



سنتز مستقیم پراکسید هیدروژن بر روی کاتالیزورهای پایه دو فلزی طلا - پالادیوم

مجتبی جمعیتی^{*}

گروه فیزیک، واحد نراق، دانشگاه آزاد اسلامی، نراق، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۴/۰۲/۰۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۴/۰۴/۱۳، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۴/۰۴/۱۸

چکیده

امروزه پراکسید هیدروژن توسط یک فرآیند غیرمستقیم تولید می‌شود که در آن یک آلکیل آنتراکینون به طور متوالی هیدروژنه و اکسید می‌شود. به این ترتیب هیدروژن و اکسیژن در طول فرآیند تولید جدا نگه داشته می‌شوند. فرآیندی که در آن اکسیژن مولکولی مستقیماً هیدروژنه می‌شود. در این تحقیق پیشرفت‌های اخیر در سنتز مستقیم پراکسید هیدروژن (H_2O_2) از هیدروژن و اکسیژن با استفاده از کاتالیزورهای پایه طلا-پالادیوم پایه گذاری شده را شرح می‌دهیم و برخی از مشکلاتی را که باید بر آنها غلبه کرد را بررسی می‌کنیم. روش مستقیم، جایگزینی سبزتر و پایدارتر برای فرآیند تولید صنعتی فعلی است. هدف اصلی این مطالعه، دستیابی به الزامات صنعتی برای بازده و گزینش پذیری H_2O_2 بود که فرآیند مستقیم را از نظر صنعتی قابل اجرا می‌کند. برای رسیدن به هدف مورد نظر، دو رویکرد نوآورانه برای سنتز مستقیم H_2O_2 بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد که با استفاده از نانوذرات طلا-پالادیوم و مخلوطی از هیدروژن و اکسیژن، نه تنها می‌توان مولکول‌های آلی را در فاز گازی اکسید کرد، بلکه سرعت سنتز به اندازه‌ای بالا بود که H_2O_2 به عنوان یک محصول در یک راکتور فاز گازی بستر ثابت و راکتور تجزیه و تحلیل زمانی محصولات (TAP) شناسایی شود. این مشاهده امکان سنتز مستقیم H_2O_2 را در یک واکنش فاز گازی فراهم می‌کند.

واژه های کلیدی: طلا، کاتالیزر ناهمگن، پراکسید هیدروژن، نانوذرات پالادیوم، نانوصفحات طلا-پالادیوم.

۱. مقدمه

پراکسید هیدروژن یک ترکیب شیمیایی مایع با فرمول شیمیایی H_2O_2 می‌باشد. به صورت کلی این ماده مایعی مانند آب و بی رنگ است اما در برخی مواقع و با توجه به روش سنتز آن، می‌تواند مایعی به رنگ آبی کم رنگ و یا زرد باشد و کمی چگال تر از آب نیز ظاهر شود [۱].

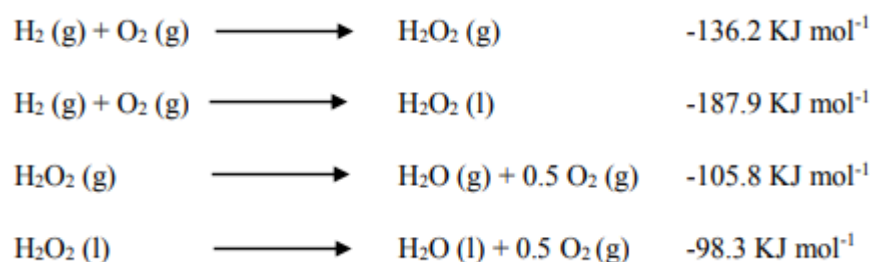
^{*}عهده دار مکاتبات: مجتبی جمعیتی

نشانی: گروه فیزیک، واحد نراق، دانشگاه آزاد اسلامی، نراق، ایران

پست الکترونیک: 5629908251@iau.ir

تلفن: ۰۸۶۴۴۴۶۳۹۲۲

پراکسید هیدروژن یک گونه اکسیژن فعال است که می تواند اکسیژن فعال خود را در اختیار واکنش قرار دهد و همچنین این ماده ساده ترین پراکسید می باشد که ترکیبی است که یک پیوند یگانه اکسیژن-اکسیژن دارد که وجود این پیوند یگانه سبب امتیاز و برتری آن شده است. این ترکیب بسیار حساس می باشد و هنگامی که در معرض نور قرار می گیرد به آرامی تجزیه می شود. همین تجزیه شدن در حضور ترکیبات آلی نیز رخ می دهد که بسیار سریع تر می باشد. پراکسید هیدروژن در بافت های زیستی نیز یافت می شود. نقطه جوش آب اکسیژنه در حدود ۱۵۰ درجه سانتیگراد است که تقریباً ۵۰ درجه سانتیگراد بیشتر از آب است. به صورت عملی، پراکسید هیدروژن اگر تا این دما گرم شود، تبخیر رخ نمی دهد بلکه دچار تجزیه حرارتی می شود که این تجزیه به صورت انفجاری رخ می دهد و خطرناک می باشد. H_2O_2 و آب مخلوط های آزنوتروپیک تشکیل نمی دهند و بنابراین می توان آن را با تقطیر کاملاً از هم جدا کرد تا یک محلول خالص m/m ۱۰۰٪ به دست آید. H_2O_2 خالص m/m ۱۰۰٪ را می توان با تقطیر جزء به جزء به دست آورد، اما معمولاً فقط مورد توجه آکادمیک است و در مقیاس صنعتی تولید نمی شود. در واقع، برخی از کاربردهای خاص ممکن است نیاز به استفاده از H_2O_2 خالص داشته باشند، به عنوان مثال، ناسا علاقه مند به استفاده از H_2O_2 خالص برای پیشرانش موشک ها است، زیرا کار با H_2O_2 خالص ذاتاً ایمن تر از استفاده از اکسیژن مایع است. H_2O_2 می تواند طیف وسیعی از واکنش ها را تحمل کند و گرمای تشکیل و تجزیه H_2O_2 در شکل ۱ نشان داده شده است [۱-۳].



شکل ۱. گرماهای تشکیل و تجزیه H_2O_2 [۱].

H_2O_2 اولین بار در سال ۱۸۱۸ توسط لویس-ژاکوس تنارد^۱ کشف شد. از آن زمان کاربردهای آن به طور چشمگیری افزایش یافته است و امروزه H_2O_2 یکی از مواد شیمیایی مهم جهان در صنایع شیمیایی مرغوب و خانگی است. سنتز H_2O_2 بسیار حیاتی است زیرا در سفیدکننده ها، ضدعفونی کننده ها، تصفیه فاضلاب و به عنوان یک اکسیدان سبز برای تولید ترکیبات ارزشمند متعدد کاربرد دارد. پراکسید هیدروژن به عنوان یک اکسیدکننده قوی شناخته می شود، به طوری که توانایی انجام واکنش های شیمیایی به طور سریع و مؤثر را دارد. این ویژگی باعث شده است که هیدروژن پراکسید در بسیاری از زمینه ها و صنایع کاربرد گسترده ای پیدا کند. یکی از اصلی ترین کاربردهای آن به عنوان سفیدکننده و ضدعفونی کننده است. در واقع، پراکسید هیدروژن برای ضدعفونی کردن زخم ها، سفید کردن لباس ها، تمیز کردن سطوح و از بین بردن آلاینده ها به کار می رود. در صنایع بزرگ تر، هیدروژن پراکسید در تولید

¹ Louis Jacques Thénard

انرژی، تصفیه آب و حتی در فرآیندهای شیمیایی پیچیده مورد استفاده قرار می گیرد. به عنوان مثال، در برخی از سیستم های پیشرانند مانند موشک ها، از پراکسید هیدروژن به عنوان یک اکسیدکننده در ترکیب با سوخت های دیگر استفاده می شود. علاوه بر این، در صنایع غذایی، داروسازی، و بهداشتی، این ماده به عنوان یک عامل ضد عفونی کننده برای ضد عفونی کردن تجهیزات و مواد مورد استفاده قرار می گیرد. یکی از ویژگی های منحصر به فرد هیدروژن پراکسید، تجزیه سریع آن به آب و اکسیژن است که این خاصیت آن را به عنوان یک گزینه ایمن و کارآمد برای بسیاری از فرآیندهای صنعتی و محیط زیستی معرفی می کند. به همین دلیل، این ماده شیمیایی در حل مشکلات زیست محیطی و پاکسازی آلودگی های صنعتی نیز کاربرد دارد. در حال حاضر سالانه بیش از سه میلیون تن H_2O_2 تولید می شود که حدود ۸۰٪ از این مقدار برای سنتز مواد شیمیایی مرغوب و در صنایع سفیدکننده کاغذ و پارچه استفاده می شود [۳-۸].

H_2O_2 در حال حاضر به عنوان یک جایگزین جذاب برای استفاده صنعتی از اکسیدان هایی مانند $NaClO$ ، N_2O ، $tBuOOH$ ، کرومات یا پرمنگنات ارائه می شود. این اکسیدان های استوکیومتری مقادیر زیادی محصولات جانبی زائد تولید می کنند که نیاز به مراحل تصفیه و جداسازی اضافی دارند. در مقابل، H_2O_2 یک عامل اکسیداسیون بسیار فعال و انتخابی برای بسیاری از واکنش های اکسیداسیون است، زیرا محتوای اکسیژن فعال بالایی (۴۷ درصد وزنی) دارد و تنها آب را به عنوان یک محصول مشترک یا فرعی^۲ تولید می کند [۳].

از زمان کشف H_2O_2 در سال ۱۸۱۸، تولید H_2O_2 از طریق سه فرآیند صنعتی اصلی انجام شده است. از سال ۱۸۱۸ تا آغاز قرن بیستم، H_2O_2 از طریق یک فرآیند شیمیایی مرطوب تولید می شد، پس از آن بیشتر H_2O_2 جهان از طریق الکترولیز سولفات آمونیوم تولید شد و امروزه تقریباً تمام تولید H_2O_2 بر اساس فرآیند آنتراکینون استفاده می شود. این فرایند با کاهش یک آنتراکینون یا همان هیدروژن دار شدن آنتراکینون در حضور کاتالیزگر پالادیم انجام می شود. در حضور اکسیژن، آنتراکینون کینون تحت واکنش خود اکسایشی قرار می گیرد و اتم های هیدروژن ناپایدار گروه هیدروکسی به مولکول اکسیژن منتقل می شوند. در نهایت آب اکسیژنه و آنتراکینون تولید می شوند [۳ و ۹].

تا همین اواخر، استفاده محدودی از H_2O_2 به عنوان یک عامل اکسید کننده وجود داشت، اما از زمان کشف سیلیکات تیتانیوم (TS1) یک پیشرفت مهم در این زمینه رخ داده است. (TS-1) یک غربال مولکولی از نوع ZSM-5 است و توانایی برجسته ای در کاتالیز واکنش های اکسیداسیون مختلف با H_2O_2 آبی به عنوان اکسیدان اصلی دارد. استفاده از H_2O_2 برای واکنش های اکسیداسیون بسیار مطلوب است زیرا تنها محصول جانبی واکنش آب است. بنابراین، به عنوان یک اکسیدان سبز جایگزین در نظر گرفته می شود و تقاضای آن به ویژه به دلیل افزایش تقاضا برای پروپیلن اکسید به شدت افزایش یافته است. پیش بینی می شود تقاضای پیش بینی شده برای H_2O_2 در سال ۲۰۲۵ از ۷/۳ میلیون تن متریک فراتر رود [۱۰-۳].

² CO-product

۲. رویکردهای مختلف برای سنتز مستقیم H_2O_2

۲-۱. پیل‌های سوختی

یک جایگزین امیدوارکننده، سنتز H_2O_2 با پیل‌های سوختی است. روش‌های متعددی برای تولید مستقیم و پیوسته H_2O_2 در پیل‌های سوختی پیشنهاد شده است. ساده‌ترین طرح شامل یک پیل سوختی است که توسط یک غشای الکترولیتی^۳ تقسیم شده است. سطح آندی این غشا (جایی که H_2 اکسید می‌شود) با پلاتین رسوب داده می‌شود و سطح کاتدی (جایی که O_2 به پراکسید هیدروژن کاهش می‌یابد) با گرافیت یا توری طلا پوشانده می‌شود. فرآیند پیل سوختی یک فرآیند الکتروشیمیایی است که در آن احیای O_2 به H_2O_2 در مرز سه فازی (گازهای O_2 ، الکترولیت آبی و کاتد جامد) رخ می‌دهد. سیستم‌های پیل سوختی دو مزیت نسبت به سنتز مستقیم کاتالیزوری H_2O_2 دارند. اولاً، خطرات انفجار مرتبط با اختلاط مستقیم H_2 و O_2 حذف می‌شود. زیرا گازهای واکنشگر به دلیل غشای الکترولیت به طور جداگانه تغذیه می‌شوند. ثانیاً به دلیل راه‌اندازی پیل سوختی، همزمان با تشکیل H_2O_2 ، انرژی الکتریکی نیز تولید می‌شود. یامانکا و همکارانش^۴ نشان داده‌اند که H_2O_2 می‌تواند با انتخاب‌پذیری ۹۳٪ با استفاده از سیستم پیل سوختی تولید شود. با توجه به هزینه بالاتر پلاتین، تلاش‌های اخیر برای توسعه سیستم‌های پیل سوختی مبتنی بر فلزات غیر قیمتی انجام شده است. در واقع، سنتز مستقیم H_2O_2 در یک سیستم پیل سوختی به عنوان یک فرآیند سبز برای تولید H_2O_2 در نظر گرفته می‌شود؛ با این حال، این فرآیند هنوز تا بهره‌برداری تجاری فاصله زیادی دارد [۱۵-۱۱].

۲-۲. پلاسما

طبق منابع اولیه، H_2/O_2 می‌تواند در فشار اتمسفر به H_2O و H_2O_2 تبدیل شود، اگر با تخلیه الکتریکی بی‌صدا به پلاسمای غیرتعادلی تبدیل شوند. در مقایسه با سایر روش‌های شناخته شده، روش پلاسما مزایای متعددی دارد. روش پلاسما منحصر به فرد است زیرا هیچ ماده شیمیایی دیگری به جز خوراک H_2/O_2 را درگیر نمی‌کند، در فاز گازی انجام می‌شود، در حالی که استوکیومتری H_2/O_2 که بهترین انتخاب‌پذیری را برای H_2O_2 فراهم می‌کند، با رژیم غیر انفجاری مخلوط‌های H_2-O_2 مطابقت دارد. علاوه بر این، روش پلاسما مشکل محدودیت‌های نفوذ را ندارد، یک فرآیند ایمن و سبز است که برای سنتز مستقیم محلول آبی خالص H_2O_2 مناسب است. با این حال، تا همین اواخر، بازده واقعی H_2O_2 گزارش شده با پلاسماهای قبلی بسیار پایین بود (حدود کمتر از ۵٪). که در شرایط محیطی، H_2O_2 می‌تواند با گزینش‌پذیری بالا (۵۶/۲۵٪) و بازده متوسط (۳۲/۵۱٪) از طریق واکنش فاز گازی پلاسمای غیرتعادلی H_2/O_2 سنتز شود. این فرآیند مبتنی بر استفاده از یک راکتور تخلیه سد دی‌الکتریک (DBD) برای تولید پلاسمای غیرتعادلی از مخلوطی از H_2/O_2 و تولید H_2O و H_2O_2 است. استفاده از روش پلاسما پتانسیل بالایی را در تولید H_2O_2 از طریق سنتز مستقیم نشان داده است و اخیراً نشان داده شده است که اپوکسیداسیون پروپن را می‌توان با H_2O_2 درجا تولید شده از واکنش پلاسمای غیرتعادلی H_2/O_2 انجام داد. با این حال، مسائلی در مورد این روش وجود دارد که مربوط به پیکربندی راکتور و

³ nafion 117

⁴ Yamanka and co-workers

استفاده از انرژی الکتریکی آن است. برای موفقیت این فرآیند در مقیاس بزرگ، باید کارهایی برای افزایش استفاده از انرژی الکتریکی با بهینه‌سازی شرایط تخلیه و ساختار راکتور تخلیه انجام شود [۳].

۲-۳. استخراج با دی اکسید کربن فوق بحرانی

سنتز H_2O_2 از H_2 و O_2 با استفاده از CO_2 فوق بحرانی با استفاده از کاتالیزورهای همگن و ناهمگن مبتنی بر Pd بررسی شده است. در مقایسه با سایر حلال‌های آلی، استفاده از CO_2 فوق بحرانی به عنوان محیط واکنش مطلوب‌تر است زیرا غیرقابل اشتعال، کمتر سمی، به طور طبیعی فراوان است و با هیچ یک از محصولات تشکیل شده واکنش نمی‌دهد. علاوه بر این، به عنوان یک سیستم دو فاز سیال-جامد وجود دارد زیرا O_2 و H_2 با CO_2 در دمای بالاتر از ۳۱ درجه سانتیگراد قابل امتزاج هستند. این امر مطلوب است زیرا مقاومت انتقال جرم مشاهده شده در سنتز مستقیم مایع سه فاز (گاز-مایع-جامد) H_2O_2 را کاهش یا حتی از بین می‌برد. لاندون و همکارانش^۵ کاتالیزورهای ۵ درصد وزنی Au، Pd و AuPd پشتیبانی شده بر روی ZnO را برای سنتز H_2O_2 با استفاده از CO_2 فوق بحرانی ارزیابی کردند. آنها دریافتند که کاتالیزور فقط Pd برای تولید H_2O_2 غیرفعال است زیرا فقط آب به عنوان محصول تولید می‌شود. برعکس، کاتالیزورهای Au/ZnO و Au-Pd/ZnO فعالیتی برای سنتز H_2O_2 نشان دادند؛ با این حال، سرعت‌های به دست آمده پایین بود. مقالات نشان می‌دهند که اگرچه H_2O_2 را می‌توان با استفاده از CO_2 فوق بحرانی به عنوان محیط واکنش تولید کرد، اما سرعت تجزیه H_2O_2 در دماهای بالاتر از دمای بحرانی (۳۱ درجه سانتیگراد) بسیار سریع است و این محیط واکنش نمی‌تواند مفید باشد [۳ و ۱۰].

۲-۴. سنتز مستقیم H_2O_2 با استفاده از کاتالیزورهای مبتنی بر Pd

اولین حق ثبت اختراع در مورد سنتز مستقیم H_2O_2 در سال ۱۹۱۴ به هنکل و وبر^۶ اعطا شد. این حق ثبت اختراع، استفاده از کاتالیزورهای پالادیوم (Pd) را برای کاتالیز سنتز مستقیم H_2O_2 از عناصر آن شرح می‌داد. از این رو، اکثر کارهای اولیه بر سنتز مستقیم H_2O_2 با استفاده از کاتالیزورهای Pd متمرکز بود و غلظت‌های بالای H_2O_2 (> 35% درصد وزنی) با استفاده از فشارهای بالا و مخلوط‌های H_2/O_2 در ناحیه انفجاری به دست آمد. با این حال، چنین مطالعاتی که در ناحیه انفجاری انجام می‌شوند بسیار خطرناک هستند [۳ و ۱۰].

اگرچه سنتز مستقیم H_2O_2 بیش از یک قرن است که مورد مطالعه قرار گرفته است، هنوز هیچ فرآیند صنعتی مبتنی بر سنتز مستقیم H_2O_2 وجود ندارد و دلایل این امر دو مورد است. اول، مخلوط‌های گازی H_2/O_2 در طیف وسیعی از غلظت‌ها (۵-۹۵ درصد حجمی/حجمی برای H_2 در O_2) قابل انفجار هستند. از این رو، برای انجام واکنش در زیر حد انفجاری پایین‌تر، نسبت H_2 به O_2 باید به دقت کنترل شود یا گازهای واکنش‌دهنده باید در گازهای بی‌اثر مانند N_2 ، Ar یا CO_2 رقیق شوند.

^۵ Landon et al.

^۶ Henkel and Weber

دلیل دوم مربوط به طراحی کاتالیزور است، کاتالیزورهایی که برای واکنش سنتز مستقیم فعال هستند، برای واکنش احتراق موازی و واکنش‌های متوالی هیدروژناسیون و تجزیه نیز فعال هستند (که همه آنها از نظر ترمودینامیکی مطلوب‌تر از واکنش سنتز برای تشکیل آب هستند) [۳ و ۱۰].

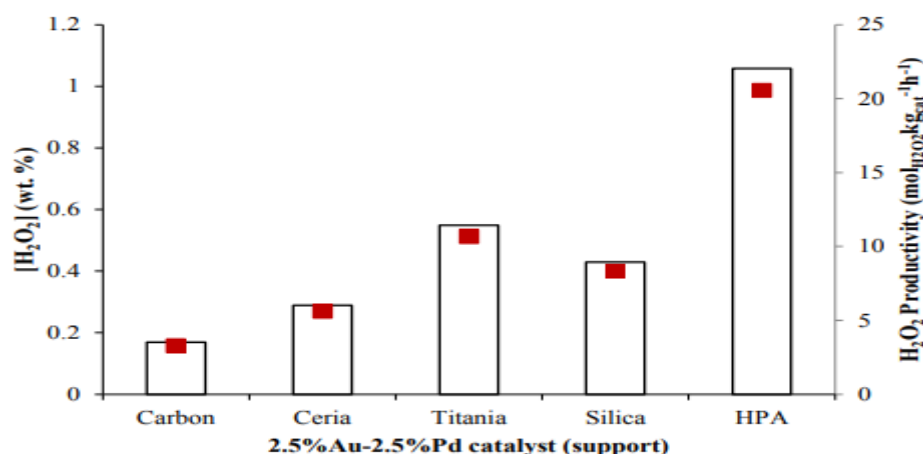
یک الزام کلیدی برای سنتز مستقیم که باید در سطح صنعتی در نظر گرفته شود، گزینش‌پذیری بالای H_2 (> 95%) است و کاتالیزور باید فعالیت حداقلی یا بدون فعالیت برای واکنش‌های جانبی ناخواسته داشته باشد.

مسئله کلیدی در سنتز مستقیم H_2O_2 با استفاده از کاتالیزورهای تک فلزی Pd این است که کاتالیزورهای فعال برای سنتز H_2O_2 ، در تخریب آن نیز فعال هستند که منجر به تشکیل آب می‌شود. افزودن مقادیر زیاد اسید به محیط واکنش نامطلوب است زیرا این افزودنی‌ها: (۱) باید متعاقباً حذف شوند (۲) می‌توانند نگرانی‌های ایمنی عملیاتی مرتبط با خوردگی مواد راکتور را ایجاد کنند (۳) ممکن است باعث انحلال فاز فعال فلزی کاتالیزور در محیط واکنش شده و در نتیجه منجر به ناپایداری کاتالیزور و همچنین H_2O_2 تولید شده شود. بنابراین، باید یک سیستم کاتالیزوری جدید توسعه داده شود که کارایی کاتالیزورهای Pd را بهبود بخشد [۳].

۳. نتایج تجربی

۳-۱. سنتز مستقیم H_2O_2 با استفاده از کاتالیزورهای مبتنی بر Pd

بارگذاری بهینه فلز برای سنتز مستقیم H_2O_2 ، ۲/۵ درصد وزنی طلا - ۲/۵ درصد وزنی پالادیوم است. سپس مجموعه‌ای از کاتالیزورهای دارای پایه ۲/۵ درصد وزنی طلا - ۲/۵ درصد وزنی پالادیوم با روش اشباع‌سازی تهیه شدند. برای بررسی فعال بودن کاتالیزورها در سیستم جدید، آنها برای سنتز مستقیم H_2O_2 ، آزمایش شدند. نتایج در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲. غلظت H_2O_2 و بهره‌وری تولید شده در سیستم حلال جدید با استفاده از کاتالیزورهای پایه AuPd تهیه شده با روش اشباع. [۳].

مواد دارای پایه AuPd که قبلاً برای سنتز H_2O_2 استفاده شده‌اند، برای سنتز مستقیم H_2O_2 در سیستم حلال جدید غربالگری شدند. شکل ۲ نشان می‌دهد که کاتالیزور ۵ درصد AuPd/ Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ بالاترین غلظت را در مقایسه با سایر کاتالیزورهای

دارای پایه نشان می‌دهد و کربن کمترین غلظت H_2O_2 را دارد. کاتالیزورهای دوفلزی $AuPd$ /هتروپلی‌اسید برای سنتز مستقیم H_2O_2 بسیار کارآمد هستند، که در ۳۰ دقیقه می‌توان در سیستم حلال متانول-آب، به بهره‌وری H_2O_2 معادل ۲۳۶ مول H_2O_2 کیلوگرم کاتیون-۱ ساعت دست یافت. با این حال، این واقعیت که کربن کمترین فعالیت را در سیستم داشت و از بین تمام پایه‌های اکسیدی، TiO_2 بیشترین فعالیت را داشت، تعجب‌آور بود. این نتایج در تضاد با فعالیت مشاهده شده در سیستم متانول-آب است، جایی که کربن بالاترین بهره‌وری و TiO_2 کمترین را دارد. فعالیت کاتالیزوری متفاوت مشاهده شده در سیستم جدید احتمالاً می‌تواند به دلیل برهمکنش متفاوت بین کاتالیزور و فاز آب باشد [۳].

۳-۲. کاتالیزور $AuPd$ /کربن برای سنتز مستقیم H_2O_2

از آنجایی که کاتالیزور ۲/۵ درصد وزنی طلا-۲/۵ درصد وزنی پالادیوم/کربن فقط در فاز دکان-۱- قرار دارد و کمترین فعالیت هیدروژناسیون را نشان می‌دهد، تأثیر پارامترهای واکنش با استفاده از این، بررسی شد و شرایط بهینه واکنش در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱. شرایط بهینه واکنش با استفاده از کاتالیزور ۳۷/۵ $AuPd/Carbon$ [۳]

Conditions	$AuPd/C$
Solvent decan-1-ol (wt% H_2O)	0.39
Solvent mass (g)	4
Catalyst loading (mg)	>20
Time (min)	30-60
Stirring speed (rpm)	1200
Total pressure (psi)	700

پس از بررسی طیف وسیعی از پارامترهای واکنش (جدول ۱)، حداکثر غلظت H_2O_2 معادل ۰/۸ درصد وزنی در فاز آبی با استفاده از کاتالیزور ۵٪ $AuPd$ /کربن تولید شد. شستشوی اسیدی قبلی پایه قبل از آغشته‌سازی با Au و Pd ، فعالیت نهایی مواد را به سمت هیدروژناسیون H_2O_2 کاهش داده است. در مورد ۲/۵ درصد وزنی $Au-2.5$ درصد وزنی Pd /کربن شسته شده با اسید، مسیر را می‌توان در سیستم متانول-آب به طور کامل خاموش کرد [۳].

۵. بحث و نتیجه‌گیری

هدف از این مطالعه اثبات امکان‌سنجی تولید H_2O_2 در فاز گازی به طور مستقیم از H_2 و O_2 در فشار اتمسفر در یک راکتور جریان گاز پیوسته بود. سنتز H_2O_2 از H_2 و O_2 در فاز گازی به عنوان یک مرحله واکنش کلیدی در اپوکسیداسیون فاز گازی پروپن با استفاده از کاتالیزورهای $Au/TS1$ فرض می‌شود. در طول این فرآیند، H_2O_2 معمولاً به عنوان یک محصول واکنش مشاهده

نمی‌شود، بلکه در یک مرحله ثانویه برای اکسید کردن پروپن به اکسید پروپن مصرف می‌شود که یک ماده شیمیایی مهم مورد استفاده در ساخت پلی‌ال‌ها و پلی‌یورتان است. از کارهای اولیه ذکر شده در این فصل مشخص است که سنتز مستقیم فاز گازی H_2O_2 از H_2 و O_2 با استفاده از کاتالیزور Au-Pd پشتیبانی شده، یک فرآیند پیچیده است. بنابراین، اکسیداسیون پروپان-۲-ال به استون با استفاده از H_2O_2 / H_2 / ۲ هوا مورد مطالعه قرار گرفت تا وجود گونه‌های اکسیداتیو تشکیل شده توسط کاتالیزور ۵٪ AuPd/TiO₂ که به داشتن سرعت سنتز بالای H_2O_2 در فاز مایع معروف است، بررسی شود. علاوه بر این، آزمایش‌های TAP انجام شد تا مشخص شود که آیا H_2O_2 آزاد می‌تواند در فاز گازی تشکیل و از سطح کاتالیزور واجذب شود یا خیر. نتایج نشان می‌دهد که نه تنها می‌توان H_2O_2 آزاد را در سیستم TAP شناسایی کرد، بلکه می‌توان مولکول‌های آلی را در فاز گازی با استفاده از H_2 و O_2 اکسید کرد. هنگامی که سنتز مستقیم H_2O_2 با ۵٪ AuPd/TiO₂ مورد مطالعه قرار گرفت، H_2O_2 در فاز گازی و نه تنها H_2O به عنوان یک محصول واکنش مایع شناسایی شد. پس از بهینه‌سازی دمای واکنش و سرعت جریان گاز، تا ۹۳ ppm از H_2O_2 در فاز گازی با استفاده از کاتالیزور ۵٪ AuPd/TiO₂ تولید شد. نتایج نشان می‌دهد که H_2O_2 تولید شده در فاز گازی تحت طیف وسیعی از شرایط ناپایدار است. بنابراین جلوگیری از هیدروژناسیون و تجزیه بعدی H_2O_2 از طریق بستر کاتالیزور و در تله سرد همچنان یک چالش است. از آنجایی که بدون حضور کاتالیزور، هیچ میعانات مایعی از فاز گازی تشخیص داده نمی‌شود، می‌توان نتیجه گرفت که آب و H_2O_2 تشکیل شده در حضور کاتالیزور از طریق ترکیب H_2 و O_2 روی بستر کاتالیزور است. این نتیجه از اهمیت بالایی برخوردار است و امکان سنتز H_2O_2 را مستقیماً از H_2 و O_2 در یک واکنش فاز گازی فراهم می‌کند.

۵. مراجع

- [1] Ranganathan, S., & Sieber, V. (2018). Recent Advances in the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide Using Chemical Catalysis—A Review. *Catalysts*, 8(9), 379.
- [2] Chanchal, S. (2008). Direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen: An overview of recent developments in the process. *Applied Catalysis A: General*, 350(2), 133-149.
- [3] Adeeba, Z. A. (2015). The direct synthesis of hydrogen peroxide using bimetallic gold and palladium supported catalysts [Doctoral dissertation, Cardiff University]. *Cardiff, Wales*.
- [4] Dittmeyer, R., Grunwaldt, J. D., & Pashkova, A. (2015). A review of catalyst performance and novel reaction engineering concepts in direct synthesis of hydrogen peroxide. *Catalysis Today*, 248, 149-159.
- [5] Jamiati, M., Khoshnevisan, B., Mohammadi, M. (2017). Effect of Se doping on the structural and electronic properties, charge redistribution and efficiency of the Cu₂ZnSnS₄ solar cells. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 39(23), 2181-2186.
- [6] Jamiati, M. (2021). An evaluation for CIGS based thin-film solar cells development. *Journal of Interfaces, Thin Films, and Low dimensional systems*, 4 (2), 365-378.
- [7] Amirjani, A., & Haghshenas, F. D. (2018). Colorimetric detection of ammonia using smartphones based on localized surface plasmon resonance of silver nanoparticles. *Talanta*, 176, 242-246.
- [8] Martínez-Huitle, C. A., Rodrigo, M. A., Sirés, I. & Scialdone, O. (2015). Single and coupled electrochemical processes and reactors for the abatement of organic water pollutants: a critical review. *Chem. Rev.*, 115, 13362-13407.

- [9] Braun, R.J., Kazempoor, P. (2013). Application of SOFCs in combined heat, cooling and power systems. In Solid Oxide Fuel Cells: From Materials to System Modeling. *The Royal Society of Chemistry: Washington, DC, USA, 2013; pp. 327–382.*
- [10] Singh, A.; Baredar, P. (2020). Solid Oxide Fuel Cells: Opportunities for a clean energy future. In Low Carbon Energy Supply Technologies and Systems. *CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2020; p. 9.*
- [11] Rood, J. A., Noll, B. C., Henderson, K. W. (2006). Synthesis, Structural Characterization, Gas Sorption and Guest-Exchange Studies of the Lightweight, Porous Metal–Organic Framework α -[Mg₃(O₂CH)₆]. *Inorg. Chem.*, 45, 5521.
- [12] Malode, S. J., Prabhu, K. K., Shetti, N. P. (2020). Electrocatalytic behavior of a heterostructured nanocomposite sensor for aminotriazole. *New J. Chem*, 44(44), 19376-19384.
- [13] Li, Y., Liu, H. (2021). Grand canonical Monte Carlo simulation on the hydrogen storage behaviors of the cup-stacked carbon nanotubes at room temperature. *Int. J. Hydrogen Energy*, 46, 6623–6631.
- [14] Jamiati, M. (2021). A Novel Formulation for Optimal Placement of Diesel/Wind/PV in Distribution System by Honey-Bee Mating Optimization Algorithm. *International Journal of Smart Electrical Engineering*, 10(2), 99-103.
- [15] Jalali Sarvestani, M. R., Ahmadi, R. (2024). A Computational Study on 3-Picrylamino-1,2,4-triazole Adsorption on the Surface of Carbon Nanocone. *The Application of Chemistry in Environment*, 14(55), 33–40.

Direct synthesis of hydrogen peroxide over gold and palladium bimetallic catalysts

Mojtaba Jamiati^{1*}

¹Department of Physics, Nar.C., Islamic Azad University, Naragh, Iran

Submitted: 25 April 2025, Revised: 04 July 2025, Accepted: 09 July 2025

Abstract

Today, hydrogen peroxide is produced by an indirect process in which an alkyl anthraquinone is sequentially hydrogenated and oxidized. In this way, hydrogen and oxygen are kept separate during the production process. A process in which molecular oxygen is directly hydrogenated. In this work, we describe recent advances in the direct synthesis of hydrogen peroxide (H_2O_2) from hydrogen and oxygen using gold-palladium-based catalysts and discuss some of the challenges that need to be overcome. The direct method is a greener and more sustainable alternative to the current industrial production process. The main objective of this study was to achieve industrial requirements for H_2O_2 yield and selectivity that would make the direct process industrially feasible. To achieve the desired goal, two innovative approaches for the direct synthesis of H_2O_2 were investigated. The results show that using gold-palladium nanoparticles and a mixture of hydrogen and oxygen, not only could organic molecules be oxidized in the gas phase, but the synthesis rate was high enough that H_2O_2 was detected as a product in a fixed-bed gas-phase reactor and a time-of-product analysis (TAP) reactor. This observation allows for the direct synthesis of H_2O_2 in a gas-phase reaction.

Keywords: gold, heterojeneous catalysis, hydrogen peroxide, nanoparticles, palladium, Au-Pd nanosheets.