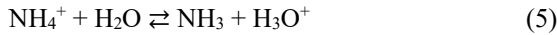
Tepkime sıcaklığı, ortalama tane boyutu, katı/sıvı oranı ve karıştırma hızının yukarıda verilmiş olan değerleri deneysel olarak belirlendikten sonra, bu parametreler belirtilen değerlerde sabit tutularak NH_3 derişimi ve çözelti pH değerinin cevherdeki bakır ve çinkonun çözünürlüğü üzerine olan etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada elde edilen ikili Cu/Zn oksit katalizörü fenolün sıvı fazda oksidasyonunda (bu reaksiyon için istenilen Cu/Zn oranı 70/30'dur) kullanılmak üzere hazırlandığı için bakır

iyonlarının mümkün olan en yüksek, çinko iyonlarının ise mümkün olan en düşük değerlerde liç çözeltisine geçmesini sağlayan optimum pH ve NH₃ derişimi değerleri belirlenmiştir.

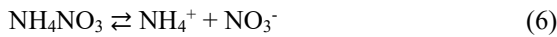
Bazik özelliğe sahip bir cevherin zayıf bir baz olan NH₃ ortamında çözünmesi için H₃O⁺ iyonlarına ihtiyaç vardır. NH₃ sulu ortamda Eşitlik 4'teki tepkimeye göre NH₄⁺ iyonunu oluşturur.



Oluşan NH₄⁺ iyonu Eşitlik 5'te gösterilmiş olan hidroliz tepkimesiyle H₃O⁺ iyonunun oluşmasını sağlar.

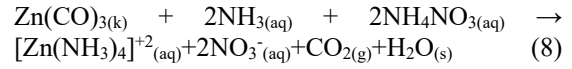
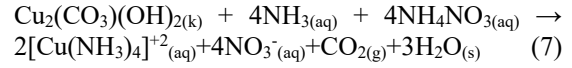


Bununla birlikte tampon bir çözelti oluşturmak amacıyla kullanılan zayıf asit özelliğine sahip NH₄NO₃ tuzu sulu ortamda Eşitlik 6'daki gibi iyonlaşır.



Eşitlik 6'da görülen NH₄⁺ iyonu da su ile hidroliz tepkimesi verir ve Eşitlik 5'teki tepkimeye göre yine NH₃ ve H₃O⁺ oluşturur. Çözelti ortamında bulunan NH₃ ve NH₄⁺ iyonu liç işleminde önemli bir rol oynarlar. NH₄⁺ iyonunun hidrolizi sonucu oluşan H₃O⁺ iyonları da cevherin çözünmesinde görev alırken, NH₃ çözelti ortamına geçen Cu⁺² ve Zn⁺² ile çözünürlüğü yüksek olan kararlı tetramin komplekslerinin oluşmasını sağlar. Oluşan bu kompleks iyonlar çözeltinin pH değeri yüksek olmasına rağmen bir çökelek oluşturmadan çözelti ortamında çözünür halde bulunurlar. Böylece Eşitlik 5'te görülen NH₃ ve H₃O⁺ harcandıkça eşitliğin sol tarafındaki NH₄⁺ iyonu H₂O ile tepkime vererek NH₃ ve H₃O⁺ oluşturur. Böylece NH₄⁺ iyonunun esas kaynağı olan Eşitlik 4'teki tepkime de NH₄⁺ oluşturmak için sağa doğru ilerleyecektir. Ancak, Eşitlik 4'teki tepkime sağa doğru ilerledikçe çözelti ortamında OH⁻ iyonu miktarında bir artış söz konusu olabilir. OH⁻ iyonu miktarında meydana gelebilecek bu artış neticesinde çözelti ortamında bulunan Cu⁺² ve Zn⁺² iyonları Cu(OH)₂ ve Zn(OH)₂ türlerini oluşturarak çökebilirler. Fakat oluşabilecek Cu(OH)₂ ve Zn(OH)₂ türleri ortamdaki aşırı NH₃ ile

tepkime vererek yine tetramin komplekslerini oluştururlar [24-26]. Bununla birlikte, oluşan H₃O⁺ ortamdaki OH⁻ ile nötrleşme tepkimesi vererek H₂O da oluşabilir. Dolayısıyla, çözelti ortamının pH değeri fazla değişmeden hemen hemen sabit kalmış olur. Netice olarak çinko içeren malahit cevheri NH₃ ve NH₄NO₃ içeren sulu çözeltiye ilave edildiği zaman Eşitlik 7 ve Eşitlik 8'de gösterilmiş olan toplam tepkimelere göre çözünme işlemi gerçekleşir ve cevherin yapısındaki bakır ile çinko çözelti ortamında [Cu(NH₃)₄]²⁺ ile [Zn(NH₃)₄]²⁺ kompleks iyonları halinde bulunur.



Deney tasarımında yanıt yüzey yöntemi (YYY) bağımlı değişken üzerine bağımsız değişkenlerin etkilerini belirlemek ve optimum yanıtı elde etmek için kullanılabilir. YYY'nin en çok kullanılan yöntemlerinden birisi merkezi kompozit tasarım (MKT) olup faktörlerin düzeylerini belirlemek ve yanıt tahmini için ikinci derece bir polinom modeli elde etmek için kullanılır [27]. Bu çalışmada, toplam deney sayısı 2ⁿ faktöriyel düzeninde 2ⁿ+2n+n₀ ifadesinden hesaplanmıştır. Burada, n bağımsız değişken sayısını ve n₀ ise merkezi noktayı temsil etmektedir. Deneylerde bağımsız değişken sayısı 2 olduğundan, 2²=4 faktöriyel nokta ve 2x2=4 eksenel nokta bulunmaktadır. Merkezi noktada yapılacak tekrar deney sayısı 5 olarak seçilmiş olup toplam deney sayısı 13 olarak belirlenmiştir. Oluşturulan deney planı ve bu deneylerden elde edilen yanıtlar (% Cu ve % Zn) Çizelge 2'de verilmiştir.

Değişkenler arasındaki ilişkiyi temsil edecek modeli belirlemek amacıyla deney sonuçlarına çoklu regresyon analizi uygulandıktan sonra bakır ve çinko liç verimlerini temsil eden yanıtlar ile bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi gösteren ikinci dereceden model denklemleri sırasıyla Eşitlik 9 ve Eşitlik 10'da verilmiştir.

$$\% \text{ Cu} = 346,29 - 47,099\text{A} - 10,42\text{B} + 1,6\text{AB} + 2,03\text{A}^2 - 0,22\text{B}^2 \quad (9)$$

$$\% \text{Zn} = 399,68 - 75,07A + 47,98B - 3,83AB + 3,91A^2 - 0,45B^2 \quad (10)$$

Eşitlik 9 ve 10'daki modellerin istatistiksel önemleri ve uygunlukları, varyans analizi ve F-testi yapılarak belirlenebilir. Elde edilen deneysel sonuçlar için varyans analiz sonuçları belirlenmiş ve bu sonuçlar F testine göre yorumlanmıştır. Bakır ve çinko liç yanıtları için varyans analiz sonuçları sırasıyla Çizelge 3 ve 4'te gösterilmiştir.

Bağımsız değişkenler ile yanıtlar arasındaki iki-faktörlü ve ikinci dereceden etkileşimler için Prob>F değerleri incelendiği zaman, pH-pH (A²), NH₃ derişimi-NH₃ derişimi (B²) ve pH-NH₃

derişimi (AB) etkileşimi için Çizelge 3'ten bu değerlerin 0,05'ten küçük olduğu görülmektedir. Böylece bu etkileşimlerin bakır liçi üzerinde bir etkiye sahip oldukları ifade edilebilir. Çizelge 4'ten pH-pH (A²) ve pH-NH₃ derişimi (AB) etkileşimi için Prob>F değerlerinin 0,05'ten küçük olduğu ve NH₃-NH₃ etkileşimi için Prob>F değerlerinin 0,05'ten büyük olduğu gözlenmektedir. Dolayısıyla çinko liçinde kuadratik terim olan pH-pH (A²) ve iki-faktörlü terim olan pH-NH₃ derişiminin (AB) yanıt (% Zn) üzerinde bir etkiye sahip olduğunu ve NH₃-NH₃ (B²) derişiminin % Zn yanıtı üzerinde etkili olmadığını söylemek mümkündür. Böylece çinko için zenginleştirilmiş ikinci dereceden model denklemi Eşitlik 11 ile ifade edilebilir.

Çizelge 2. Merkezi kompozit tasarımı deney tablosu ve elde edilen deneysel sonuçları

Deney Sırası	A: pH	B: NH ₃ derişimi (M)	NH ₄ NO ₃ derişimi (M)	% Cu	% Zn
1	8,67	2,50	9,95	98,1	79,6
2	10,60	1,00	0,05	80,9	50,4
3	9,00	4,00	7,45	99,3	86,3
4	9,80	2,50	0,74	91,5	61,7
5	9,80	2,50	0,74	91,5	64,1
6	9,80	2,50	0,74	91,7	63,8
7	10,60	4,00	0,19	97,8	67,3
8	9,80	2,50	0,74	91,8	61,4
9	9,00	1,00	1,86	90,1	51,0
10	10,93	2,50	0,05	90,7	57,3
11	9,80	0,38	0,11	82,3	45,1
12	9,80	2,50	0,74	91,0	63,3
13	9,80	4,62	1,36	99,3	77,6

$$\% \text{Zn} = 422,01 - 79,20A + 45,71B - 3,83AB + 4,12A^2 \quad (11)$$

Elde edilen zenginleştirilmiş çinko model denklemine göre çinko liç yanıtları için varyans analiz sonuçları Çizelge 5'te gösterilmiştir.

Eşitlik 11'de çinko liçi için verilmiş olan istatistiksel modelin R² ve R²_{adj} değerleri ise sırasıyla 0,9771 ve 0,9657 olarak bulunmuştur. Yüksek R² değerleri bakır ve çinko liç yanıtları için belirlenmiş olan modellerden elde edilen değerler ile deneysel olarak elde edilen sonuçlar arasında iyi bir uyum olduğunu göstermektedir. Bu uyumu görmek amacıyla deneysel olarak elde edilen yanıt değerlerine karşı model denkleminde hesaplanan değerlerin grafiği bakır liçi için Şekil 3'de, çinko liçi için ise Şekil 4'te verilmiştir. Bu şekillerden tahmin edilen değerler ile deneysel değerler

arasındaki uyumun oldukça iyi olduğu gözlenmektedir.

Ayrıca, Çizelge 3 ve 5'te verilmiş olan yeterli hassasiyet değeri belirlenen modelin deneysel sonuçlar arasındaki ilişkiyi tarif etmede kullanılabilir. 4'ten büyük yeterli bir hassasiyet değerinin belirlenmesi modelin uygun olduğunu gösterir. Bakır ve çinko liçi için yeterli hassasiyet değerleri sırasıyla 54,12 ve 31,63 olarak belirlenmiştir. Belirtilen yeterli hassasiyet değerleri de bakır ve çinko liçi için model denklemlerinin deneysel sonuçların tahmininde oldukça hassas olduğuna işaret etmektedir.

Bağımsız parametrelerin birbirleriyle etkileşimi ve sonuç arasındaki ilişkiyi göstermesi bakımından model denkleminde elde edilen üç boyutlu yanıt

yüzey ve iki boyutlu kontur grafikler kullanılabilir. Bu grafikler üzerinde optimum deney koşulları da gözlemlenebilir. Bakır ve çinko liçinde yanıt üzerindeki etkileri incelenen pH ve NH₃ derişimi arasındaki

etkileşimin üç boyutlu yanıt yüzey ve iki boyutlu kontur grafikleri sırasıyla Şekil 5 ve 6'da verilmiştir.

Çizelge 3. Merkezi kompozit tasarımda % Cu için ANOVA sonuçları

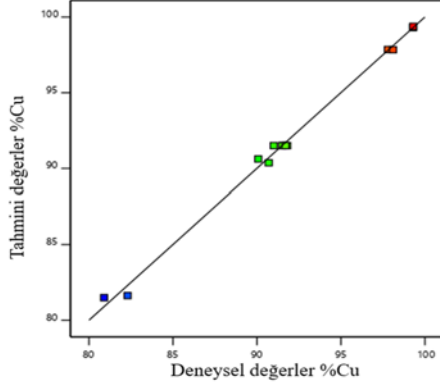
Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F değeri	Prob>F
Model	400,05	5	80,01	337,77	<0,0001
A-pH	55,89	1	55,89	235,94	< 0,0001
B-[NH ₃]	314,33	1	314,33	1326,95	< 0,0001
AB	14,75	1	14,75	62,25	< 0,0001
A ²	11,74	1	11,74	49,57	0,0002
B ²	1,67	1	1,67	7,04	0,0328
Atk	1,66	7	0,2369		
Uyum eksikliği	1,28	3	0,4258	4,47	0,0909
Saf Hata	0,3807	4	0,0952		
Toplam	401,71	12			
R ² =0,9959 Yeterli hassasiyet=54,12					
R _{adj.} ² =0,9929					

Çizelge 4. Merkezi kompozit tasarımda % Zn için ANOVA sonuçları

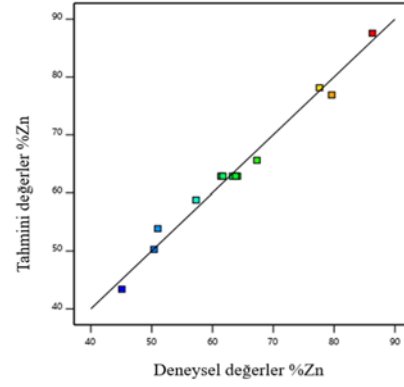
Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F değeri	Prob>F
Model	1672,50	5	334,50	73,98	<0,0001
A-pH	327,00	1	327,00	72,32	< 0,0001
B-[NH ₃]	1203,39	1	1203,39	266,13	< 0,0001
AB	84,55	1	84,55	18,70	0,0035
A ²	43,58	1	43,58	9,64	0,0172
B ²	7,30	1	7,30	1,62	0,2444
Atk	31,65	7	4,52		
Uyum eksikliği	25,56	3	8,52	5,59	0,0648
Saf Hata	6,09	4	1,52		
Toplam	1704,16	12			
R ² =0,9814 Yeterli hassasiyet=30,58					
R _{adj.} ² =0,9682					

Çizelge 5. Merkezi kompozit tasarımda zenginleştirilmiş modelde % Zn için ANOVA sonuçları

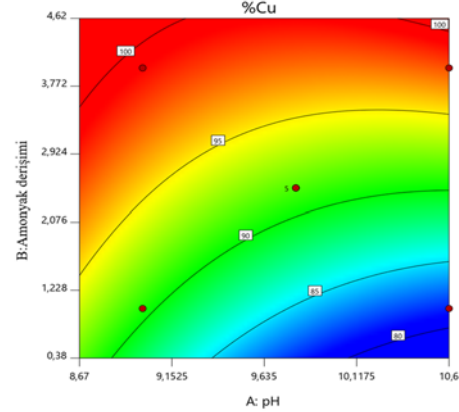
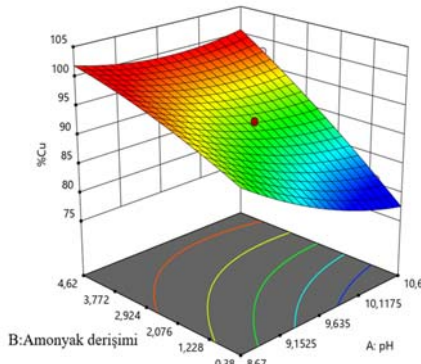
Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F değeri	Prob>F
Model	1665,20	4	416,30	85,49	<0,0001
A-pH	327,00	1	327,00	67,15	< 0,0001
B-[NH ₃]	1204,18	1	1204,18	247,30	< 0,0001
AB	84,55	1	84,55	17,36	0,0031
A ²	49,24	1	49,24	10,11	0,0130
Atk	38,95	8	4,87		
Uyum eksikliği	32,86	4	8,22	5,39	0,0657
Saf Hata	6,09	4	1,52		
Toplam	1704,16	12			
R ² =0,9771 Yeterli hassasiyet=31,63					
R _{adj.} ² =0,9657					



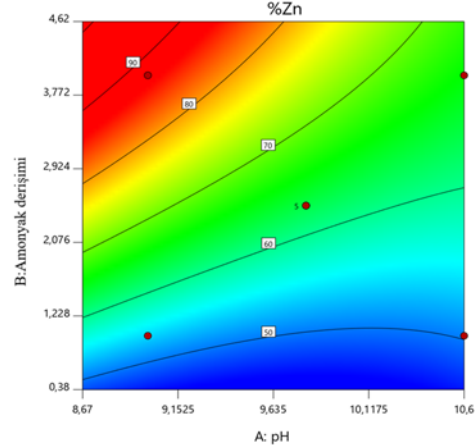
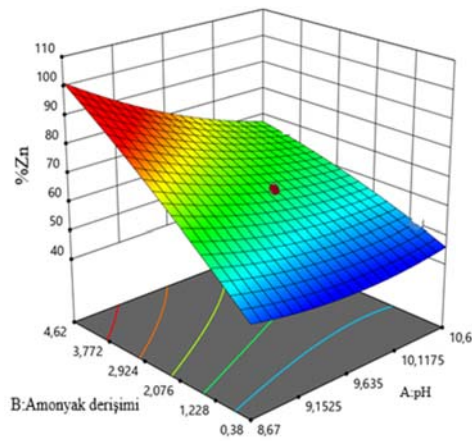
Şekil 3. Bakır liçi için tahmini ve deneysel değerler grafiği



Şekil 4. Çinko liçi için tahmini ve deneysel değerler grafiği



Şekil 5. Merkezi kompozit tasarıma göre oluşturulan bakır çözünmesi için bağımsız iki değişkenin etkileşimi ve sonuç üzerine etkisini gösteren üç boyutlu (3D) ve kontur grafikleri

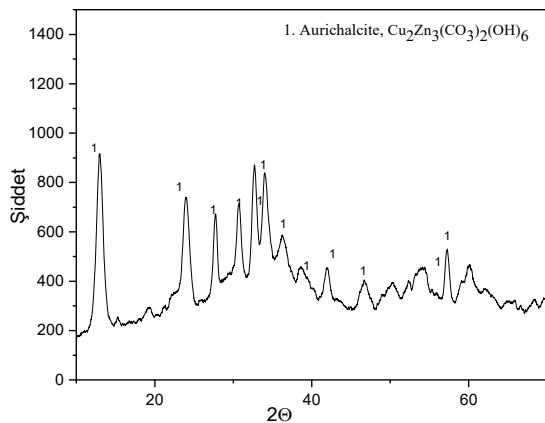


Şekil 6. Merkezi kompozit tasarıma göre oluşturulan çinko çözünmesi için bağımsız iki değişkenin etkileşimi ve sonuç üzerine etkisini gösteren üç boyutlu (3D) ve kontur grafikleri

Şekil 5'te bakır liç veriminin ve Şekil 6'da çinko liç veriminin pH artışından olumsuz etkilendiği, buna karşılık NH₃ derişimindeki artışın liç verimlerini olumlu yönde etkilediği anlaşılmaktadır. Böylece NH₃ derişiminin hem bakır hem de çinkonun liç verimi üzerinde çözelti pH'ından daha etkili bir parametre olduğu söylenebilir.

Malahit cevherinden çözelti ortamına transfer edilen maksimum bakır ve minimum çinko liç yüzdesini veren optimum deneysel şartlar Design Expert'in desirability fonksiyonu kullanılarak belirlenmiştir. Buna göre optimum şartlar pH'ın 9,80, NH₃ derişiminin 0,38 M ve Eşitlik 1'e göre hesaplanan NH₄NO₃ derişiminin 0,11 M olduğu tespit edilmiştir. Bu şartlar altında çözeltiye alınan bakır ve çinko liç verimleri sırasıyla %82,3 ve %45,1 olarak belirlenmiştir.

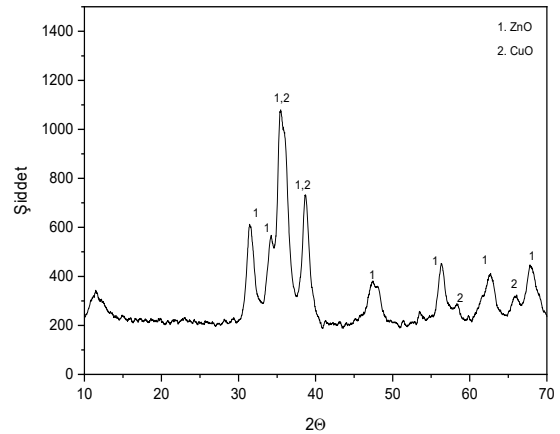
Malahit cevherindeki bakır ve çinko liçi için optimum NH₃ derişimi ve pH değeri belirlendikten sonra hazırlanmış olan liç çözeltisinden Cu⁺² ve Zn⁺² iyonlarının çöktürülmesi deneyleri yapılmıştır. Çözeltideki Cu⁺² ve Zn⁺² iyonlarının Na₂CO₃ çözeltisi ile çöktürülmesi neticesinde elde edilmiş olan karbonat formundaki katı ürüne ait XRD analiz sonucu Şekil 7'de verilmiştir. Bu şekilde, Cu₂Zn₃(CO₃)₂(OH)₆, aurichalcite piklerinin yer aldığı gözlenmektedir.



Şekil 7. Çöktürme işlemi sonunda elde edilen katı ürüne ait XRD spektrumu

Elde edilen katı ürünün katalizör olarak kullanılabilmesi için kalsine edilmesi gerekir. 350 °C'de 6 saat süresince bir tüp fırında kalsinasyon işlemi sonucunda elde edilen ürüne ait XRD analiz sonucu Şekil 7'de verilmiştir. Şekil 8'de CuO ve ZnO piklerinin yer aldığı gözlenmektedir. Kalsinasyondan sonra elde edilen oksit formundaki üründe yaklaşık %44 CuO ve %56 ZnO içeriği belirlenmiştir.

Fenol kimya endüstrinde kullanılan önemli kimyasallardan biridir. Başlıca zirai ilaç, yapay elyaf, boya, fenolik reçine, polimer ve anti oksidanların üretiminde kullanılmaktadır [28,29]. Dünya genelinde fenol daha ziyade çok basamaklı kümen prosesi ile üretilmektedir. Ancak, bu prosesin çevresel açıdan dezavantajları olmasının yanı sıra yüksek enerji gerektirmesi ve fazlaca yan ürünlerin oluşması gibi olumsuzlukları söz konusudur [30,31]. Bu sebeple alternatif fenol üretim prosesleri üzerinde çalışmalar yürütülmektedir. Benzenin doğrudan oksidasyonu ile tek basamakta fenol üretiminin ekonomik açıdan daha uygun olduğu belirtilmiştir [28-32]. Benzenin gaz veya sıvı fazda fenole tek basamaklı katalitik oksidasyonu ile fenol üretmek mümkündür. Bu üretim prosesi katalitik bir proses olduğu için çok çeşitli katalizörler geliştirilmiştir. Ancak, genellikle yüksek fenol verimine ulaşamadığı tespit edilmiştir [28-30].



Şekil 8. Kalsinasyon işlemi sonunda elde edilen oksit ürüne ait XRD spektrumu

Çizelge 6. Benzenin fenole sıvı faz katalitik oksidasyonunda kullanılan bazı katalizörler ve fenol verimleri

Katalizör	Fenol verimi (%)	Kaynak
Cu/TiO ₂	0,60	[33]
Cu/SiO ₂	1,40	
Cu/Al ₂ O ₃	1,40	
Cu/SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2,10	[34]
FeCu/TiO ₂	0,45	[35]
FeV/TiO ₂	2,28	
Cu/ZnO	3,03	[36]
V ₂ O ₅	2,50	[37]
Cu/ZnO	3,16	Bu çalışma

Bu çalışmada üretilen Cu/Zn oksit katalizörünün benzenin sıvı fazda tek basamaklı katalitik oksidasyonu ile fenol üretiminde kullanılıp kullanılmayacağını belirlemek amacıyla deneyler yapılmıştır. Bu deneyler sonucunda malahitten üretilmiş olan Cu/Zn oksit katalizörünün söz konusu proseste kullanılabileceği belirlenmiştir. Deneylerde en yüksek fenol verimi %3,16 olarak tespit edilmiştir. Çizelge 6'da benzenin sıvı fazda tek basamaklı katalitik oksidasyonu ile fenol üretiminde kullanılan bazı katalizörler ve elde edilen fenol verimleri gösterilmiştir.

Farklı katalizörler kullanılarak benzenden fenol üretiminde verimin düşük olduğu Çizelge 6'da gözlenmektedir. Bu çalışmada elde edilen fenol veriminin diğer katalizörlerin kullanılmasıyla elde edilen verime göre bir miktar daha fazla olduğu da Çizelge 6'dan anlaşılmaktadır.

4. SONUÇLAR

Mevcut çalışmada, malahit cevherinden bakır ve çinkonun hidrometalurjik yöntemle liç edilmesi ve elde edilen çözeltiden çöktürme yöntemiyle Cu/Zn oksit katalizörlerinin sentezlenmesi ve sentezlenen katalizörün benzenin fenole tek kademeli sıvı faz reaksiyonu için kullanılabiliği incelendi. Cevherdeki bakır ve çinkonun liçi için NH₃/NH₄NO₃ tampon çözeltileri kullanıldı. Liç işlemi ile çözelti ortamına geçen bakır ve çinko miktarları bağımsız değişkenler olarak seçilen NH₃ derişimi ve ortam pH'nın optimum değerleri yanıt

yüzey yöntemi ile belirlendi. Deneylerden elde edilen bulgulara çoklu regresyon analizi uygulandı ve bakır ile çinko liç verimlerini temsil eden yanıtlar ile bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi gösteren model denklemler oluşturuldu. Çözelti pH'ında meydana gelen bir artışın hem bakır hem de çinko liç verimlerini olumsuz yönde etkilediği buna karşılık NH₃ derişimindeki artışın ise her iki tür için liç verimlerinde bir artış sağladığı gözlemlendi. Bu bulguya dayanarak malahit cevherinden bakır ve çinko liçi üzerinde NH₃ derişiminin çözelti pH'ından daha etkili bir parametre olduğu sonucuna varıldı. Bu koşullarda yapılan liç işleminde cevherdeki bakırın %82,3'ünün ve çinkonun ise %45,1'inin çözelti ortamına transfer edildiği belirlendi. Liç çözeltisinden Cu⁺² ve Zn⁺² iyonlarını çöktürmek için Na₂CO₃ kullanıldığından oluşan katı fazda bakır ve çinkonun karbonat formunda oldukları XRD analizi ile belirlendi. Bu katı, 350 °C sıcaklıkta kalsine edilerek ikili Cu/Zn oksit katalizörü üretildi. Sentezlenen katalizör benzenin fenole tek kademeli oksidasyon reaksiyonunda kullanılabiliği incelendi ve belirlenen şartlar altında fenol verimi %3,16 olarak bulundu.

Bu çalışmada, ülkemizde mevcut olan ve bakırla birlikte önemli miktarda çinko da içeren bir malahit cevherinden, endüstride önemli kullanım yeri bulan Cu/Zn oksit ikili katalizörü üretildi. Uygulanan bu yöntemle Cu/Zn oksit ikili katalizörlerinin hazırlanması için yüksek saflıkta bakır ve çinko bileşiklerinin kullanılmasına gerek kalmadan doğrudan cevher kullanılarak liç çözeltisine alınan bakır ve çinkonun birlikte çöktürülmesi ile ikili katalizörler hazırlanabilir. Bu da katalizörün üretim maliyetine olumlu yönde bir katkı yapacaktır. Ayrıca, liç koşullarının ayarlanmasıyla çözelti ortamına geçen bakır ve çinko miktarlarının istenen oranda olması da sağlanabilir. Böylece istenen bileşime sahip Cu/Zn oksit ikili katalizörleri üretmek mümkün olabilecektir.

5. TEŞEKKÜR

Bu çalışma, İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir (Proje numarası: FDK-2018-1451).

6. KAYNAKLAR

1. Aslan, G., 2005. Metal Oksitler ile İyileştirilmiş Alkan Dehidrojenasyon İkili Katalizörlerinin Hazırlanması ve Tanımlanması. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 69.
2. Baysar, A., 1985. In Situ FTIR Spectroscopy of Adsorbed Species on Mixed Metal Oxide Catalysts for Higher Alcohol Synthesis. M. Sc. Thesis, Iowa State University, Graduate Collage, Ames, Iowa, USA, 202.
3. Mota, N., Guil-Lopez, R., Pawelec, B.G., Fierro, L.G., Navarro, R.M., 2018. Highly Active Cu/ZnO-Al Catalyst for Methanol Synthesis: Effect of Aging on its Structure and Activity. Royal Society of Chemistry Advances, 8(37), 20619-20629.
4. Aydoğan, S., Aras, A., Canbazoglu, M., 2005a. Dissolution Kinetics of Sphalerite in Acidic Ferric Chloride Leaching. Chemical Engineering Journal, 114(1-3), 67-72.
5. Ekmekyapar, A., Aktaş, E., Künkül, A., Demirkıran, N., 2012. Investigation of Leaching Kinetics of Copper from Malachite Ore in Ammonium Nitrate Solutions. Metallurgical and Materials Transactions B., 43(4), 764-772.
6. Habashi, F., 1997. Handbook of Extactive Metallurgy. Wiley Company, Weinheim, Germany, 1228.
7. Long, X., Chen, Y., Chen, J., Xu, Z., Liu, Q., Du, Z., 2016. The Effect of Water Molecules on the Thiol Collector Interaction on the Galena (Pbs) and Sphalerite (Zns) Surfaces: A DFT study. Applied Surface Science, 389, 103-111.
8. Faris, N., Ram, R., Chen, M., Tardio, J., Pownceby, M. I., Jones, L., McMaster, S., Webster, N.A.S, Bhargava, S., 2017. The Effect of Thermal Pre-Treatment on the Dissolution of Chalcopyrite (Cufes₂) in Sulfuric Acid Media. Hydrometallurgy, 169, 68-78.
9. Liu, H., Xia, J., Nie, Z, Liu, L., Wang, L, Ma, C., Zheng, L., Zhao, Y., Wen, W., 2017. Comparative study of S, Fe and Cu Speciation Transformation During Chalcopyrite Bioleaching by Mixed Mesophiles and Mixed Thermophiles. Minerals Engineering. 106, 22-32.
10. Zhang, Y., Deng, J., Chen, J., Yu, R., Xing, X., 2013. Leaching of Zinc from Calcined Smithsonite Using Sodium Hydroxide. Hydrometallurgy, 131-132, 89-92.
11. Ekmekyapar, A., Demirkıran, N., Künkül, A., Aktaş, E., 2015. Leaching of Malachite Ore in Ammonium Sulfate Solutions and Production of Copper Oxide. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 32(1), 155-165.
12. Tanaydın, M.K., Bakıcı Tanaydın, Z., Demirkıran, N., 2021. Determination of Optimum Process Conditions by Central Composite Design Method and Examination of Leaching Kinetics of Smithsonite Ore using Nitric Acid Solution. Journal of Sustainable Metallurgy, 7(1), 178-191.
13. Bingöl, D., Canbazoglu, M., 2004. Dissolution Kinetics of Malachite in Sulphuric Acid. Hydrometallurgy, 72(1-2), 159-165.
14. Aktaş, C., 2011. Oksitli Bakır Cevherlerinden Bakır Kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 68.
15. Ghosh, M.K., Anand, S., Das, R. P., 1989. Effect of Dissolved Impurities During Ammonia Leaching of Pure Zinc Sulphide. Hydrometallurgy, 22(1-2), 207-221.
16. Künkül, A., Kocakerim, M., Yapıcı, S., Demirbağ, A., 1994. Leaching Kinetics of Malachite in Ammonia Solutions. International Journal of Mineral Processing, 41(3-4), 167-182.
17. Künkül, A., Kocakerim, M., Yapıcı, S., Demirbağ, A., 1994. Leaching Kinetics of Malachite in Ammonia Solutions. International Journal of Mineral Processing, 41(3-4), 167-182.
18. Ekmekyapar, A., Oya, R., Künkül, A., 2003. Dissolution Kinetics of Oxidized Copper Ore in Ammonium Chloride Solution. Chemical and Biochemical Engineering Quarterly, 17, 261-266.
19. Aydoğan, S., Aras, A., Canbazoglu, M., 2005b. Oxidation Ammonia Leaching of Sphalerite Concentrate. Selçuk Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 20(2), 55-62.

20. Bingöl, D., Canbazoğlu, M., Aydoğan, S., 2005. Dissolution Kinetics of Malachite in Ammonia/Ammonium Carbonate Leaching. *Hydrometallurgy*, 76(1-2), 55-62.
21. Bates, R.G., Pinching, G.D., 1949. Acidic Dissociation Constant of Ammonium Ion at 0° to 50°C and the Base Strength of Ammonia. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 42, 419-430.
22. Gülensoy, H., 1984. Kompleksometrinin Esasları ve Kompleksometrik Titasyonlar. Fatih Yayınevi, İstanbul, 259.
23. Okamoto, Y., Fukino, K., Imanaka, T., Teranishi, S., 1983. Surface Characterization of CuO-ZnO Methanol-Synthesis Catalysts by X-Ray Photoelectron Spectroscopy. 1. Precursor and Calcined Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry*, 87(19), 3740-3747.
24. Oudenne, P.D., Olson, F.A., 1983. Leaching Kinetics of Malachite in Ammonium Carbonate Solutions. *Metallurgical Transactions B.*, 14(1), 33-40.
25. Venkatachalam, S., 1998. *Hydrometallurgy*. India Narosa Publishing House, London, 328.
26. Vazquez-Arenas, J., Sosa-Rodriguez, F., Lazaro, I., Cruz, R., 2012. Thermodynamic and Electrochemistry Analysis of the Zinc Electrodeposition in NH₄Cl-NH₃ Electrolytes on Ti Glassy Carbon and 316L Stainless Steel. *Electrochimica Acta*, 79, 106-116.
27. Asghar, A., Raman, A.A., Daud, W.M.A., 2014. A Comparison of Central Composite Design and Taguchi Method for Optimizing Fenton Process. *The Scientific World Journal*, 1-14.
28. Shibata, Y., Hamada, R., Ueda, T., Ichihashi, Y., Nishiyama, S., Tsuruya, S., 2005. Gas-phase Catalytic Oxidation of Benzene to Phenol Over Cu-Impregnated HZSM-5 Catalysts. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44(23), 8765-8772.
29. Ascenzi, D., Franceschi, P., Guella, G., Tosi, P., 2006. Phenol Production in Benzene/Air Plasmas at Atmospheric Pressure. Role of Radical and Ionic Routes. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(25), 7841-7847.
30. Schmidt, R.J., 2005. Industrial Catalytic Processes-Phenol Production. *Applied Catalysis A: General*, 280(1), 89-103.
31. Huang, X., Ludenhoff, J.M., Dirks, M., Ouyang, X., Boot, M.D., Hensen, E.J.M., 2018. Selective Production of Biobased Phenol from Lignocellulose-Derived Alkylmethoxyphenols. *ACS Catalysis*, 8, 11184-11190
32. Liptakova, B., Bahidsky, M., Hronec, M., 2004. Preparation of Phenol from Benzene by One-Step Reaction. *Applied Catalysis A: General*, 263(1), 33-38.
33. Kanzaki, H., Kitamura, T., Hamada, R., Nishiyama, S., Tsuruya, S., 2004. Activities for Phenol Formation Using Cu Catalysts Supported on Al₂O₃ in The Liquid-Phase Oxidation of Benzene in Aqueous Solvent with High Acetic Acid Concentration. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 208(1-2), 203-211.
34. Kitamura, T., Kanzaki, H., Hamada, R., Nishiyama, S., Tsuruya, S., 2004. Liquid-phase Oxidation of Benzene to Phenol by Copper Catalysts in Aqueous Solvent with a High Acetic Acid Concentration. *Canadian Journal of Chemistry*, 82(11), 1597-1605.
35. Tanarungsun, G., Kiatkittipong, W., Assabumrungrat, S., Yamada, H., Tagawa, T., Praserttham, P., 2007. Multi Transition Metal Catalysts Supported on TiO₂ for Hydroxylation of Benzene to Phenol with Hydrogen Peroxide. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 13(5), 870-877.
36. Boz, İ., Altınçekiç, G.T., 2011. Liquid Phase Hydroxylation of Benzene to Phenol Over Cu/Zno Catalysts. *Reaction Kinetic Mechanisms and Catalysis*, 102(1), 195-205.
37. Luo, G., Lv, X., Wang, X., Yan, S., Gao, X., Xu, J., Ma, H., Jiao, Y., Li, F., Chen, J., 2015. Direct Hydroxylation of Benzene to Phenol with Molecular Oxygen Over Vanadium Oxide Nanosphere and Mechanism Research. *Royal Society of Chemistry Advances*, 5(114), 94164-94170.

