

**ÇÖZELTİ VE ÇÖZELTİDE YANMA YÖNTEMİYLE DEMİR
ORTOFOSFAT SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU
VE KATALİTİK ÖZELLİKLERİ**

**SYNTHESIS OF IRON ORTHOPHOSPHATE
BY SOLUTION AND SOLUTION COMBUSTION METHOD
CHARACTERIZATION AND CATALYTIC PROPERTIES**

DEMET BAYKAN

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

KİMYA Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

2011

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI** 'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan :.....
Prof Dr. Yavuz İMAMOĞLU

Üye (Danışman) :.....
Prof Dr. Nurşen Altuntaş ÖZTAŞ

Üye :.....
Prof. Dr. Birgül Zümreoğlu KARAN

Üye :.....
Prof. Dr. Abdulkerim KARABAKAN

Üye :.....
Prof. Dr. Nilgün ANCIN

ONAY

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca yukarıdaki jüri üyeleri tarafından/...../..... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulunca/...../..... tarihinde kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Adil Denizli
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÇÖZELTİ ve ÇÖZELTİDE YANMA YÖNTEMİYLE DEMİR ORTOFOSFAT SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve KATALİTİK ÖZELLİKLERİ

DEMET BAYKAN

ÖZ

Bu çalışmada, demir ortofosfatın çözelti ve çözeltide yanma yöntemi kullanılarak sentezi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünlerin, yapısal özellikleri FT-IR, XRD, UV-Vis, XPS yöntemleri kullanılarak, ısıl davranışları TGA ve DTA yöntemleri kullanılarak, morfolojik özellikleri ise SEM ve yüzey alan analizörü (BET analizi) kullanılarak karakterize edilmiştir.

Her iki sentez yönteminde demir kaynağı olarak $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ve fosfat kaynağı olarak $(NH_4)_2HPO_4$ kullanılarak P/Fe mol oranı, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi incelenmiştir.

Çözeltide yanma yöntemiyle demir ortofosfat sentezi için uygun yakıtın glisin olduğu belirlenmiş ve yakıt miktarının etkisi incelenmiştir. Bu yöntemle ürünün daha düşük sıcaklık ve daha kısa sürede sentezlenebileceği görülmüştür.

Farklı yöntemlerle sentezlenen ürünlerin morfolojik özellikleri farklılık göstermiştir. Çözeltide yanma yöntemiyle sentezlenen ürün yüzey alanı yüksek poröz malzemedir.

Katalitik özelliklerini incelemek amacıyla, benzenin sıvı faz hidrosilasyon reaksiyonu model reaksiyon olarak seçilmiştir. Ürünler GC-MS tekniği ile analiz edilmiş ve iç standart yöntemi ile fenol verimleri hesaplanmıştır. Çözeltide yanma yöntemiyle sentezlenen demir ortofosfatın, çözelti yöntemiyle sentezlenenden daha iyi katalitik etkinliğe sahip olduğu bulunmuştur.

Anahtar Sözcükler: Çözelti Yöntemi, Çözeltide Yanma Yöntemi, Demir Ortofosfat, Katalizör, Benzenin fenole hidrosilasyonu

Danışman: Prof. Dr. Nurşen Altuntaş ÖZTAŞ, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü, Anorganik Kimya Anabilim Dalı

SYNTHESIS OF IRON ORTHOPHOSPHATE BY SOLUTION and SOLUTION COMBUSTION METHOD, CHARACTERIZATION and CATALYTIC PROPERTIES

DEMET BAYKAN

ABSTRACT

In the study, iron orthophosphate was synthesized by solution and solution combustion methods. The structural properties of the products were characterized by FT-IR, XRD, UV-Vis, XPS methods; thermal behaviors were analyzed by TGA, DTA and morphological properties were examined by SEM and surface area analyzer (BET analysis).

For both of the synthesis methods, the reaction parameters such as P/Fe molar ratio, reaction temperature and reaction time were investigated by using $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ as the iron source and $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ as the phosphate source.

For solution combustion synthesis of iron orthophosphate, glycine was selected as the appropriate fuel and optimum fuel quantity was investigated. With this method, product was synthesized at low temperature and in short time.

The products prepared by different methods displayed different morphological properties. The product obtained with solution combustion method is a porous material with high surface area.

To examine the catalytic properties, the liquid phase hydroxylation of benzene was selected as a model reaction. The products were analyzed by GC-MS technique and phenol yields were calculated by internal standard method. Iron orthophosphate synthesized by solution combustion method shows better catalytic performance than that prepared by solution method.

Keywords: Solution Method, Solution Combustion Method, Iron Orthophosphate, Catalyst, Hydroxylation of benzene to phenol

Advisor: Prof. Dr. Nurşen Altuntaş ÖZTAŞ, Hacettepe University, Department of Chemistry, Inorganic Chemistry Division

TEŞEKKÜR

Tez çalıŐmalarım sűresince bilgi birikimi ve tecrűbesiyle beni yűnlendiren, desteęini esirgemeyen ve sűrekli cesaretlendiren deęerli danıŐmanım ve sevgili hocam Prof.Dr. NurŐen AltuntaŐ ŐZTAŐ'a en derin teŐekkűrlerimi sunarım.

ÇalıŐmalarım sűresince yardımlarını esirgemeyen Anorganik Kimya Anabilim Dalı'nın bűtűn űęretim űyelerine ve elemanlarına;

Yűksek lisans ve lisans eęitimim sűresince yardımlarını esirgemeyen Kimya Bűlűmű alıŐanlarına;

Dostlukları ve sonsuz destekleri için değerli arkadaŐlarım Nagihan ŐZER, Senem AVAZ ve Bilsen AYTEKİN'e;

ÇalıŐmamıza desteklerinden dolayı Hacettepe Őniversitesi Bilimsel AraŐtırmalar Birimi BAP 09A601001 ve BAP 010D05601002 nolu projelere;

Ve son olarak, tűm hayatım boyunca desteklerini esirgemeyen, beni bu gűnlere getiren aileme sonsuz teŐekkűrlerimi bir borç bilirim...

DEMET BAYKAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa Numarası

ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
TABLolar DİZİNİ	viii
KISALTMALAR	ixx
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Fosfat Kimyası	3
2.2. Fosfatlı Bileşiklerin Sınıflandırılması	3
2.3. Demir Fosfatlar.....	8
2.3.1. Demir Ortofosfatın Genel Özellikleri.....	8
2.3.2. Demir Fosfatların Sentezinde Kullanılan Yöntemler.....	10
2.4. Yanma Yöntemi.....	10
2.4.1. Çözeltide Yanma Yöntemi	11
2.5. Katalizör	16
2.5.1. Demir Fosfatın Katalitik Özellikleri	17
2.6. Benzenden Fenol Sentezi	18
2.6.1. Fenolün Genel Özellikleri.....	18
2.6.2. Fenol Sentezinde Kullanılan Yöntemler	20
2.6.3. Fenollerin Kullanım Alanları	22
2.7. Çalışmanın Kapsamı ve Amacı	22
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	24
3.1. Demir Ortofosfat Sentezi.....	24
3.1.1. Çözelti Yöntemiyle Demir Ortofosfat Sentezi	24
3.1.2. Çözeltide Yanma Yöntemiyle Demir Ortofosfat Sentezi.....	25

3.2. Demir Ortofosfatın Katalitik Özelliklerinin İncelenmesi	28
3.2.1. Katalizör Miktarının Belirlenmesi.....	28
3.2.2. Reaksiyon Sıcaklığının Belirlenmesi	29
3.2.3. Reaksiyon Süresinin Belirlenmesi.....	29
3.2.4. H ₂ O ₂ /Benzen Mol Oranının Belirlenmesi.....	29
3.2.5. Çözücü Türünün Etkisi.....	29
3.2.6. Katalizörün Tekrar Kullanılabilirliğinin İncelenmesi	29
3.3. Demir Ortofosfatın Karakterizasyon Çalışmaları	30
3.3.1. Yapısal Analiz	30
3.3.2. Morfolojik Analiz.....	30
3.4. GC/MS Analizi.....	30
4. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA	31
4.1. Çözelti Yöntemiyle Demir Ortofosfat Sentezi	31
4.2. Çözeltide Yanma Yöntemiyle Demir Ortofosfat Sentezi	35
4.3. Demir Ortofosfatın UV-görünür Bölge Spektrumları	40
4.4. Demir Ortofosfatın X-ışınları Fotoelektron Spektrumları	41
4.5. Demir Ortofosfatın Termal Karakterizasyonu	42
4.6. Demir Ortofosfatın Yüzey ve Morfolojik Özellikleri	44
4.7. Demir Ortofosfatın Katalitik Etkinliğinin İncelenmesi	46
4.7.1. Katalizör Miktarının Etkisi.....	47
4.7.2. Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi.....	49
4.7.3. Reaksiyon Süresinin Etkisi.....	50
4.7.4. H ₂ O ₂ miktarının Etkisi.....	51
4.7.5. Çözücü Türünün Etkisi.....	53
4.7.6. Katalizörün Tekrar Kullanılabilirliğinin İncelenmesi	56
5. SONUÇLAR.....	57
KAYNAKLAR DİZİNİ	59
EKLER DİZİNİ.....	69
ÖZGEÇMİŞ	71

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa Numarası
Şekil 2.1. SrZr(PO ₄) ₂ bileşiğinin kristal yapısı.....	4
Şekil 2.2. a) Köşe b) Kenar c)Yüzey paylaşımli kondenze PO ₄ tetrahedraları.....	5
Şekil 2.3. WP ₂ O ₇ bileşiğinin kristal yapısı.....	6
Şekil 2.4. P ₄ O ₁₂ halkasının açık yapısı.....	6
Şekil 2.5. LaP ₅ O ₁₄ bileşiğinin kristal yapısı.....	7
Şekil 2.6. Çözeltide yanma yönteminin akış şeması.....	12
Şekil 2.7. Katalizörlü ve katalizörsüz ekzotermik reaksiyonun potansiyel enerji grafiği.....	16
Şekil 2.8. Fenollerin genel yapısı.....	19
Şekil 2.9. Kümen süreci ile fenol eldesi.....	20
Şekil 2.10. Toluen süreci ile fenol eldesi.....	21
Şekil 3.1. Çözeltide yanma yöntemiyle sentez akış şeması.....	26
Şekil 3.2. Benzenden fenol sentezi.....	28
Şekil 4.1. Farklı sıcaklıklarında (450-500-550°C) 6 saat kalsine edilen ürünlerin FT-IR spektrumları.....	31
Şekil 4.2. Farklı sürelerde kalsine edilen (2 saat, 4 saat, 6 saat) ürünlerin FT-IR spektrumları.....	32
Şekil 4.3. Farklı P/Fe mol oranlarında sentezlenen demir fosfatların FT-IR spektrumları.....	33
Şekil 4.4. Farklı fosfor/demir mol oranlarında 550 °C'de 6 saatte sentezlenen ürünlerin toz X-ışınları kırınım desenleri.....	34
Şekil 4.5. Farklı yakıt türleri kullanılarak sentezlenen ürünlerin toz X-ışınları kırınım desenleri.....	35
Şekil 4.6. Farklı yakıt yüzdeleri (stokiyometrik-%10-50 az) kullanılarak sentezlenen ürünlerin X-ışınları kırınım desenleri.....	36
Şekil 4.7. Farklı fosfor/demir mol oranlarında çözeltide yanma yöntemiyle sentezlenen ürünlerin FT-IR spektrumları.....	37
Şekil 4.8. Çözeltide yanma yöntemiyle farklı yanma sıcaklıklarında 10 dakikada sentezlenen ürünlerin FT-IR spektrumları.....	38

Şekil 4.9.	Farklı yanma sürelerinde sentezlenen ürünlerin X-ışınları kırınım desenleri.....	39
Şekil 4.10.	Farklı yöntemlerle sentezlenen demir ortofosfatın elektronik spektrumları.....	40
Şekil 4.11.	Farklı yöntemlerle sentezlenen demir ortofosfatın X-ışınları fotoelektron spektrumları.....	41
Şekil 4.12	Farklı yöntemlerle hazırlanan karışımların TG analizleri.....	42
Şekil 4.13.	Farklı yöntemlerle hazırlanan karışımların DT analizleri.....	43
Şekil 4.14.	Çözelti yöntemiyle sentezlenen ürünün (FePO ₄ /ÇY) SEM görüntüsü.....	45
Şekil 4.15.	Çözeltide yanma yöntemiyle sentezlenen ürünün (FePO ₄ /ÇYY) SEM görüntüsü.....	46
Şekil 4.16.	Benzenin fenole hidroksilasyonunda katalizör miktarının fenol verimine etkisi.....	48
Şekil 4.17.	Benzenin fenole hidroksilasyonunda reaksiyon sıcaklığının fenol verimine etkisi	49
Şekil 4.18.	Benzenin fenole hidroksilasyonunda reaksiyon süresinin fenol verime etkisi.....	51
Şekil 4.19.	Benzenin fenole hidroksilasyonunda H ₂ O ₂ /Benzen mol oranının fenol verimine etkisi.....	52
Şekil 4.20.	Benzenin fenole hidroksilasyonunda çözücü türünün fenol verimine etkisi.....	53
Şekil 4.21.	Katalitik reaksiyon sonucu elde edilen katalizörlerin FT-IR spektrumları.....	56

TABLolar DİZİNİ

	Sayfa Numarası
Tablo 2.1. Demir ortofosfatın fiziksel özellikleri.....	9
Tablo 2.2. Hidratlı demir ortofosfatların sıcaklıkla faz değişimi.....	9
Tablo 2.3. Çözeltide yanma yönteminde kullanılan yakıt türleri ve özellikleri.....	14
Tablo 2.4. Fenolün fiziksel özellikleri.....	19
Tablo 3.1. Yanma kimyasına göre hesaplanan yakıt miktarları.....	26
Tablo 4.1. Farklı yöntemlerle sentezlenen demir ortofosfatın XPS sonuçları.....	42
Tablo 4.2. Çözelti ve çözeltide yanma yöntemiyle sentezlenen ürünlerin BET analizleri.....	45
Tablo 4.3. % Fenol veriminin katalizör miktarıyla değişimi.....	48
Tablo 4.4. % Fenol veriminin reaksiyon sıcaklığıyla değişimi.....	49
Tablo 4.5. % Fenol veriminin reaksiyon süresiyle değişimi.....	50
Tablo 4.6. H ₂ O ₂ /Benzen mol oranının % fenol verimine etkisi.....	52
Tablo 4.7. Fenol sentezinde kullanılan bazı katalizörler ve fenol verimleri....	54

KISALTMALAR

A_E	Aktivasyon Enerjisi
BET	Brunauer-Emmett-Teller Yüzey Analiz Yöntemi
CA	Sitrik Asit
CH	Karbohidrazit
ÇY	Çözelti Yöntemi
ÇYY	Çözeltide Yanma Yöntemi
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
FePO₄/ÇY	Çözelti Yöntemiyle Sentezlenen Demir Ortofosfat
FePO₄/ÇYY	Çözeltide Yanma Yöntemiyle Sentezlenen Demir Ortofosfat
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopi
G	Glisin
GC-MS	Gaz Kromatografi-Kütle Spektroskopi
GPa	Gigapascal
HMTA	Hekzametilentetramin
Kat	Katalizör
MDH	Malonik dihidrazit
ODH	Okzalik dihidrazit
O/Y	Oksidant/Yakıt
P/Fe	Fosfor/Demir
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
T_{ad}	Adyabatik sıcaklık
TGA	Termogravimetrik Analiz
U	Üre
UV-Vis	Ultraviyole Görünür Bölge
XPS	X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X-ışınları Kırınım

1. GİRİŞ

Alüminyum fosfatın 1982' de doğal zeolite alternatif olarak keşfedilmesinden sonra birçok farklı metal fosfat türü sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir (Loiseau vd., 2006). Sahip oldukları farklı uygulama alanları, geçiş metal fosfatları özellikle son 20 yıl içinde üzerlerinde kapsamlı araştırmaların gerçekleştirildiği malzemeler haline getirmiştir. En önemli örnekleri kobalt, alüminyum, vanadyum, çinko ve galyum fosfatlardır (Reddy vd., 2009). Bu bileşikler arasında demir fosfatlar farklı katalitik, elektrokimyasal ve manyetik özellikleriyle girmişlerdir. Katalitik uygulamalarda, su arıtma sistemlerinde, lityum pillerinde ve ferroelektrik malzeme olarak kullanılması demir fosfat üretimine ilginin giderek artmasını sağlamaktadır (Scaccia vd., 2004).

Demir fosfat sentezi için şimdiye kadar çeşitli sentez yaklaşımları kullanılmıştır. Katı hal sentezi gibi klasik yöntemlerin yanı sıra, sol-jel ve hidrotermal yöntem gibi ılımlı kimyasal yöntemler kullanılmıştır. Bilindiği gibi, klasik katı hal sentezinin yüksek enerji gereksinimi ve elde edilen ürünlerin düşük saflıkta olmaları, ürünlerin iri taneli ve düşük yüzey alanlı oluşmaları, bu sentez yönteminin göze çarpan dezavantajlarındandır.

Son yıllarda çözültide yanma yöntemi olarak bilinen yeni ve ümit vadeden sentez yöntemi; oksitlerin (ısıya dayanıklı oksitler, dielektrik malzemeler, yarıiletkenler, yalıtkanlar, katalizörler, sensörler, fosforlar vb.) (Rajeshwar ve Tacconi, 2009) ve oksit olmayan malzemelerin (karbitler, nitritler, ferritler vb.) (Patil vd., 2002) üretiminde kullanılmaktadır. Bu yöntem, metal nitrat ve uygun organik yakıt karışımının düşük sıcaklıkta hızla ısıtılması sonucu gerçekleşen kuvvetli ekzotermik redoks reaksiyonuna dayanmaktadır. Ekzotermik tepkime sonucunda açığa çıkan enerji reaksiyonun kendinden destekli olarak devam etmesini, ürün oluşumunu ve oluşan ürünün kristallenmesini sağlar. Yüksek sıcaklıklarda ve uzun sürede sentezlenebilen malzemeler 350-500 °C gibi daha ılımlı koşullarda birkaç dakikada sentezlenebilmektedir. Reaksiyon sırasında şiddetli gaz çıkışı ürünün iri taneli olmasını önlediği gibi, sinterleşmenin de önüne geçerek ürünün yüzey alanının yüksek olmasını sağlamaktadır (Öztaş vd., 2009).

Fenol oldukça önemli, iyi bilinen ve kimyasal endüstrinin farklı alanlarında yaygın olarak kullanılan bileşiklerdendir. En çok bisfenol-A ve fenolik reçine üretiminde kullanılmaktadır. Ayrıca plastik ve plastikleştirici, patlayıcı madde, ilaç, renklendirici ve deterjan üretiminde fenollerin girdi olarak kullanılması fenolün önemini arttırmaktadır (Martinez vd., 1996).

Bu tez çalışmasında, daha önce çözültide yanma yöntemiyle sentezlenmemiş demir ortofosfatın sentezi, karakterizasyonu ve benzenin fenole sıvı faz hidroksilasyon reaksiyonunda katalitik özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Fosfat Kimyası

Elementel fosforun 1669' da Hennig Brandt tarafından izolasyonu sonucu fosfor kimyasında gelişmeler başlamıştır. Günümüzde fosforun beyaz, kırmızı ve siyah olmak üzere allotrop formları bilinmektedir. Yüksek reaktifliği nedeniyle elementel formu doğada bulunmaz. Doğada fosfor iyonları genellikle fosfat kayaları şeklinde bulunmaktadır. Çoğu nadir bulunmasına rağmen en çok bulunan fosfor kaynağı, genel formülü $Ca_{10}(PO_4)_6X_2$ (X genellikle OH^- veya F^-) şeklinde gösterilen apatitlerdir (Cruz vd., 2005).

Anorganik fosfatlar, fosforik asit tuzları; organik fosfatlar ise fosforik asit esterleridir. Fosforik asitin değiştirilebilir hidrojen atomları (üç bazlı) nedeniyle monofosfat, difosfat ve trifosfat oluşturabilir. Monofosfat ve difosfat yapıları, asidik fosfat olarak bilinmektedir. Organik fosfatlar biyokimyada, inorganik fosfatlar endüstriyel uygulamalarda oldukça sık kullanılmaktadır. Bunların başında gübre, yem, gıda, alıştırma endüstrisi, kâğıt, kibrit ve kimya sanayileri gelmektedir. Temizleyici ve deterjan olarak en çok kullanılan fosfatlar sodyum fosfatlardır.

Son yıllarda ortofosfatlar, pirofosfatlar ve trifosfatlar gibi fosfatlı metal bileşiklerin, anorganik ve organik işlemlerde, iyon değiştirici ve katalizör olarak kullanılabilmeleri ve moleküler elek özellikleri nedeniyle teknolojik ve endüstriyel önemi giderek artmaktadır.

Metal pirofosfatlar ($M_2P_2O_7$, M: Cu, Zn, Fe, Ni, Co) biyolojik öneme sahip moleküllerdir. Çünkü bu bileşikler, polisakkarit ve DNA sentezi içeren önemli işlemlerin son ürünleridir (Volkov vd., 2009). Ayrıca pirofosfatlar manyetik özellikleri, iletkenlikleri ve floresans özellikleri açısından teknolojide pek çok kullanım alanına sahiptirler (Bennazza vd., 2000).

2.2. Fosfatlı Bileşiklerin Sınıflandırılması

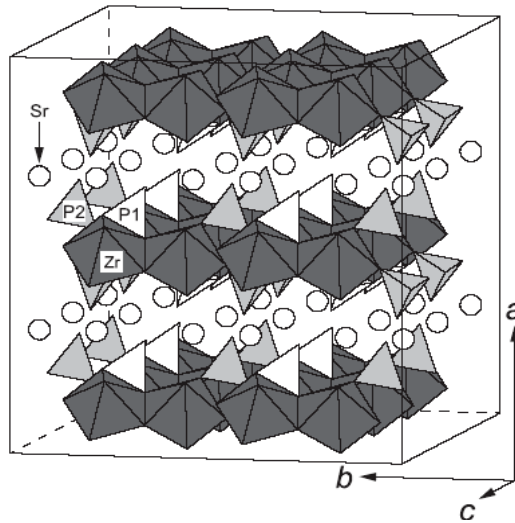
Fosfat iyonları, ampirik formülü PO_4^{3-} olan poliatomik iyonlardır. Merkezde bir fosfor atomu, dört oksijen atomuyla çevrilmiş tetrahedral düzendedir. Fosfat iyonları, fosfor atomu etrafında 10 elektron bulundurduğundan hipervalent (genişlemiş kabuk) bir moleküldür.

Fosfat bileşikleri, anyonların geometrisine göre sınıflandırılır ve genel olarak dört grup altında toplanır (Averbuch ve Durif, 1996) :

- i. Monofosfatlar
- ii. Kondenze fosfatlar (yoğun fosfor içeren fosfatlar)
 - a. Polifosfatlar
 - b. Siklofosfatlar
 - c. Ultrafosfatlar
- iii. İlave anyon grubu içeren fosfatlar
- iv. Heteropolifosfatlar
 - a. Sonlu heteropolianyonlar
 - b. Sonsuz lineer heteropolianyonlar

i. Monofosfatlar

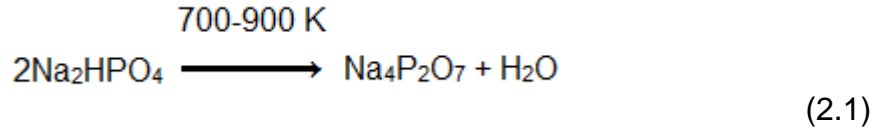
Merkezde bir tane fosfor iyonunun dört tane oksijen atomuna bağlanması ile oluşan tetrahedral yapıdaki bağımsız $[\text{PO}_4]^{-3}$ iyonlarını içeren fosfat bileşikleri, ortofosfatlar ya da diğer adı ile monofosfatlar olarak isimlendirilirler. Fosfat çeşitleri arasında monofosfatlar ilk keşfedilen en kararlı yapıdır ve doğada bulunan tek fosfat çeşididir. Literatürde monofosfat yapısında bulunan birçok fosfatlı bileşik mevcuttur. Li_3PO_4 , Ag_3PO_4 , NaCaPO_4 , $\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ ve $\text{SrZr}(\text{PO}_4)_2$ bileşikleri monofosfat yapısındaki bileşiklere örnek olarak verilebilir. Şekil 2.1' de $\text{SrZr}(\text{PO}_4)_2$ bileşiğinin kristal yapısı görülmektedir.



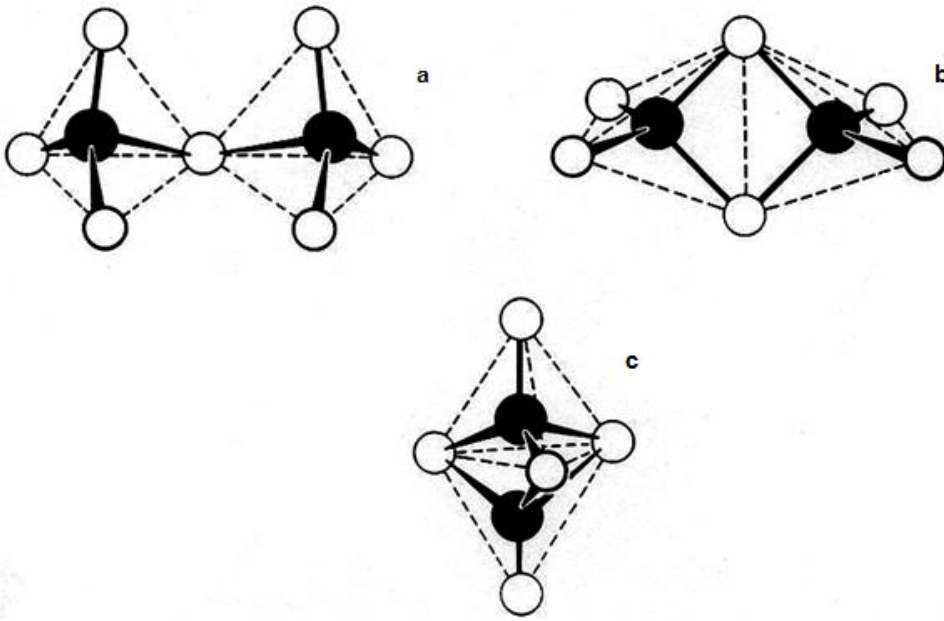
Şekil 2.1. $\text{SrZr}(\text{PO}_4)_2$ bileşiğinin kristal yapısı (Fukuda vd., 2004)

ii. Kondenze fosfatlar (yoğun fosfor içeren fosfatlar)

Yapısında bir veya birden çok P-O-P bağı içeren ve PO_4^{-3} gruplarının çeşitli şekillerde biraraya gelmesiyle oluşmuş fosfat bileşiklerine yoğun fosfatlar adı verilir. 1827 yılında Clark tarafından sentezlenen kondenze fosfatların keşfinin başlangıç reaksiyonu Eşitlik 2.1' de gösterilmiştir (Averbuch ve Durif, 1996).



Bu tür fosfatların oluşumu çok farklı yöntemlerle yapılabilir. En basit yöntem difosfat anyonlarının üretiminde de kullanılan 2 kenar paylaşımlı PO_4 tetrahedralarıdır (Şekil 2.2).

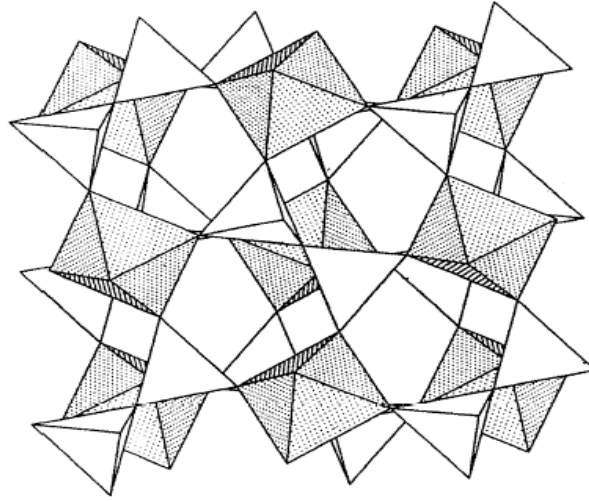


Şekil 2.2. a) Köşe b) Kenar c)Yüzey paylaşımlı kondenze PO_4 tetrahedraları

Yoğun fosfatlarda kendi aralarında üçe ayrılırlar. Bunlardan ilki köşe, kenar ve yüzey paylaşımlı (Şekil 2.2) olabilen polifosfatlardır. Genel formülü $[\text{P}_n\text{O}_{3n+1}]^{-(n+2)}$ şeklindedir ve 'n' fosfor atomu sayısını ifade etmektedir.

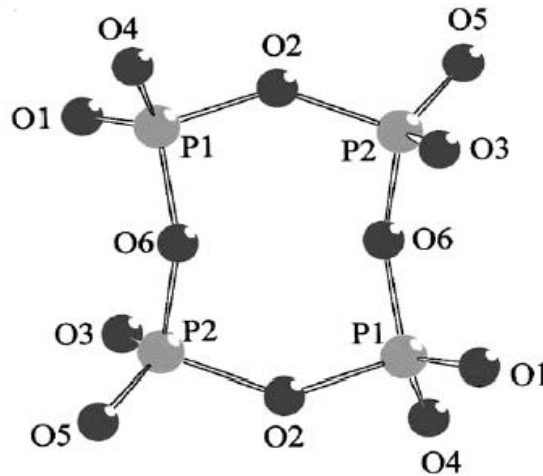
Polifosfatların düşük n değerli yapıları oligofosfat olarak adlandırılır ve n=5' e kadar oldukça sık kullanılmaktadır (n=2, pirofosfat $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$; n=3, tripolifosfat $[\text{P}_3\text{O}_{10}]^{5-}$; n=4, tetrapolifosfattır $[\text{P}_4\text{O}_{13}]^{6-}$).

WP_2O_7 , $CsLnP_2O_7$ (Ln=Gd, Tb, Dy, Ho, Y, Er, Tm, Yb), $A_2^I B_3^{II}(P_2O_7)_2$ (A=Ag, Na; B=Co, Mn, Cd), $NH_4FeP_2O_7$ bileşikleri, polifosfat yapısındaki fosfatlı bileşiklere örnektir. Şekil 2.3' te WP_2O_7 bileşiğinin kristal yapısı görülmektedir.



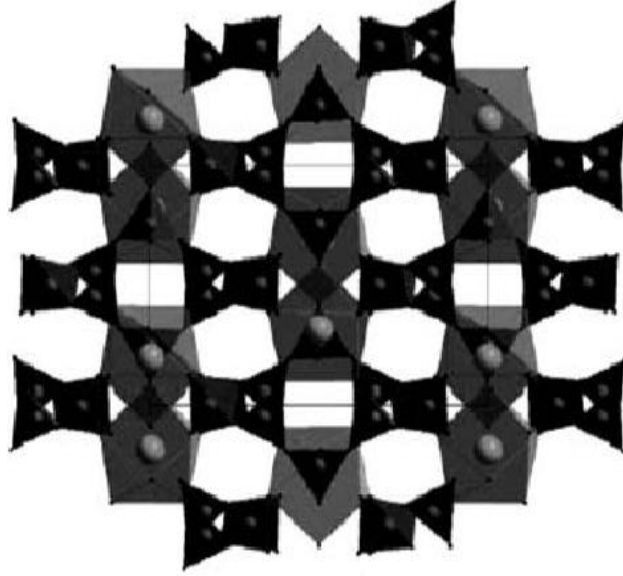
Şekil 2.3. WP_2O_7 bileşiğinin kristal yapısı (Linsyak vd., 2000)

Yoğun fosfatların ikinci türü siklofosfatlardır. PO_4^{-3} anyonundaki oksijenlerden birinin ortak kullanılması ile meydana gelen halkalı yapıdaki $[P_nO_{3n}]^{-n}$ gruplarından oluşan bileşikler siklofosfatlar olarak bilinirler. Siklofosfat bileşiklerindeki n sayısı, 3'den başlamak üzere 12'e kadar çeşitli değerler alabilir. Siklofosfat yapısına $KDyP_4O_{12}$ örnek olarak verilebilir. P_4O_{12} halkasının açık yapısı Şekil 2.4'de verilmiştir.



Şekil 2.4. P_4O_{12} halkasının açık yapısı (Horchani vd., 2002)

Kondenze fosfatların son türü de ultrafosfatlardır. Diğer iki türde PO_4 tetrahedraları iki köşeyi paylaşırken, ultrafosfatlarda üç köşe paylaşmaktadır. n sayıdaki PO_3^- ve m sayıdaki P_2O_5 gruplarının meydana getirdiği $[P_{(2m+n)}O_{(5m-3n)}]^{-n}$ anyonlarından oluşan fosfat bileşikleri ise ultrafosfatlar olarak isimlendirilirler. Ultrafosfat yapısındaki LaP_5O_{14} (Şekil 2.5) buna örnektir.



Şekil 2.5. LaP_5O_{14} bileşiğinin kristal yapısı (Hammas vd., 2010)

Fosforik anyonların yanında yapısında O^{2-} , OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , BO_3^- gibi anyonları da bulunduran fosfat bileşikleri, ilave anyon grubu bulunduran fosfatlar olarak bilinirler. Mg_2FPO_4 ve $MnNa_3(PO_4)(CO_3)$ bileşikleri, bu türdeki fosfat bileşiklerine örnektir.

Heteropolifosfatlar; sonlu ve sonsuz kondenze heteropolifosfatlar olmak üzere iki gruba ayrılan, kenar ve köşeleri paylaşımli XO_n ve YO_n polihedraları düzeninde kurulu X-O-X ve Y-O-Y bağları içeren fosfatlardır (X veya Y: P). Fosfomolibdatlar, fosfotungstenler, fosfosülfatlar ve fosfokromatlar sonlu kondenze heteropolifosfatlara; $Na_5B_2P_3O_{13}$ bileşiği ise sonsuz kondenze heteropolifosfatlara örnektir (Averbuch ve Durif, 1996).

2.3. Demir Fosfatlar

Doğada bulunan demir fosfat mineralleri, zengin kristal yapısına sahiptir. Bu mineraller arasında en çok bilinen yapı cacoxenite ($Fe_{24}^{3+}Al[(OH)_{12}OH_6](PO_4)_{17} \cdot 17H_2O$) yapısıdır. Su molekülleriyle dolu geniş kanallar içermektedir (Lii vd., 1998).

Demir fosfatlar zengin kristal yapısı ve sahip oldukları katalitik özellikleri nedeniyle ilgi çekmektedir. Örneğin, izobütrik asitin metakrilik asite oksidatif dehidrojenasyon reaksiyonlarında seçimli katalizördür ve metakrilik asit çeşitli polimerlerin hammaddesi olması nedeniyle önemli bir kimyasaldır (Ai vd., 1993). Demir fosfatın mikroporoz yapısı organik molekülleri absorblamak için yeterince büyüktür, buda katalizör olarak kullanımını yaygınlaştırmaktadır.

Demir fosfatlar, farklı bileşimlere ve yapısal çeşitliliğe sahiptir. Tek boyutlu $Fe(2,2'-bipy)(HPO_4)(H_2PO_4)$, iki boyutlu $Fe_2F_2(bipy)(HPO_4)_2(H_2O)$ ve üç boyutlu $[C_5N_2H_{14}][Fe_4(H_2O)_4F_2(PO_4)_4]$ yapıları örnek olarak verilebilir (Mandal vd., 2004).

Demir fosfatlar, lityum pillerinde kullanılır. Hem anot (Chen vd., 1996), hem katot özelliği (Kalaiselvi vd., 2004) gösterir. Düşük maliyeti, çevreye zarar vermemesi ve elektrokimyasal enerji depolaması nedeniyle elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadır (Jugovic ve Uskokovic, 2009)

Katalitik uygulamalarda, su arıtma sistemlerinde kullanılması, ferroelektrik malzeme olması ve lityum pillerinde kullanılması nedeniyle demir(III) fosfat üretimine ilgi giderek artmaktadır (Scaccia vd., 2004).

Demir fosfat yapısına sokulmuş katyonlar ve anyonlarla oluşturulan kafes yapılar heterojen katalizör, ayırma ve iyon değişim işlemlerinde oldukça sık kullanılmaktadır (Song vd., 2002).

2.3.1. Demir Ortofosfatın Genel Özellikleri

Demir ortofosfatlar yapısal zenginlikleri ve uygulama çeşitliliğinden dolayı oldukça ilgi çekmektedir. Normal basınç altında α -kuartz yapısında demir ve fosfor atomları dört oksijen atomuyla tetrahedral olarak bağlanır, 5 GPa basınç uygulandığında ise demir oktahedral koordinasyona sahiptir (Kinomura vd., 1976). 2.5 GPa basınç uygulandığında yapı amorf olur (Song, 2002). Demir ortofosfatın genel özellikleri Tablo 2.1' de verilmiştir.

Tablo 2.1. Demir ortofosfatın fiziksel özellikleri

Kimyasal Adı (IUPAC)	Demir ortofosfat
Molekül Formülü	FePO ₄ .4H ₂ O
Molekül Ağırlığı	222.9 g (150.82 g, susuz)
Erime Noktası	Erimez, 500 °C'de Fe ₂ O ₃ oluşur.
Kaynama Noktası	Katıdır, 140 °C'de suyunu kaybeder. 500 °C'de Fe ₂ O ₃ oluşur.
Buhar Basıncı	Uçucu değildir.
Çözünürlük	Suda çözünürlüğü düşüktür. Organik çözücülerde çözünmez.
Yanıcılık-Patlayıcılık	Yanmaz, Patlamaz

Üç farklı hidratlı demir ortofosfat bulunmaktadır. Bunlar: strengit, FePO₄.2H₂O; metastrengit I, FePO₄.2H₂O ve metastrengit II, FePO₄.2H₂O'dır. Yapılar birbirinin allotropudur.

Strengit yapısı 130 °C'de yapısındaki su grubunu bırakarak ortorombik FePO₄ III yapısını oluşturur. Sıcaklık 310 °C'e getirildiğinde ortorombik FePO₄ III yıkılarak tridimit yapısındaki diğer bir allotropunu oluşturur. 450 °C'de tridimit yapı α-kuartz FePO₄ yapısına dönüşmeye başlar. 520 °C'de dönüşüm tamamlanır ve 710 °C'e kadar kararlıdır. 710 °C'den sonra α→β dönüşümü gerçekleşir. Dönüşümler metastrengit I ve metastrengit II için aynıdır fakat dönüşüm sıcaklıkları farklıdır (Reale ve Scrosati, 2003). Tablo 2.2' de sıcaklıkla faz değişimi görülmektedir.

Tablo 2.2. Hidratlı demir ortofosfatların sıcaklıkla faz değişimi

Sıcaklık(°C)	0 50 100 150 200 250 300 350 400 450 500 550 600 650 700 750 800
Strengit	Strengit FePO ₄ III Tridimit α-Kuartz β-Kuartz
Metastrengit I	Metastrengit I FePO ₄ I Tridimit α-Kuartz β-Kuartz
Metastrengit II	Metastrengit II FePO ₄ II α-Kuartz β-Kuartz

2.3.2. Demir Fosfatların Sentezinde Kullanılan Yöntemler

Demir fosfat sentezinde çözelti kimyası kapsamında; hidrotermal yöntem, sol-jel yöntemi, iyon-değişim yöntemi gibi farklı yöntemler kullanılmıştır. Bu sentetik yöntemler arasında en uygunu hidrotermal yöntemdir. Hidrotermal yöntem, normal koşullarda çözünmeyen maddelerin yüksek sıcaklık ve basınç altında reaksiyona sokulmasıdır. Bu sisteme artan ilginin sebebi kolay çözgen kontrolü, yarı kararlı fazların oluşumu, az hava ve çevre kirliliğine ilaveten düşük enerji harcanımı gibi avantajlarından dolayıdır. Demir fosfat yüksek sıcaklık ve yüksek basınç altında hidrotermal yöntemle Korzenski vd. (1999) tarafından sentezlenmiştir.

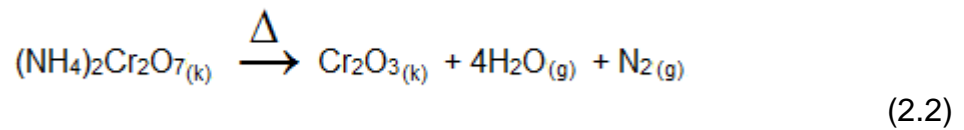
Katı hal kimyası kapsamında amorf formda demir fosfat sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem yüksek sıcaklıkta gerçekleşen termodinamik kontrollü bir yöntemdir ve teknik özelliklerinin yanı sıra güvenli, ekonomik olmasından dolayı kullanışlıdır (Yin vd., 2007).

Mezopor yapıda hibrit demir fosfat, çöktürme yöntemi ile sentezlenebilmektedir. Bu tür malzemeler kalsinasyon işleminden sonra lityum iyon pillerinde kullanılmaktadır (Zhou vd., 2009).

2.4. Yanma Yöntemi

Katıların sentezi istenilen yapı, bileşim ve özelliklerdeki çeşitlilik nedeniyle zordur. Seramik yöntemleri kullanıldığında, ürünlerin ve reaktantların içinde atomik ve iyonik türlerin difüzyonu; öğütme, pelet oluşturma ve yüksek sıcaklıkta uzun sürelerde reaktantların kalsinasyonu gibi işlemlerin tekrar tekrar uygulanmasını gerektirir. Katı sentezindeki difüzyon probleminin önüne geçmek için kullanılan yöntemlerden biri de yanma yöntemidir (Patil vd., 1997).

Yanma yöntemi klasik bir ekzotermik redoks reaksiyonu olan amonyum dikromatın ayrışma reaksiyonunun (Eşitlik 2.2) keşfinden beri bilinmektedir.



Başlangıç maddelerinin doğası, fiziksel özellikleri ve ekzotermikliğine (adyabatik sıcaklık T_{ad}) göre yanma yöntemleri;

- Kendi Kendine İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi (SHS)
- Düşük Sıcaklık Yanma Sentezi (LCS)
- Çözeltide Yanma Yöntemi (SCS)

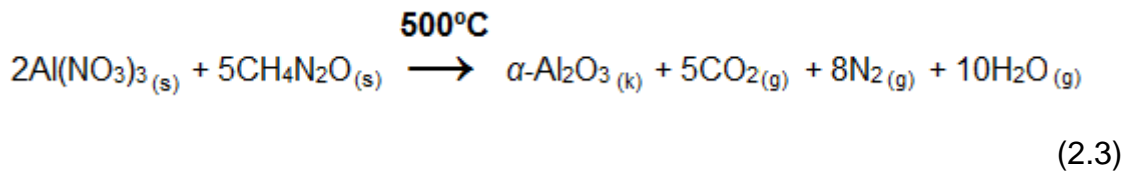
vb. şeklinde sınıflandırılır.

Bu yöntemler kısa reaksiyon süresi, hızlı ısıtma oranı ve sıcaklığa göre karakterize edilir. Nispeten basit araç-gereç kullanımı ve yüksek saflıkta ürün oluşumu görülür. Bu özellikler, yanma yöntemini konvensiyonel seramik yöntemine göre düşük maliyetli ve teknolojik olarak kullanışlı malzeme üretiminde ilgi çekici hale getirmektedir.

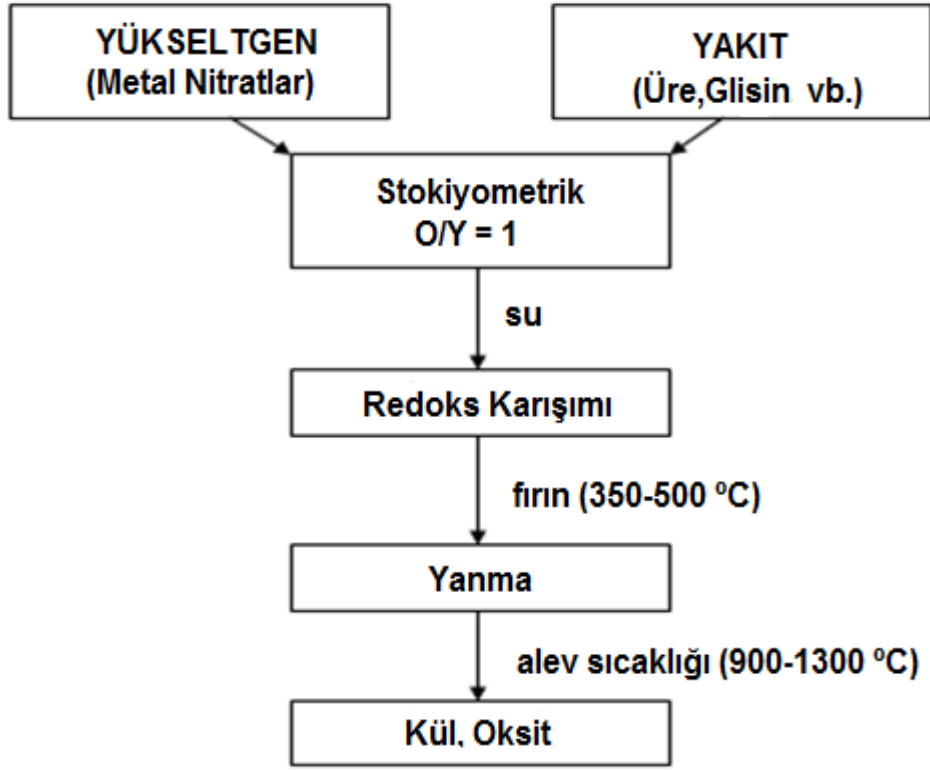
Yanma yöntemi, oksitlerin (ısıya dayanıklı oksitler, dielektrik malzemeler, yarıiletkenler, yalıtkanlar, katalizörler, sensörler, fosforlar vb.) ve oksit olmayan malzemelerin (karbitler, nitritler, ferritler vb.) üretiminde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Patil vd., 2002).

2.4.1. Çözeltide Yanma Yöntemi

Çözeltide yanma yöntemiyle oksit malzemelerin sentezi, alüminyum nitrat ve üre arasındaki reaksiyonun (Eşitlik 2.3) keşfiyle başlamıştır (Kingsley ve Patil, 1988).



Çözeltide yanma yönteminde, uygun metal nitrat (yükseltgen) ve organik yakıt (indirgen) içeren redoks karışım yandığında ılımlı sıcaklıklarda (350-500 °C) ekzotermik redoks reaksiyonu gerçekleşmektedir. Çözeltide yanma yönteminin akış şeması Şekil 2.6' da görülmektedir.



Şekil 2.6. Çözeltide yanma yönteminin akış şeması

Ekzotermik reaksiyonu anlayabilmek için patlayıcı kimyası kullanılır. Yanma reaksiyonunun enerjisi, yakıt türü ve yakıt/nitrat mol oranına bağlıdır (Sasikumar ve Vijayaraghavan, 2008). Oksidant ve yakıt arasındaki eşdeğer oran elementel stokiyometrik katsayıyla (Φ_e) ifade edilir.

Yükseltgen/yakıt oranı (Φ_e) Eşitlik 2.4' deki formül kullanılarak hesaplanır. $\Phi_e=1$ ise karışımın stokiyometrik, $\Phi_e>1$ yakıtın az ve $\Phi_e<1$ ise yakıtın fazla olduğunu gösterir. Uygun oran bulunduğu anda açığa çıkan enerji maksimumdur (Aruna ve Patil, 1998).

$$\Phi_e = \frac{\sum(\text{Formüldeki yükseltgen elementin katsayısı}) \times (\text{Değerlik})}{(-1) \sum(\text{Formüldeki indirgen elementin katsayısı}) \times (\text{Değerlik})} \quad (2.4)$$

Stokiyometrik yanma karışımı için gerekli yükseltgen/yakıt oranı, yükseltgen bileşiğindeki toplam yükseltgen ve indirgen değerliğinin yakıt bileşiğindeki toplam yükseltgen ve indirgen değerliğine bölünmesiyle bulunur. Bu tür hesaplamalarda oksijen yükseltgen; karbon, hidrojen ve metal katyonlar indirgen; azot ise nötraldir. Yükseltgen elementler pozitif değerliğe ve indirgen elementler ise negatif değerliğe sahiptir (Jain vd., 1981).

Çözeltide yanma yöntemiyle sentezlenen ürün, düşük sıcaklıkta sentezlenebilmektedir. Elde edilen ürün yüksek saflıkta, homojen ve yüzey alanı büyük kristalin malzemedir. Çözeltide yanma yöntemi kullanılan araç-gereç bakımından da oldukça basittir. Reaksiyon süresinin kısa olması zaman ve enerji tasarrufu sağlamaktadır (Mimani ve Patil, 2001).

2.4.1.1. Çözeltide Yanma Yöntemini Etkileyen Parametreler

Çözeltide yanma yöntemi, diğer yanma yöntemlerine benzer özellikler göstermektedir. Çözeltide yanma reaksiyonlarında çok kısa sürelerde yüksek sıcaklıklar elde edilir. En yüksek sıcaklık ürünün adyabatik sıcaklığa (T_{ad}) ulaştığı zamandır. Adyabatik yanma sıcaklığı, reaksiyonun termokimyasal özelliklerinin ve uygulanabilirliğinin kontrolünde en önemli parametredir. Reaksiyon boyunca oluşan ısı sistemin entalpisidir. Eşitlik 2.5' de reaksiyon entalpi hesabı verilmektedir. T_{ad} , adyabatik sıcaklığını; C_p , ürünlerin ısı kapasitesini ve ΔH_f° , oluşum entalpisini ifade etmektedir (Ianoş ve Barvinschi, 2010).

$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ = \int_{298}^{T_{ad}} \Delta C_p (\text{ürün}) dT \quad (2.5)$$

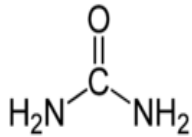
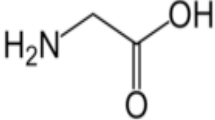
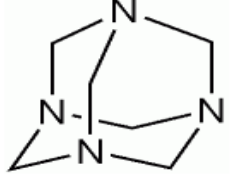
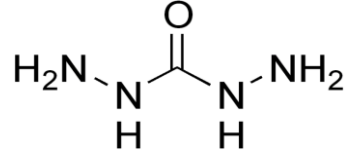
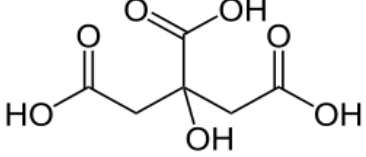
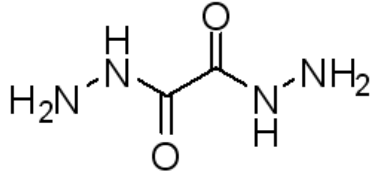
Çözeltide yanma yöntemine etki eden diğer faktörler: yakıt türü, uygun yakıt miktarının belirlenmesi, yanma sıcaklığı ve su miktarıdır. NH_4NO_3 , NH_4Cl gibi ek bileşenler, T_{ad} (adyabatik sıcaklık) değerinin kontrolü için reaksiyonun uygunluğuna ve ürün özelliklerine doğrudan etki etmektedir.

2.4.1.1.1.Yakıt Türü, Miktarı ve Bileşiminin Çözeltide Yanma Yöntemine Etkisi

Yakıt türü, miktarı ve bileşimi yanma reaksiyonunu etkileyen önemli parametrelerdendir. Çözeltide yanma yönteminde üre, karbohidrazit, okzalik dihidrazit gibi yakıtlar kolay gazlaşabildikleri ve ucuz oldukları için en çok kullanılan yakıtlardır. Bunun yanı sıra sitrik asit, maleik asit, etilen glikol ve polivinil alkol gibi polimerik malzemelerde yakıt olarak kullanılmaktadır (Ma vd., 2006).

Yakıt olarak kullanılabilir çeşitli bileşikler ve özellikleri Tablo 2.3' de verilmiştir.

Tablo 2.3. Çözeltide yanma yönteminde kullanılan yakıt türleri ve özellikleri

Yakıt Türü	Formülü	İndirgeme Değerliği	Yapısı
Üre(U)	CH ₄ N ₂ O	+6	
Glisin(G)	C ₂ H ₅ NO ₂	+9	
Hekzametilen tetramin(HMTA)	C ₆ H ₁₂ N ₄	+36	
Karbohidrazit(CH)	CH ₆ N ₄ O	+8	
Sitrik asit(CA)	C ₆ H ₈ O ₇	+18	
Okzalik dihidrazit (ODH)	C ₂ N ₄ O ₂ H ₆	+10	

Teorik olarak redoks karışımlar önce tutuşur, daha sonra yanar. Metal nitratların ayrışma sıcaklığı yakıt eklenerek azaltılır. Yakıt türü, metal nitrat ve yakıt arasındaki redoks reaksiyonunun ekzotermikliğini etkilediğinden oldukça önemlidir.

Yakıt türüne göre kullanıldığı alanlar çeşitlilik gösterir. Alumina gibi yüksek sıcaklık oksitlerinin çözültide yanma yöntemiyle sentezi için bilinen en ideal yakıt üredir. Buna rağmen geçiş metal aluminatları gibi yüksek sıcaklıklarda kararsız yapılar için alternatif yakıtlara ihtiyaç vardır. Karbohidrazit(CH), okzalik dihidrazit(ODH) ve malonik dihidrazit(MDH) gibi hidrazin bazlı yakıtlar düşük tutuşma sıcaklığına sahiptirler ve yapılarındaki N-N bağları ekzotermik bozunma sonucu N₂ oluşturarak yanabilirler. Bu yakıtlar indirgenme potansiyelleri ve ürettikleri gaz miktarları bakımından farklıdır. Bu da reaksiyon ürünlerinin karakteristiğine etki etmektedir.

Çözültide yanma yöntemi sırasında kullanılan yakıt;

- C ve H kaynağı olarak kullanılır. Yanma sırasında CO₂, H₂O gibi basit gaz molekülleri oluşturur ve ısı yayar.
- Metal iyonlarıyla kompleks oluşturarak çözültide homojen karışımı sağlar.

İdeal yakıt;

- Suda çözünebilmeli
- Düşük tutuşma sıcaklığına sahip olmalı
- Metal nitratla uyumlu, yanma reaksiyonu kontrollü olmalı
- Yanma süresince zararlı ve düşük molekül ağırlıklı büyük miktarda gazlardan kaçınmalı
- Kolay hazırlanabilmelidir.

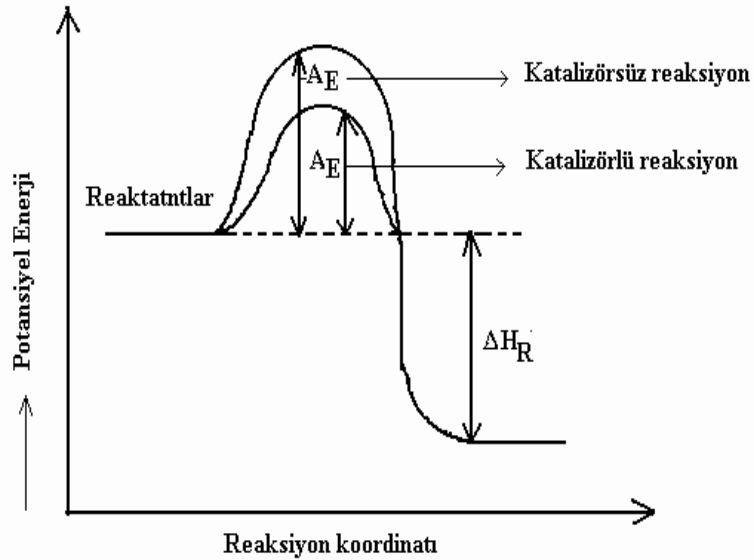
Çoğu reaksiyonda yakıt/yükseltgen oranı, yanma kimyasına göre stokiyometrik oranda hesaplanmalıdır. Bu oran alev sıcaklığı ve reaksiyon sıcaklığı üzerinde önemli rol oynar (Rasouli ve Saket, 2010). Yakıt miktarı gerekli miktardan az olduğunda reaksiyon tamamlanamaz veya kısmen gerçekleşir. Belirli koşullarda, yakıt ve metal nitrat arasında kontrolü zor reaksiyonlarda yakıt azlığı uygundur (Aruna ve Patil, 1998). Genellikle yakıtça zengin karışımlar farklı yan reaksiyonların oluşmasına neden olur. Alevlenmeden önce yakıt ayrıştığı için reaksiyon stokiyometriye göre oluşur. NH₄NO₃, HNO₃, NH₄Cl gibi bileşikler ekstra nitrat kaynağı olarak kullanılır ve T_{ad} değerini artırır.

2.4.1.1.2. Yanma Karışımındaki Su Miktarının Etkisi

Yanma reaksiyonları; jel, viskoz veya çözelti formunda olan redoks karışımlarında meydana gelmektedir. Karışımındaki su miktarı, faz oluşumunu ve oluşan ürünün özelliklerini etkilemektedir. Yanma reaksiyonu sırasında hızlı ısıtma, tutuşma sırasında kalan suyun uzaklaştırılmamasına neden olmaktadır. Tutuşma boyunca açığa çıkan ısı kalan suyu buharlaştırırken T_{ad} değerinin azalmasına neden olur. T_{ad} değerindeki azalma kristalin fazın oluşmasına engel olur ve bu durum kontrol edilemediğinde yanma tamamlanamaz. Bu nedenle, yanma karışımındaki çözücü reaksiyon öncesi tamamen uzaklaştırılmalıdır (Prakash vd., 2002).

2.5. Katalizör

Katalizör, bir kimyasal tepkimenin aktivasyon enerjisini düşürerek tepkime hızını arttıran maddelerdir. Katalizörün tepkime üzerinde yaptığı bu değişikliğe kataliz veya katalitik etki denir. Katalitik etki aktivasyon enerjisini (A_E) düşürerek (Şekil 2.7) aktifleşmiş kompleksin oluşumunu kolaylaştırır (Christofell, 1989).



Şekil 2.7. Katalizörlü ve katalizörsüz ekzotermik reaksiyonun potansiyel enerji grafiği

Katalizörlerin en önemli özellikleri: aktivitesi, seçiciliği ve kararlılığıdır. Aktivite katalitik sistemlerde reaktantların ürünlere dönüşümündeki hızını; seçicilik katalizörün tercih edilen bir reaksiyonu katalizlemesine olan yeteneğini; kararlılık ise katalizörün ne kadar süre aktivitesini yerine getireceğini göstermektedir.

Kataliz olayı, katalizör ve reaktantlar aynı fazda ise homojen kataliz, katalizör ve reaktantlar farklı fazda olduğunda ise heterojen kataliz olarak adlandırılır. Homojen karışımlar çözelti tepkimelerinde, tepkime maddeleriyle karışabilen bir sıvı, gaz tepkimelerinde ise gaz olmalıdır. Organometalik katalizörler homojen katalizörlere örnek verilebilir (Elschenbroich, 2006). Heterojen katalizörler ise çoğunlukla katı halde olup gaz ve sıvı reaktantlarla temas etmektedir. Heterojen katalizörün en önemli özelliği gaz ya da çözelti fazda bulunan reaktantlar katalizör yüzeyine tutunur ve tepkime yüzeyde gerçekleşir. Heterojen katalizörlerin ticari olarak kullanılması uygundur. Heterojen katalizörlerde ürün kalitesi yüksek olup kontrolü iyidir. Heterojen katalizör, homojen benzerlerinden genellikle daha az aktif ve seçici olmalarına rağmen, reaksiyon karışımından ayırma kolaylığı ve akışkan sistemlerde pratik kullanımlarından dolayı endüstriyel ölçekteki reaksiyonlarda daha fazla kullanılırlar. Heterojen katalizörler, kısmen reaksiyona girenlerin katalizce aktif bölgelere ulaşma ve difüzyon güçlüklerinden, kısmen de belli bir katalitik bölgenin veya yüzeyin katalizlemede kullanılmasından dolayı genelde homojen katalizörlere göre daha düşük aktivite gösterirler. Heterojen katalizörlerin katalitik davranışları da homojen katalizörlerinkinden farklı olabilmektedir. Çoğu heterojen katalizörler alumina, silika gibi inorganik ve polimer gibi organik malzemelere bağlanırlar. Bu amaçla organik ve organometalik fonksiyonel gruplara sahip çok çeşitli polimerik destekler hazırlanmıştır (Satterfield, 1980).

2.5.1. Demir Fosfatın Katalitik Özellikleri

Demir(III) fosfat sahip olduğu hem asidik hem redoks özelliğinden dolayı birçok önemli reaksiyonu katalizlemektedir. Gadgil ve Kulshreshtha (1994) tarafından yapılan adsorpsiyon-desorpsiyon çalışması sonucunda hem Bronsted hem Lewis asit kısımlarının bulunduğu görülmüştür.

Karışık değerlikli demir hidroksi fosfat bileşikleri endüstride, izobütrik asitten metakrilik asit üretiminde kullanılmaktadır (Muneyama vd., 1996).

Wang ve Otsuka (1995) tarafından yapılan çalışmada, metan veya etanın oksijenle kısmi oksidasyonu ile yüksek verim ve yüksek aktivite elde edilmiştir. Tetrahedral boşluklardaki demiri çevreleyen fosfat grupları metanın seçimli oksidasyonunda önemli rol oynamaktadır (Wang ve Otsuka, 1996). Demir fosfat bazlı katalizörler oksidasyon reaksiyonlarında bilinen vanadyum ve molibden fosfat bazlı katalizörlere göre çok daha etkin davranabilmektedir.

Demir fosfatlar, glikolik asitin (Ai ve Ohdan, 1997; Wang vd., 2003) ve metanolün oksidasyonunda (Alptekin vd., 1999), laktik asitten pürivik asit sentezi (Ai ve Ohdan, 1999) gibi oksidatif dehidrojenasyon reaksiyonlarında kullanılmaktadır. Oksidatif dehidrojenasyon reaksiyonlarında (Ai, 2002) yüksek seçiciliğe sahiptir. Oksidatif dehidrojenasyon reaksiyonlarında, yükseltgen olarak oksijen ve nitröz oksitin kullanıldığı birçok gaz fazı reaksiyonu bulunmaktadır (Wang vd., 2004; Yuan vd., 2005). Fakat metal fosfatlar yükseltgen yetenekleri zayıf olduğundan sıvı faz oksidasyon reaksiyonlarda çok fazla kullanılmamaktadır.

Demir oksitlerle kıyaslandığında, demir fosfatların kafesteki oksijen atomları yeterince aktif değildir; buda oksidasyon reaksiyonlarında seçiciliği artırarak yüksek katalitik performans sağlar (Yu vd., 2007).

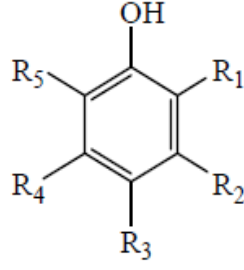
Amoksidasyon reaksiyonu, indirgenabilir organik bileşiklerdeki oksijen ile amonyak arasındaki bağı tercih eder. Bu nedenle amoksidasyon reaksiyonlarında kullanılan katalizör, hem asidik hem redoks özelliğe sahip olmalıdır. Bu tür reaksiyonlarda demir fosfatların asidik özelliği nitrile karşı seçiciliğini artırırken, redoks özelliği katalitik aktivitesini arttırmaktadır (Nagaraju vd., 2008).

2.6. Benzenden Fenol Sentezi

2.6.1. Fenolün Genel Özellikleri

Fenol, ilk olarak 1834 yılında bir Alman kimyager Friedlieb RUNGE tarafından kömür katranından izole edilmiş ve karbolik asit olarak isimlendirilmiştir. Ticari olarak ilk kez 1860 yılında kömür katranından damıtılarak üretilmiştir.

Fenol, benzenin ya da başka bir aromatik bileşiğin halkasındaki karbon atomlarına bağlanmış bir ya da daha çok hidroksil (-OH) grubunun varlığıyla nitelenen organik bileşiklerin ortak adıdır. Fenollerin genel yapısı Şekil 2.8' de gösterilmiştir (Patai, 1966).



Şekil 2.8. Fenollerin genel yapısı

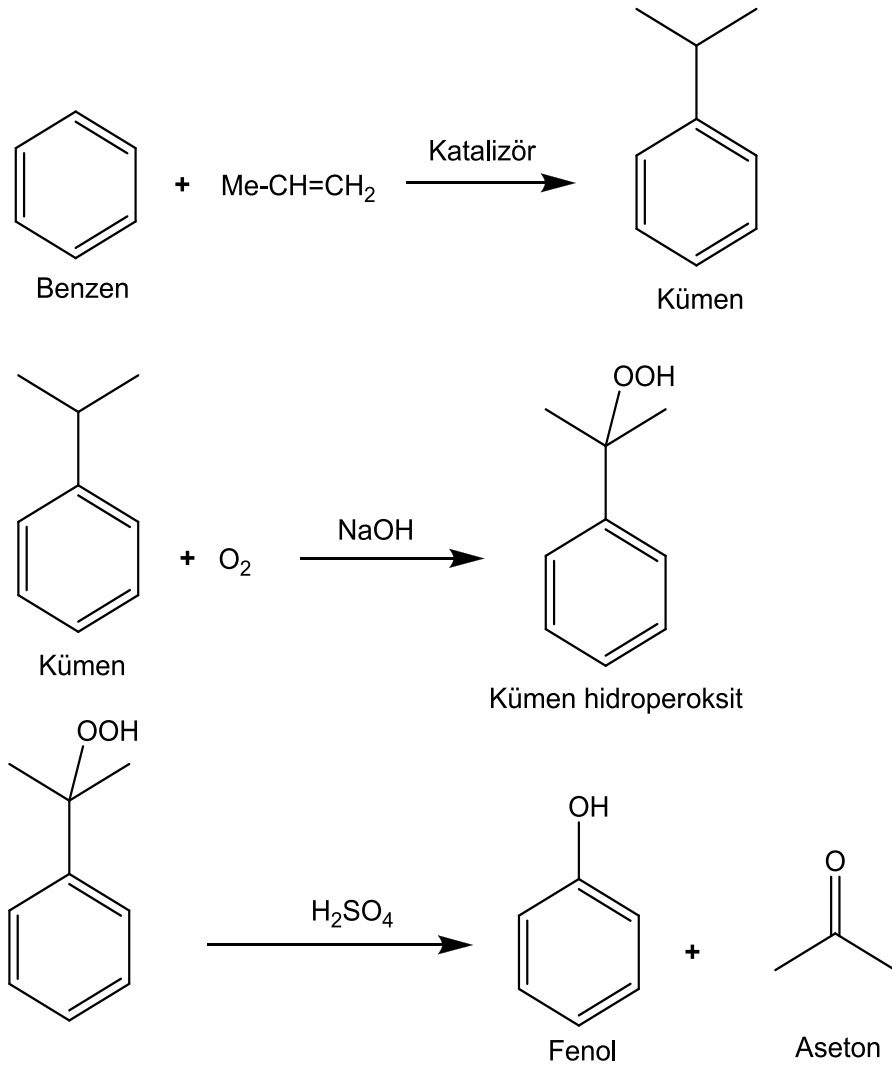
Fenol, fenollerin en basit üyesi olan monohidroksi benzenin (C_6H_5OH) özel adıdır. Fenil halkasına bağlı bir hidroksil grubundan oluşan aromatik bileşiktir (Othmer, 1982). Fenol saf halde, renksiz veya beyazdan hafifçe pembeye çalan renkte kristal katı şeklindedir. Fenollerin sudaki çözünürlüğü $68.4\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altında sınırlı olup, bu sıcaklığın üzerinde tamamen çözünebilmektedir. Fenolün bazı fiziksel özellikleri Tablo 2.4' te verilmiştir (Othmer, 1982).

Tablo 2.4. Fenolün fiziksel özellikleri

Kimyasal Adı (IUPAC)	Fenol
Molekül Formülü	C_6H_5OH
Molekül Ağırlığı, g	94,144
Erime Noktası, $^\circ\text{C}$	40,90
Kaynama Noktası, $^\circ\text{C}$	181,75
Yoğunluğu, g/cm^3	1,05760
Erime Isısı, cal/g	29
Buharlaştırma Isısı, $^\circ\text{C}$	103,4
Yanma Isısı, $^\circ\text{C}$	779
Refraktif İndeksi (n)	1,5425
200 $^\circ\text{C}$'de Dissosiasyon Sabiti (K)	$1,28 \times 10^{-10}$

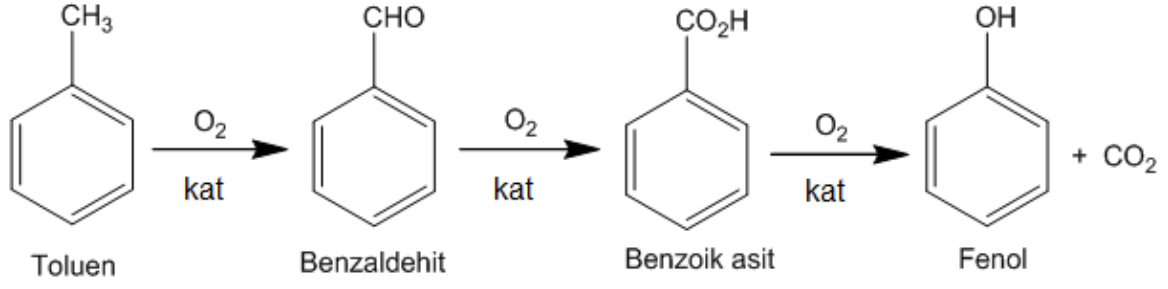
2.6.2. Fenol Sentezinde Kullanılan Yöntemler

Günümüzde fenol üretiminde en çok kullanılan yöntem kümen sürecidir (Şekil 2.9). Dünyadaki fenol ihtiyacının % 97'si bu yöntem kullanılarak üretilmektedir. Üç basamaklı reaksiyon sonucu eşit miktarda fenol ve aseton üretilir. Çevre dostu ve ekonomik bir süreçtir (Feng vd., 2009). Yan ürün oluşumu, düşük fenol verimi ve yüksek enerji tüketimi yöntemin dezavantajları arasındadır (Zhang vd., 2005).



Şekil 2.9. Kümen süreci ile fenol eldesi

Kümen prosesine en büyük alternatif ise toluenin iki kademeli oksidasyon reaksiyonu (Şekil 2.10) ile fenol sentezidir. Bu süreçte fenol ile birlikte benzaldehit ve benzoik asit gibi değerli kimyasallarda elde edilmektedir.



Şekil 2.10. Toluen süreci ile fenol eldesi

Bu yöntemler dışında benzenin sülfonasyonu, klorobenzen prosesi ve hidrojenasyon reaksiyonu kullanılarak fenol sentezi gerçekleştirilmektedir. Görüldüğü gibi kullanılan yöntemler birden çok basamaklı ve yan ürünleri ayırma işlemleri bakımından sorunludur. Bu nedenle son yıllarda fenol sentezinde tek kademeli benzenin fenole hidroksilasyon reaksiyonu kullanılmaya başlanmıştır. Bu çalışmalarda, nitroz oksit (Yuranov vd., 2007), hidrojen peroksit (Jian vd., 2006), moleküler oksijen (Gu vd., 2007) veya oksijen-hidrojen karışımı gibi çeşitli yükseltgen maddeler kullanılmaktadır. Genelde gaz fazı reaksiyonlarında O_2 ve N_2O tercih edilirken, sıvı faz reaksiyonlarında H_2O_2 tercih edilmektedir (Qi vd., 2009).

Benzenin hidroksilasyonu üç ana yöntemle yapılabilir (Lemke vd., 2003): İlk yöntem zeolit katalizörünün (Fe-ZSM-5, Fe-TS-1 vb.) üzerinden 600 K sıcaklıkta N_2O gazı geçirilerek gerçekleştirilir. Bu yöntemde, seçicilik %90 ve benzen dönüşümü %20 civarındadır (Waclaw vd., 2004). Buna rağmen, yüksek reaksiyon sıcaklığı nitroz oksitin düşük fenol seçiciliğine neden olur ve katalizör deaktive olabilir. İkinci yöntem, sıvı ve gaz fazındaki moleküler oksijenin benzeni hidroksillemesini içerir. Örnek olarak iyon değişim reçineleri (Laufer ve Helderich, 2002) ve poliokzometalat katalizleri (Liu vd., 2005) verilebilir. Paladyum membran/ O_2/H_2 üzerinde %77 fenol seçiciliği ve %20 verim elde edilmiştir (Itoh vd., 2003). Ucuz yükseltgen özelliğiyle moleküler oksijen, hidrojen gibi indirgeyici malzemeler kullanılabilir. Fakat düşük reaksiyon verimi ve endüstriyel uygulamalarda seçicilik kontrolü kullanımını sınırlandırır. Üçüncü yöntem ise yükseltgen olarak H_2O_2 kullanımını içerir. Bu reaksiyon aseton, metanol veya asetonitril gibi çözücüler kullanılarak vanadyum veya titanyum içeren heterojen katalizörlü sistemlerde uygulanmıştır.

Kullanılan katalizörlere Ti/MCM-41 (Lin vd., 2005), Ti/HMS, VO_x/MCM-41 veya destekli VO_x (Das vd., 1995) katalizörü örnek olarak verilebilir. VO_x/MCM-41 katalizörü kullanıldığında benzen dönüşümü %10 ve fenol seçiciliği %38 civarında bulunmuştur.

2.6.3. Fenollerin Kullanım Alanları

Fenoller, kimya endüstrisinin farklı alanlarında oldukça yaygın olarak kullanılan organik bileşiklerdir (Martinez vd., 1996). Genellikle petrokimyasalların, plastikleştiricilerin ve fenolik reçinelerin üretiminde kullanılmaktadır (Chen vd., 2010). Fenolün ticari olarak en çok kullanıldığı alan Bisfenol-A üretimidir (Thurman,1982). Bunun yanısıra epoksi, polikarbonat fenoksi ve polisülfonat reçineler ile korozyona dayanıklı poliester üretiminde de kullanılmaktadır.

Yalıtkan, inert, sağlam ve yapıştırıcı özellikleri olması, epoksi reçinelerinin inşaat, kaplama ve bağlama alanlarında kullanılmasını sağlamıştır. Ayrıca bisfenol-A ambalaj üretiminde kullanılan polikarbonat plastiklerin üretiminde de kullanılmaktadır (Hilemann, 1997). Bu kullanım alanlarının yanında farklı türde fenoller (klorofenol ve kresol gibi) bitki öldürücü, böcek öldürücü ve dezenfektan olarak kullanılmaktadır (Tomlin, 1994). İlaç, renklendirici ve deterjan üretiminde hammadde olarak kullanılan salisilat, fenollerden elde edilmektedir (Zhu vd., 2010).

2.7. Çalışmanın Kapsamı ve Amacı

Bu çalışmada amaç, literatürde demir ortofosfat sentezi için daha önce kullanılmayan çözültide yanma yöntemini kullanarak yüzey alanı yüksek, kristalin malzeme sentezlemektir. Sentez yönteminin ürün özelliklerini değiştirmesinin yanısıra zaman ve enerji tasarrufu sağlaması beklenmektedir.

Demir ortofosfat kullanım alanı çeşitliliğinden dolayı oldukça önemlidir. Katalitik kullanılabilirliğini incelemek amacıyla, birçok endüstriyel süreçte oldukça yaygın olarak kullanılan fenolün üretimi seçilmiştir.

Bu amaçla tez çalışması iki aşamada gerçekleştirilmiştir;

- İlk aşamada çözelti ve çözeltide yanma yöntemiyle demir ortofosfat sentezi için gerekli parametrelerin optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Sentez parametrelerinin her iki ürün özelliklerine etkileri karşılaştırılmalı olarak incelenmiştir. Kullanılan sentez yöntemine göre sentezlenen ürünün yapısal, fiziksel ve morfolojik özelliklerindeki farklılıklar gözlenmiştir.
- Uygun sentez koşulları belirlenen demir ortofosfatların model reaksiyon olarak seçilen benzenin fenole sıvı faz hidroksilasyonunda katalitik etkinliği incelenmiştir. Reaksiyon parametrelerinin fenol verimine etkileri incelenerek en yüksek verim sağlayan koşul belirlenmiştir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada demir kaynağı olarak demir(III) nitrat nonahidrat (Merck, 99%), fosfat kaynağı olarak diamonyum hidrojen fosfat (Riedel, 99%) ve çözücü olarak deiyonize su kullanılmıştır.

Çözeltide yanma deneylerinde, organik yakıt olarak karbohidrazit (Aldrich, 98%), üre (Fischer, 99%), glisin (Merck, 99.7%), hekzametilentetramin (Sigma, 99.5%), sitrik asit (Merck 99%) ve okzalik dihidrazit (Sigma, 99.5%) kullanılmıştır.

Katalitik çalışmalar kapsamında, başlangıç maddesi olarak benzen (Merck, 99.8%); çözücü olarak asetonitril (Carlo Erba, 99.9%), aseton (Fluka, 99.9%), etanol (Sigma-aldrich, 99.5%), asetik asit (Sigma-aldrich, 99.7%); oksitleyici olarak hidrojen peroksit (Merck, 30%); iç standart olarak o-krezol (Merck, 99%) ve fenol (Sigma-aldrich, 99.5%) kullanılmıştır.

3.1. Demir Ortofosfat Sentezi

Demir ortofosfat sentezi farklı iki yöntem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bunlar;

- Çözelti Yöntemi
- Çözeltide Yanma Yöntemi

3.1.1. Çözelti Yöntemiyle Demir Ortofosfat Sentezi ($\text{FePO}_4/\text{ÇY}$)

Çözelti yöntemiyle demir ortofosfat sentezi için demir kaynağı olarak $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, fosfat kaynağı olarak $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, çözücü olarak deiyonize su kullanılarak uygun reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve P/Fe mol oranı belirleme çalışmaları yapılmıştır.

3.1.1.1. Uygun Reaksiyon Sıcaklığının Belirlenmesi

0,404 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ alınarak deiyonize suda çözülür. 0,132 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ eklenerek (P/Fe=1.0) karıştırılır. Su tamamen uzaklaşana kadar buharlaştırılır. Elde edilen karışım toz haline getirilerek farklı sıcaklıklarda kül fırınında (450 °C, 500 °C, 550 °C) 6 saat ısıtılır.

3.1.1.2. Uygun Reaksiyon Süresinin Belirlenmesi

P/Fe mol oranı 1.0'da sabit tutularak hazırlanan karışımlar 110 °C'de kurutulur. 550 °C'de 2 saat, 4 saat ve 6 saat olmak üzere üç farklı sürede kül fırınında ısıtılır.

3.1.1.3. Fosfor/Demir Mol Oranının Belirlenmesi

0,404 g Fe(NO₃)₃.9H₂O alınarak deiyonize suda çözülür. Elde edilen çözeltiliye farklı P/Fe mol oranlarında (NH₄)₂HPO₄ eklenir. Çözelti içerisindeki su tamamen uzaklaşmaya kadar 110 °C'de kurutulur. Elde edilen numune öğütülerek toz haline getirilir ve 550 °C'de kül fırınında 6 saat ısıtılır.

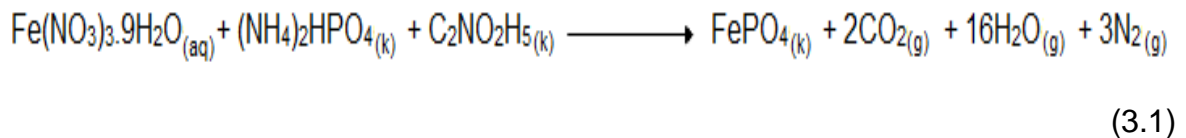
3.1.2. Çözeltide Yanma Yöntemiyle Demir Ortofosfat Sentezi (FePO₄/ÇYY)

Çözeltide yanma yöntemiyle demir ortofosfat sentezlemek için yakıt türü, yakıt miktarı, fosfor/demir (P/Fe) mol oranı, sentez sıcaklığı ve sentez süresi gibi sentez parametrelerinin optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

3.1.2.1. Uygun Yakıt Türünün Belirlenmesi

Hedeflenen amaç doğrultusunda demir kaynağı olarak demir nitrat nonahidrat Fe(NO₃)₃.9H₂O; fosfor kaynağı olarak diamonyum hidrojen fosfat (NH₄)₂HPO₄ ve çözücü olarak deiyonize su kullanılmıştır. Organik yakıt olarak ise karbohidrazit, üre, sitrik asit, hekzametilentetramin, okzalik dihidrazit ve glisin gibi yakıtlar kullanılmıştır.

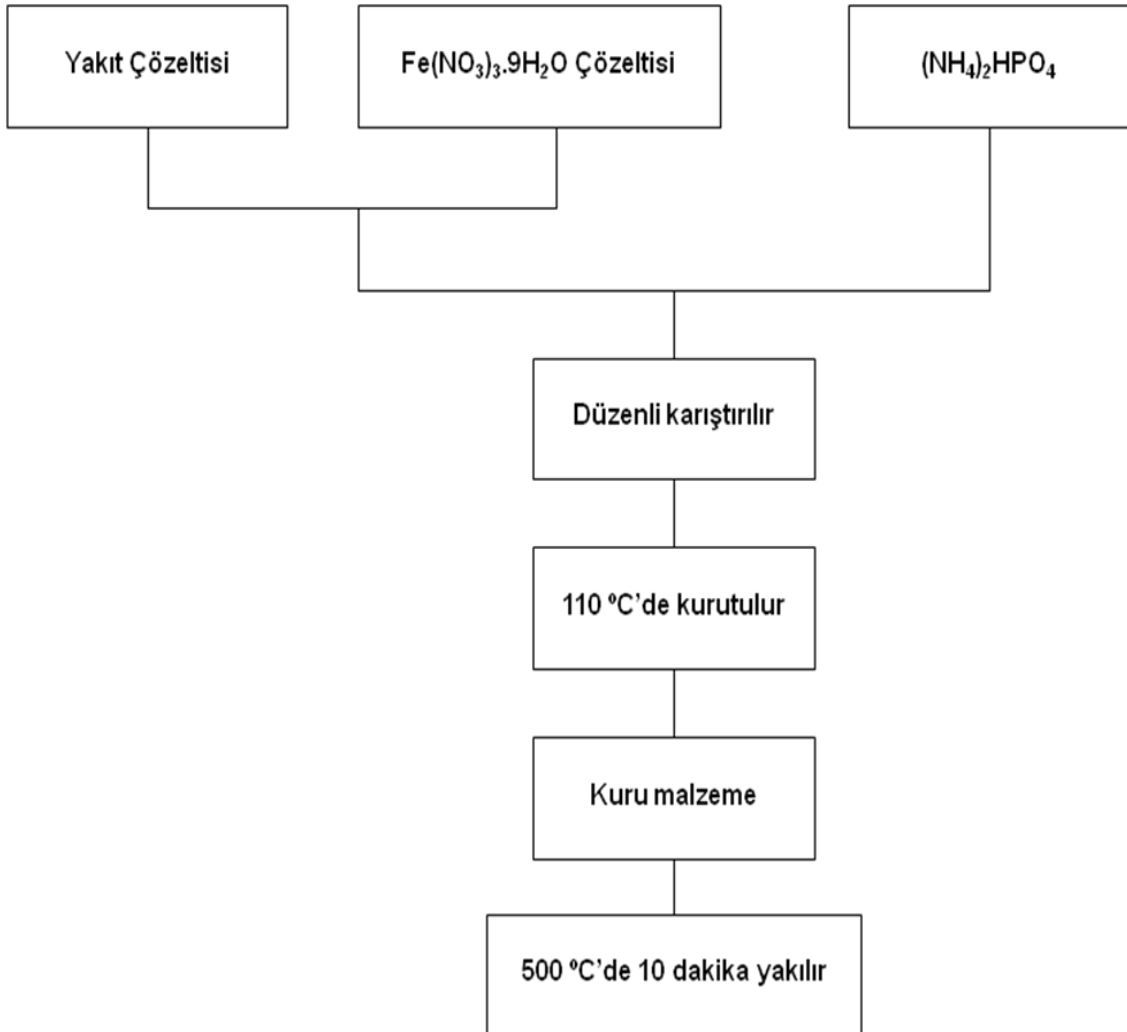
Çözeltide yanma yöntemiyle demir ortofosfat sentezinde yakıt olarak glisin kullanıldığında olası reaksiyonun Eşitlik 3.1' deki gibi olduğu düşünülmektedir.



Her bir yakıt türü için yakıt/oksidant oranı patlayıcı kimyasına göre hesaplanan değerlerde sabit tutularak stokiyometrik yakıt çözeltileri hazırlanmıştır. Tablo 3.1' de yanma kimyasına göre hesaplanan yakıt miktarları verilmiştir.

Tablo 3.1. Yanma kimyasına göre hesaplanan yakıt miktarları

Yakıt Türü	Yakıt Miktarı (mol)
Karbohidrazit, CH (CON_2H_6)	1.88
Üre, U (CON_2H_4)	2.5
Sitrik asit, CA ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)	0.833
Hekzametilentetramin, HMTA ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$)	0.417
Okzalik dihidrazit, ODH ($\text{C}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{H}_6$)	1.5
Glisin, G ($\text{C}_2\text{NO}_2\text{H}_5$)	1.67



Şekil 3.1. Çözeltide yanma yöntemiyle sentez akış şeması

Deneysel çalışma, Şekil 3.1'de verilen sentez akış şeması kullanılarak gerçekleştirilmiştir. P/Fe mol oranı 1.0' da sabit tutularak hazırlanan karışımlara çeşitli yakıt türleri Tablo 3.1'de verilen miktarlarda eklenerek düzenli bir şekilde karıştırılır. Elde edilen karışım 110 °C'de kurutulur ve kuru malzeme 500 °C'de 10 dakika süreyle yakılır.

3.1.2.2. Uygun Yakıt Miktarının Belirlenmesi

Uygun yakıt seçimi için yapılan deneyler sonucunda, glisin çözeltide yanma yöntemiyle demir ortofosfat sentezi için uygun yakıt olduğu belirlendikten sonra yakıt miktarı optimizasyon çalışmaları yapılmıştır.

Uygun yakıt miktarı belirleme çalışmalarında, glisin miktarı patlayıcı kimyasına göre hesaplanır. Her bir elementin indirgenme değerliğinden stokiometrik yakıt/oksidant oranı 1.67 olarak belirlenmiştir. Yakıt miktarı belirleme çalışmaları $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ve $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ kullanılarak, P/Fe mol oranı 1.0 olacak şekilde hazırlanmıştır. 1 mol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 20 mL suda çözülür, 1.67 mol $\text{C}_2\text{NO}_2\text{H}_5$ ve 1 mol $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ eklenir. Oluşan yanma karışımı 110 °C'de su tamamen uzaklaştırılıncaya kadar düzenli olarak karıştırılır. Elde edilen katı 500 °C'de 10 dakika süreyle yakılır. Aynı deneysel yöntem yakıt miktarı %50'e kadar azaltılarak tekrarlanır.

3.1.2.3. Uygun Fosfor/Demir Mol Oranının Belirlenmesi

Uygun yakıt türü ve yakıt miktarı belirlendikten sonra, sentez için önemli diğer parametre olan fosfor/demir oranının optimizasyon çalışmalarına geçilmiştir.

Fosfor kaynağı olarak $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, demir kaynağı olarak $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak P/Fe mol oranı 1.2, 1.1, 1.0 ve 0.9 olacak şekilde ayarlanır. Hesaplanan miktarda $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{NO}_2\text{H}_5$ ve $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ alınarak deiyonize suda çözülür. Elde edilen yanma karışımı 110 °C kurutulur. Sentezlenen ürün 500 °C'de 10 dakika süreyle yakılır.

3.1.2.4. Yanma Sıcaklığının Belirlenmesi

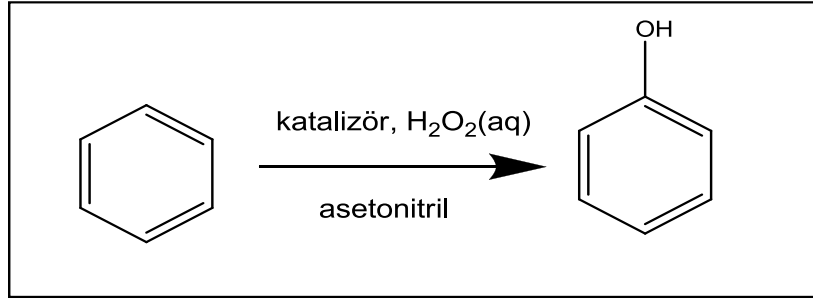
Uygun parametreler belirlendikten sonra, hazırlanan yanma karışımı farklı sıcaklıklarda (400 °C, 450 °C, 500 °C, 550 °C) 10 dk süreyle yakılır.

3.1.2.5. Yanma Süresinin Belirlenmesi

Reaksiyon parametreleri optimize edildikten sonra, demir ortofosfat sentezi için gerekli minimum süre belirleme çalışmaları yapılmıştır. Hazırlanan yanma karışımı 500 °C'de 5 dk, 10 dk, 15 dk süreyle yakılır.

3.2. Demir Ortofosfatın Katalitik Özelliklerinin İncelenmesi

Çözelti ve çözeltilerde yanma yöntemiyle sentezlenen demir ortofosfatın katalitik özelliklerini incelemek amacıyla sıvı faz reaksiyonu olan benzenin fenole hidroksilasyonu model reaksiyon olarak seçilmiştir. Benzenin fenole hidroksilasyon reaksiyonu Şekil 3.2' de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Benzenden fenol sentezi

Reaksiyon koşullarının optimizasyonu için;

- Katalizör miktarı
- Sıcaklık
- Süre
- H₂O₂/Benzen mol oranı
- Çözücü türü

gibi parametrelerin ürün oluşumu üzerine etkileri ayrı ayrı incelenmiştir.

3.2.1. Katalizör Miktarının Belirlenmesi

Katalizör miktarının ürün verimine etkisini incelemek amacıyla farklı miktarlarda katalizör (0,20 g; 0,40 g; 0,60 g; 0,75 g; 1,0 g) alınarak, 2 ml benzen ve 6 ml asetonitril ile karıştırılır. 2,3 ml H₂O₂ çözeltiye damla damla eklenir. 70 °C' de geri soğutucu altında 4 saat düzenli olarak manyetik karıştırıcıyla karıştırılır.

3.2.2. Reaksiyon Sıcaklığının Belirlenmesi

Belirlenen miktarda katalizör kullanılarak hazırlanan çözelti, sıcaklığın reaksiyon üzerindeki etkisini incelemek amacıyla geri soğutucu altında farklı sıcaklıklarda (50 °C, 60 °C, 70 °C, 80 °C, 90 °C) 4 saat düzenli olarak karıştırılır. Reaksiyon sonunda katalizör süzülerek ayrılır ve süzüntü GC-MS tekniğiyle analiz edilir.

3.2.3. Reaksiyon Süresinin Belirlenmesi

Reaksiyon süresinin oluşan fenol üzerindeki etkisini incelemek amacıyla uygun miktarda katalizör, benzen, asetonitril ve hidrojen peroksit karıştırılarak hazırlanan çözelti geri soğutucu altında 70 °C' de farklı sürelerde (2 saat, 4 saat, 6 saat, 8 saat, 10 saat) düzenli olarak manyetik karıştırıcıyla karıştırıldıktan sonra katalizör süzülerek ayrılır. Elde edilen süzüntü GC-MS tekniğiyle analiz edilir.

3.2.4. H₂O₂/Benzen Mol Oranının Belirlenmesi

Reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve katalizör miktarı gibi parametreler optimize edildikten sonra yükseltgen madde miktarının ürün verimi üzerine etkisini incelemek amacıyla H₂O₂/Benzen mol oranı belirleme çalışması yapılmıştır. Katalizör, benzen ve asetonitrilden oluşan karışıma, farklı H₂O₂/Benzen mol oranlarında (0.5, 1.0, 1.5 ve 2.0) H₂O₂ eklenerek geri soğutucu altında 70 °C' de 4 saat düzenli olarak manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Reaksiyon sonunda katalizör süzülür ve süzüntü GC-MS tekniğiyle analiz edilir.

3.2.5. Çözücü Türünün Etkisi

Çözücü türünün reaksiyon verimi üzerine etkisini incelemek amacıyla asetik asit, aseton, asetonitril ve etanol gibi çözücüler kullanılmıştır.

3.2.6. Katalizörün Tekrar Kullanılabilirliğinin İncelenmesi

Katalizörün tekrar kullanılabilirliğini incelemek amacıyla aynı katalizör üç defa kullanılarak, fenol verimi üzerine etkisi incelenmiştir.

3.3. Demir Ortofosfatın Karakterizasyon Çalışmaları

3.3.1. Yapısal Analiz

Elde edilen ürünlerin fonksiyonel grup analizleri için FT-IR spektrumları, 450-4000 cm^{-1} aralığında KBr pelet tekniği kullanılarak Perkin-Elmer Spektrum One cihazında alınmıştır.

Ürünlerin yapısal analizleri, toz X-ışınları difraktometresinde Cu K_{α} ışınması ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) kullanılarak yapılmıştır. Rigaku DMAX-2200 difraktometresinde gerçekleştirilen ölçümler $2\theta=0-60^{\circ}$ aralığında alınmıştır.

Ürünlerin elektronik spektrumları, Shimadzu UV-3600/UV-VIS-NIR spektrofotometresi kullanılarak 200-700 nm aralığında kaydedilmiştir.

XPS analizlerinde, Thermo Scientific K-Alpha XPS model cihaz kullanılmıştır. X-ışını kaynağı olarak monokromatize Al K-Alfa kullanılmıştır ($h\nu=1486 \text{ eV}$). Bağlanma enerjisi, 284.6 eV'da C1s fotoelektron piki referans alınarak kalibre edilmiştir.

Ürünlerin termal davranışları ve ısıl kararlılıkları TGA ve DTA teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Analizler, Shimadzu DTG-60H sisteminde sıcaklık dakikada 10 $^{\circ}\text{C}$ artırılarak hava (10 ml/dk.) ortamında gerçekleştirilmiştir.

3.3.2. Morfolojik Analiz

Ürünlerin morfolojik analizleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve yüzey alan analizörü (BET analizi) kullanılarak yapılmıştır. SEM görüntüleri, Quanta 200 FEG cihazı kullanılarak 12-24 kV voltaj ve 130-150 pA akımda çekilmiştir. Yüzey alanları, 300 $^{\circ}\text{C}$ 'de 6 saat degaz işleminden sonra Quantachrome Quadrasorb SI Automated Yüzey Alan Analizörü kullanılarak ölçülmüştür.

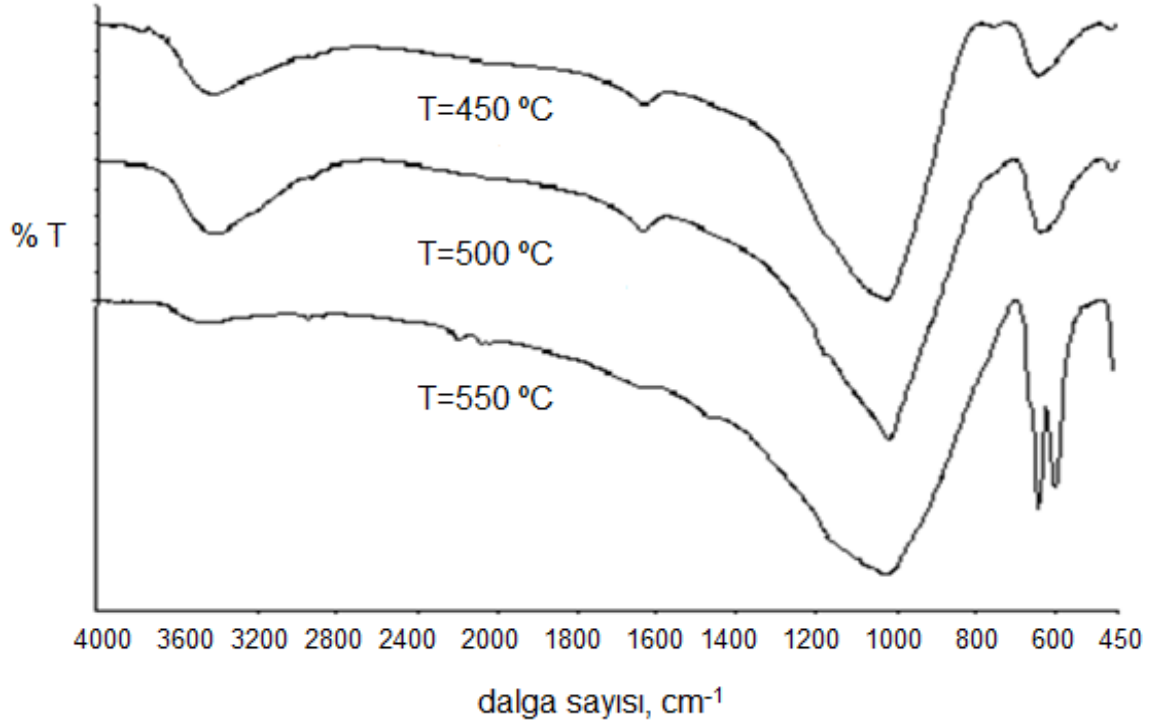
3.4. GC/MS Analizi

Katalitik reaksiyon sonucunda elde edilen ürünlerinin nitel ve nicel analizleri, Thermo DSQ II GC-MS cihazında TR5MS kolon (60m x 0.32 mm) kullanılarak yapılmıştır. Sıcaklık programı 50-250 $^{\circ}\text{C}$ aralığında dakikada 20 $^{\circ}\text{C}$ artırılarak oluşturulmuştur. Taşıyıcı gaz olarak helyum (1 ml/dak) kullanılmıştır.

4. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA

4.1. Çözelti Yöntemiyle Demir Ortofosfat Sentezi

Çözelti yöntemiyle demir ortofosfat sentezlemek için reaksiyon parametrelerinin ürün oluşumu üzerine etkileri incelenmiştir. Uygun reaksiyon sıcaklığı belirleme çalışmaları kapsamında, farklı sıcaklıklarda sentezlenen demir ortofosfatların FT-IR spektrumları (Şekil 4.1) alınarak analiz edilmiştir.

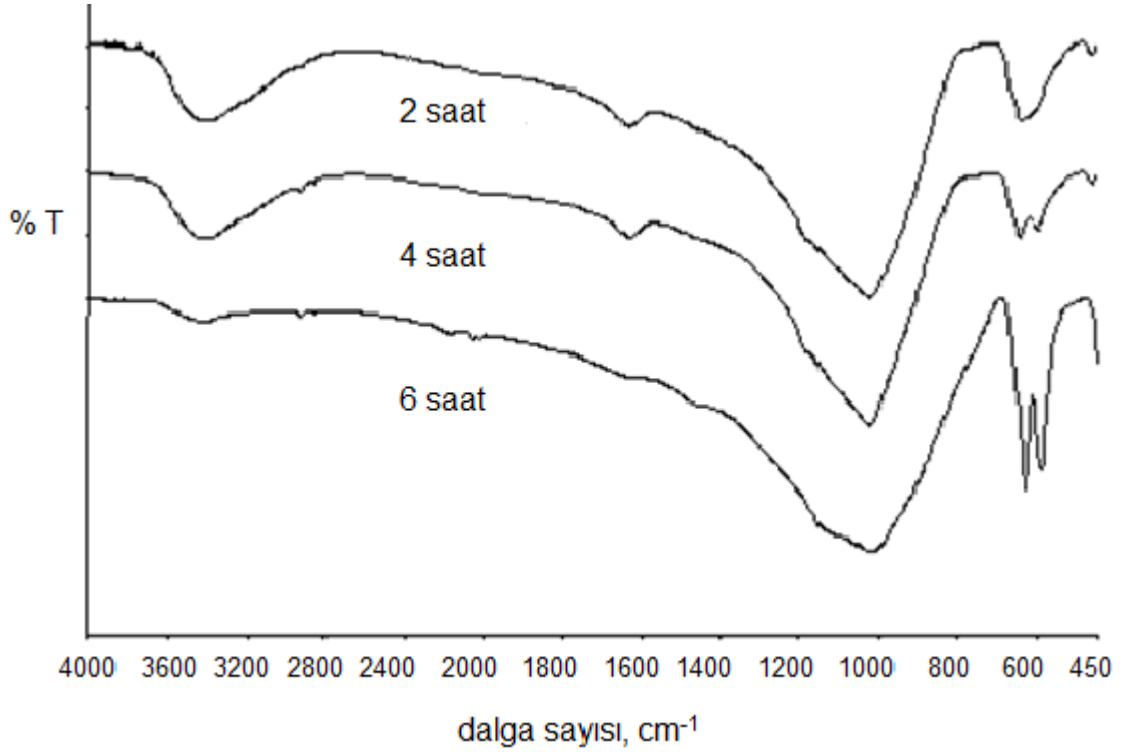


Şekil 4.1. Farklı sıcaklıklarda (450-500-550 °C) 6 saat kalsine edilen ürünlerin FT-IR spektrumları

FT-IR spektrumlarında 1200 cm⁻¹ ve 500 cm⁻¹ aralığındaki pikler fosfat grubuna ait simetrik ve asimetrik piklerdir (Nagaraju vd., 2008). 1000-1200 cm⁻¹ de fosfat grubuna ait gerilme, 500-700 cm⁻¹ de fosfat grubuna ait eğilme pikleri bulunmaktadır (Munayama vd., 1996).

Şekil 4.1' deki FT-IR spektrumları incelendiğinde 590 cm⁻¹ ve 635 cm⁻¹'deki pikler O-P-O bağına ait eğilme piklerini, 1032 cm⁻¹'deki pik O-P-O bağına ait gerilme pikini göstermektedir. 1140-1200 cm⁻¹ aralığındaki omuz P=O gerilme pikine aittir. 1630 cm⁻¹ de su molekülüne ait O-H eğilme, 3400 cm⁻¹'de su molekülüne ait O-H gerilme pikleri görülmektedir.

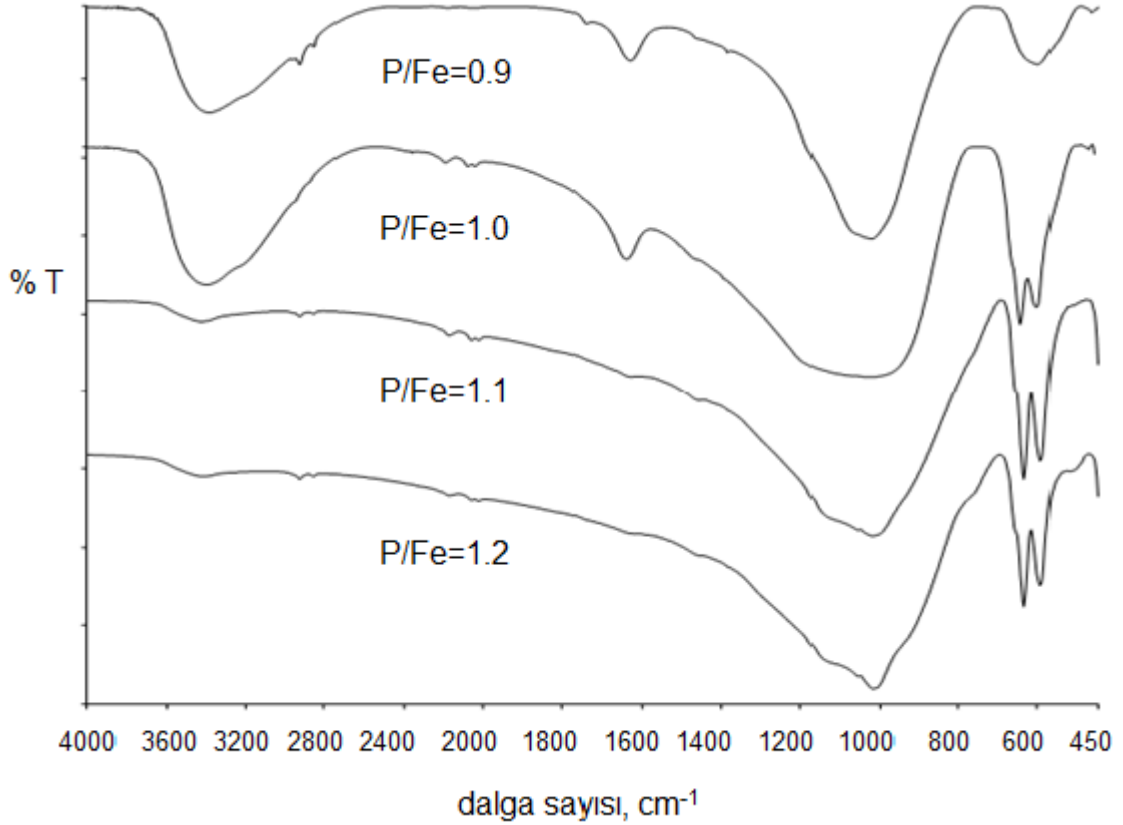
Sıcaklık azaldıkça fosfat iyonuna ait karakteristik 590 ve 635 cm^{-1} 'deki eğilme pikleri birleşerek 644 cm^{-1} 'e kaymakta ve tek pik olarak görünmektedir. Bu kaymanın nedeninin yapıdaki faz değişiminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Demir(III) fosfatın sıcaklık 300 $^{\circ}\text{C}$ 'nin altındayken amorf, üzerindeyken tridimit fazda olduğu, sıcaklık 500 $^{\circ}\text{C}$ üzerine çıkarıldığında ise kuartz faza geçtiği bilinmektedir (Ai ve Ohdan, 1999). Bu nedenle uygun sentez sıcaklığı 550 $^{\circ}\text{C}$ olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.2. Farklı sürelerde kalsine edilen (2 saat, 4 saat, 6 saat) ürünlerin FT-IR spektrumları

FT-IR sonuçlarından sıcaklık 550 $^{\circ}\text{C}$ olarak belirlendikten sonra sürenin oluşan ürün üzerine etkisi incelenmiştir. Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen örneklerin FT-IR spektrumları Şekil 4.2' de verilmiştir. Şekil 4.2' de görüldüğü gibi reaksiyon süresi arttıkça 590 cm^{-1} ve 635 cm^{-1} 'deki karakteristik O-P-O bağına ait eğilme piklerinin belirginleştiği dolayısıyla kristalinitenin arttığı düşünülmektedir. Kristalin demir ortofosfat sentezi için uygun reaksiyon süresi 6 saat olarak belirlenmiştir.

Çözelti yöntemiyle demir ortofosfat sentezinde önemli parametrelerden biri de fosfor/demir mol oranıdır. Farklı fosfor/demir mol oranlarında sentezlenen demir fosfatların yapılarının ve katalitik reaksiyonlardaki aktivitelerinin farklı olduğu bilinmektedir (Nagaraju P., 2008). Bu nedenle farklı fosfor/demir mol oranlarında hazırlanan ürünlerin FT-IR spektrumları alınmıştır ve bu spektrumlar Şekil 4.3'te verilmektedir.

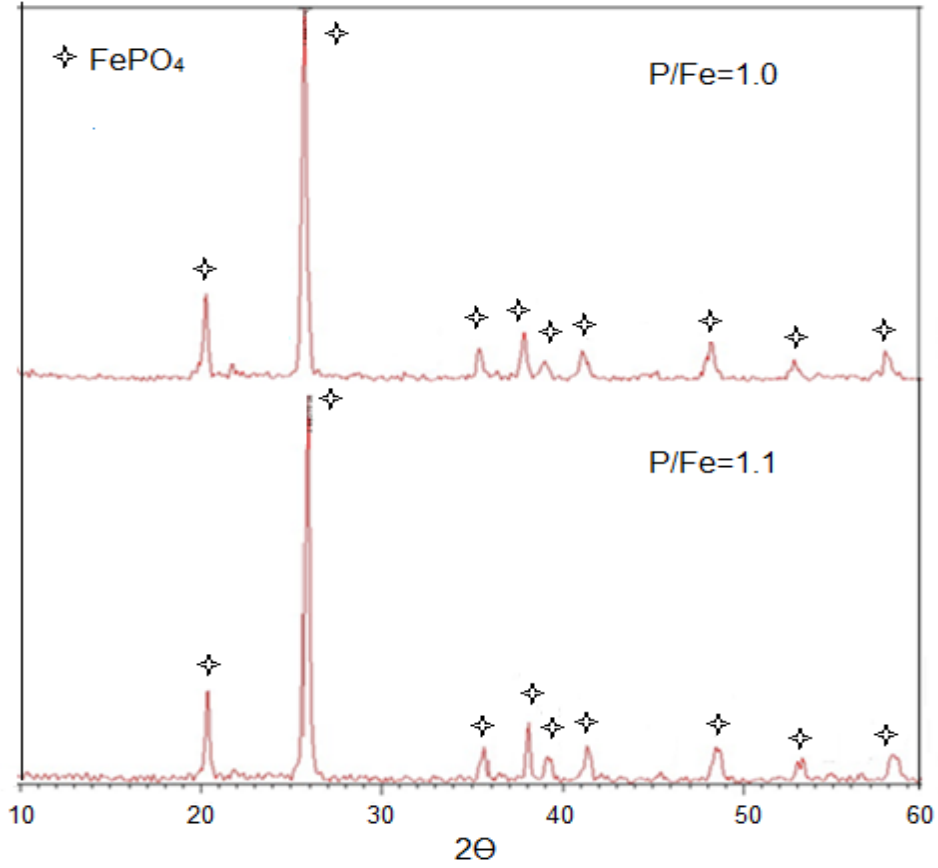


Şekil 4.3. Farklı P/Fe mol oranlarında sentezlenen demir fosfatların FT-IR spektrumları

FT-IR spektrumları incelendiğinde, fosfor/demir mol oranı 0.9 olduğunda 500-700 cm⁻¹ arasındaki fosfat iyonlarına ait eğilme piklerinin belirgin bir şekilde oluşmadığı, ancak bu oran 1.0 ve 1.1 olarak değiştirildiğinde fosfat yapılarına ait karakteristik eğilme ve gerilme piklerinin oluştuğu görülmektedir.

Mol oranı 1.2'e arttırıldığında ise 548 cm⁻¹'de görülen pik, pirofosfat yapılarına ait P-O-P bağının yapıda oluşmaya başladığını göstermektedir. Mol oranı 1.0 ve 1.1 olduğunda elde edilen FT-IR spektrumları benzer olduğundan ürünlerin toz X-ışınları kırınım desenleri alınarak yapısal karakterizasyonları yapılmıştır.

Şekil 4.4'de fosfor/demir mol oranı 1.0 ve 1.1 olarak sentezlenen ürünlerin X-ışınları kırınım desenleri verilmiştir. Bu desenler incelendiğinde $2\theta=20.28^\circ$ ve 25.88° de gözlenen şiddetli pikler demir ortofosfata ait karakteristik kuartz faz pikleridir. Yapının kristalinitesi oldukça yüksektir. Her iki oranda elde edilen ürün kristalin ve ortofosfat olduğu için fosfor/demir oranı, stokiyometrik oran olan 1.0 olarak belirlenmiştir. FT-IR analizleri sonucu belirlenen sıcaklık ve sürenin demir ortofosfat sentezi ve kristalin yapı oluşumu için uygun olduğu toz X-ışınları kırınım desenleriyle de (Şekil 4.4) desteklenmiştir (ICDD kart numarası 29-0715).

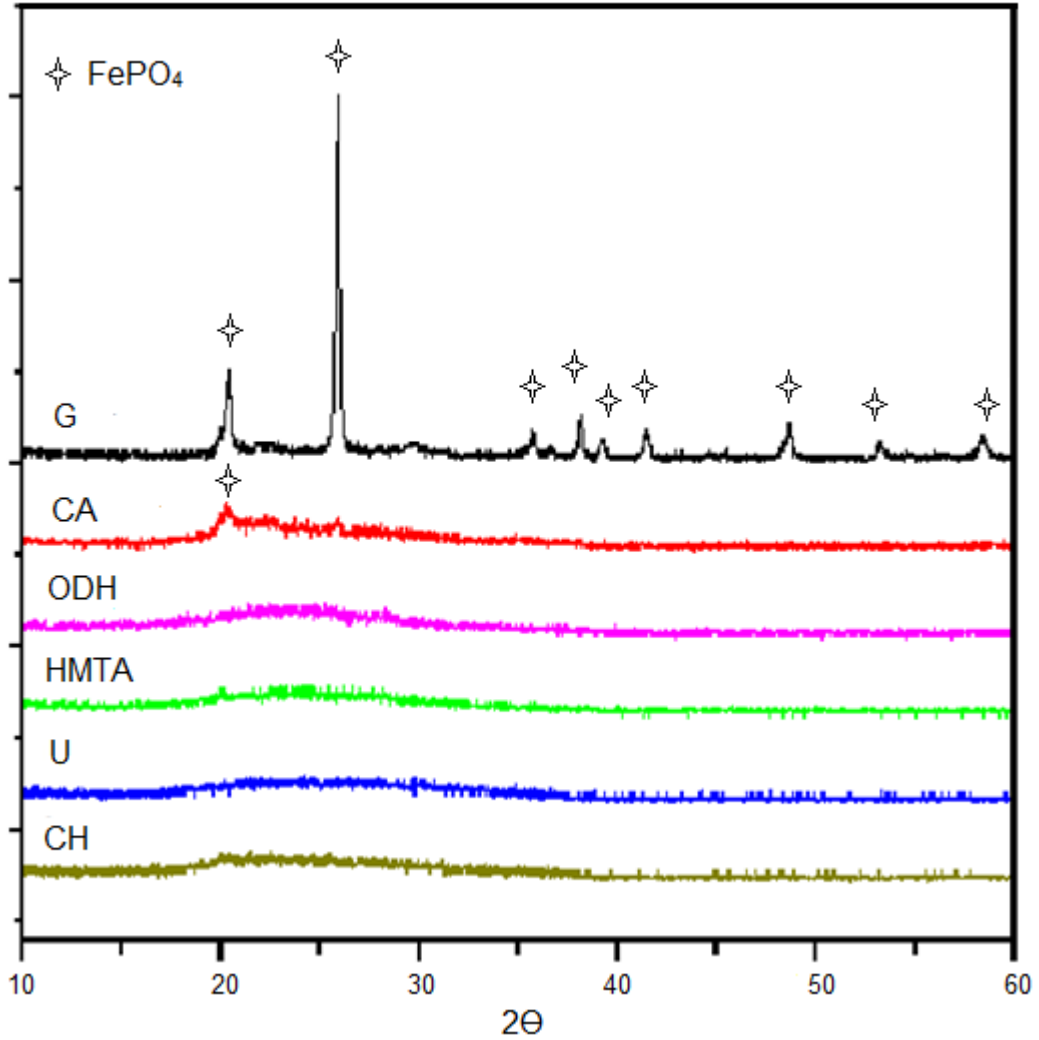


Şekil 4.4. Farklı fosfor/demir mol oranlarında 550 °C'de 6 saatte sentezlenen ürünlerin toz X-ışınları kırınım desenleri

Çözelti yöntemiyle demir ortofosfat sentezi için gerekli sentez parametrelerinin optimizasyonu sonucu; fosfor/demir mol oranı 1.0, reaksiyon sıcaklığı 550 °C ve reaksiyon süresi ise 6 saat olarak belirlenmiştir. Ürünlerin yapısal karakterizasyonları sonucu, elde edilen ürünün demir ortofosfat olduğu ve yapının kuartz fazda bulunduğu düşünülmektedir.

4.2. Çözeltide Yanma Yöntemiyle Demir Ortofosfat Sentezi

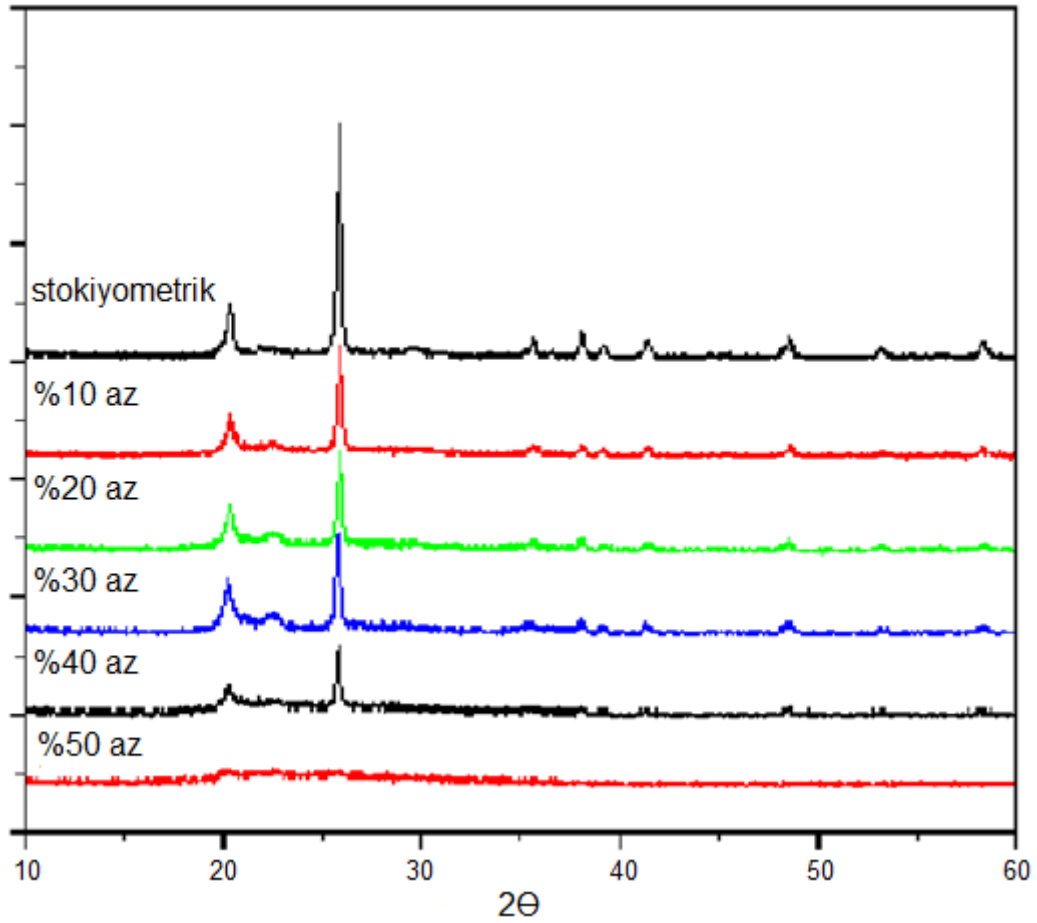
Çözeltide yanma yöntemiyle demir ortofosfat sentezinde, en önemli basamak yakıtla oksidant arasındaki ekzotermik redoks reaksiyonunun tamamlanmasını sağlayacak uygun yakıt türünün belirlenmesidir. Bu amaçla hazırlanan yanma karışımlarında yakıt olarak glisin (G), sitrik asit (CA), okzalik dihidrazit (ODH), hekzametilentetramin (HMTA), üre (U) ve karbohidrazit (CH) kullanılmıştır. Elde edilen ürünlerin yapısal karakterizasyonu, toz X-ışınları difraktometresi kullanılarak yapılmıştır. Şekil 4.5’ de elde edilen ürünlerin X-ışınları kırınım desenleri görülmektedir.



Şekil 4.5. Farklı yakıt türleri kullanılarak sentezlenen ürünlerin toz X-ışınları kırınım desenleri

Elde edilen ürünlerin X-ışınları kırınım desenleri (Şekil 4.5) incelendiğinde okzalik dihidrazit (ODH), hexametilentetramin (HMTA), üre (U) ve karbohidrazit kullanıldığında oluşan yapıların amorf olduğu gözlenmektedir. Yakıt olarak sitrik asit kullanıldığında demir ortofosfata ait $2\Theta=20.28^\circ$ piki görülmesine rağmen reaksiyonun ve kristalinitenin tamamlanmadığı düşünülmektedir. Yakıt olarak glisin kullanıldığında ise demir ortofosfata ait karakteristik $2\Theta=20.28^\circ$ ve 25.88° değerlerinde kuartz faz pikleri gözlenmektedir. Sonuç olarak, toz X-ışınları kırınım desenleri incelendiğinde demir ortofosfat sentezi için uygun yakıtın glisin olduğuna karar verilmiştir.

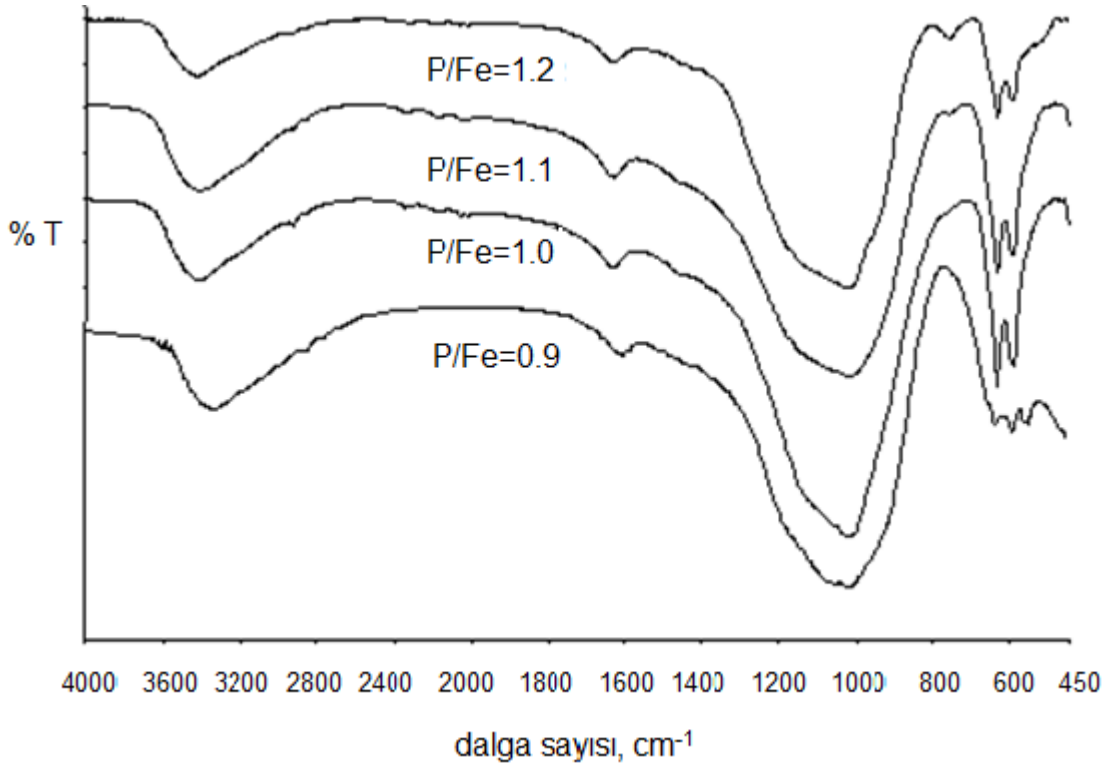
Yakıt türü olarak glisin belirlendikten sonra yakıt miktarının elde edilen ürünün kristal yapısına etkisini incelemek amacıyla yakıt miktarı belirleme çalışmaları yapılmıştır. Farklı yakıt yüzdeleri kullanılarak sentezlenen ürünlerin X-ışınları kırınım desenleri Şekil 4.6' da görülmektedir.



Şekil 4.6. Farklı yakıt yüzdeleri (stokiyometrik-%10-50 az) kullanılarak sentezlenen ürünlerin X-ışınları kırınım desenleri

Stokiyometrik oranda yakıt kullanıldığında oluşan ürünün karakteristik demir ortofosfat piklerini içerdiği gözlenmiştir. Yakıt miktarı stokiyometrik orandan fazla kullanıldığında farklı yapıların oluşmaya başladığı bilinmektedir. Yakıt miktarı stokiyometrik orandan az kullanıldığında ise ürünün kristalinitesinin azaldığı ve farklı fazların oluştuğu gözlenmektedir. $2\Theta=20.95^\circ$ civarındaki pik yapıda tridimit fazların oluşmaya başladığını göstermektedir (Wang X., 2003).

Uygun yakıt türü ve yakıt miktarı belirlendikten sonra diğer bir parametre olan fosfor/demir mol oranının çözeltide yanma yöntemiyle demir ortofosfat sentezine etkisi incelenmiştir. Elde edilen ürünlerin FT-IR spektrumları Şekil 4.7' de görülmektedir.

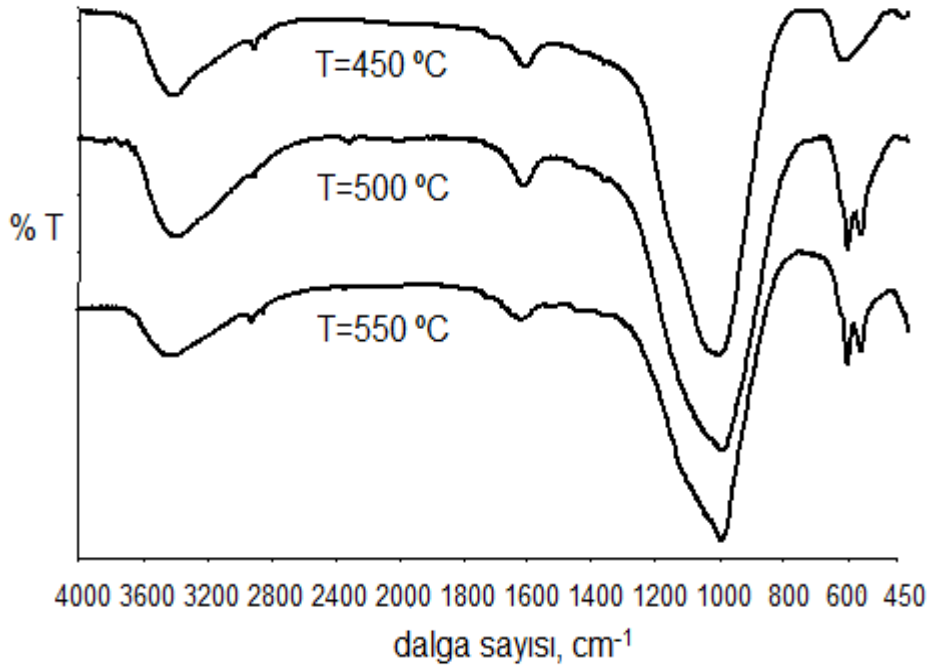


Şekil 4.7. Farklı Fosfor/demir mol oranlarında çözeltide yanma yöntemiyle sentezlenen ürünlerin FT-IR spektrumları

FT-IR spektrumları incelendiğinde, 500-1200 cm^{-1} arasındaki bölge fosfat grubuna ait simetrik ve asimetrik titreşimleri göstermektedir. 1032 cm^{-1} 'de O-P-O bağına ait gerilme piki, 635 ve 590 cm^{-1} 'de fosfat iyonlarına ait eğilme pikleri görülmektedir.

Fosfor/demir mol oranı 1.2 ve 1.1 olarak sentezlenen örneklerin FT-IR spektrumlarında (Şekil 4.7) gözlenen 744 cm^{-1} 'deki pik pirofosfat oluşumundan kaynaklanan P-O-P bağının gerilme titreşimine karşılık gelmektedir. Fosfor/demir oranı stokiometrik oranın altına düşürüldüğünde ise 548 cm^{-1} 'de pirofosfat yapısına ait P-O-P bağının eğilme pikleri görülmektedir. Bu piklerin $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ve $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ yapılarına ait olduğu düşünülmektedir. FT-IR analizleri sonucunda, uygun P/Fe oranınının 1.0 olduğuna karar verilmiştir.

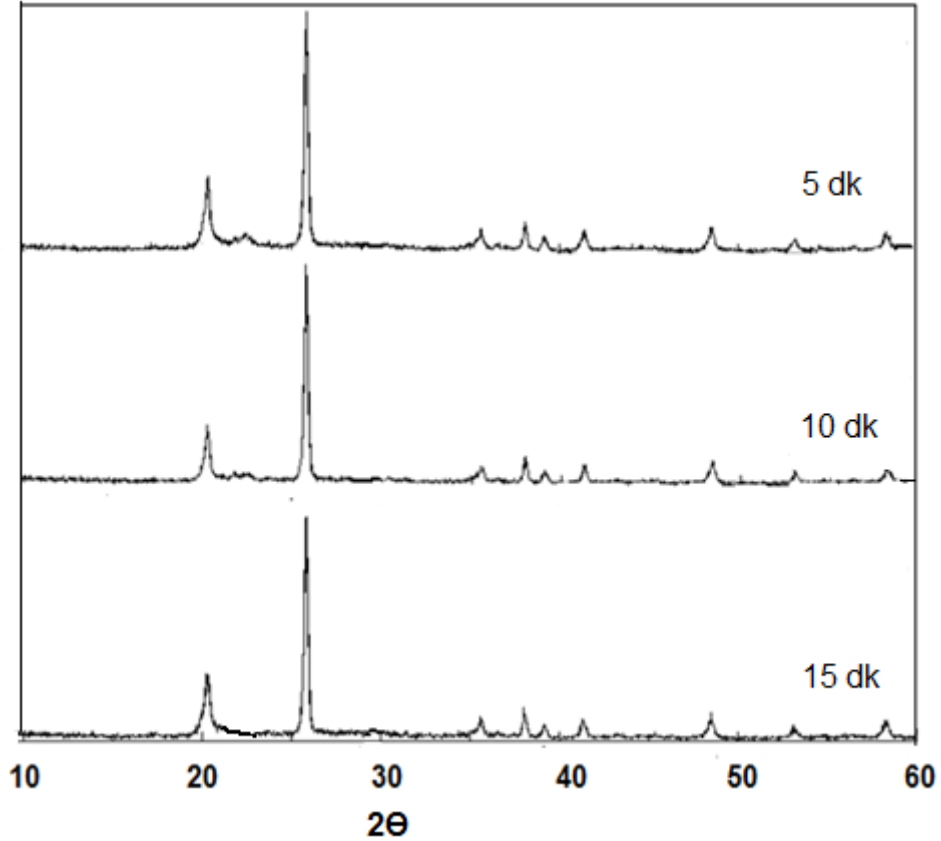
Çözeltide yanma yöntemiyle demir ortofosfat sentezi için önemli diğer bir parametre yanma sıcaklığıdır. Farklı sıcaklıklarda sentezlenen ürünlerin FT-IR spektrumları Şekil 4.8'de gösterilmektedir. FT-IR spektrumları incelendiğinde $450\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 590 ve 635 cm^{-1} 'deki karakteristik fosfat eğilme piklerinin ayrışmadığı gözlenmektedir. Sıcaklık arttıkça piklerin ayrıştığı dolayısıyla kristalinitesinin arttığı düşünülmektedir. $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'de sentezlenen ürünlerin X-ışınları kırınım deseni Şekil 4.9' da gösterilmektedir. Yapının kristalinitesi tamamlandığı için minimum reaksiyon sıcaklığı olarak $500\text{ }^\circ\text{C}$ seçilmiştir.



Şekil 4.8. Çözeltide yanma yöntemiyle farklı yanma sıcaklıklarında 10 dakikada sentezlenen ürünlerin FT-IR spektrumları

Çözeltide yanma yöntemiyle demir ortofosfat sentezi için gerekli son parametre optimum yanma süresinin belirlenmesidir. Çözeltide yanma yönteminin avantajlarından birisi de reaksiyon süresinin kısa olmasıdır. Farklı sürelerde (5 dk, 10 dk, 15 dk) sentezlenen ürünlerin, toz X-ışınları kırınım desenleri (Şekil 4.9) incelendiğinde demir ortofosfat sentezinin 5 dakika gibi kısa bir sürede gerçekleşebileceği görülmektedir. Yanma süresi 5 ve 10 dakika olduğunda yapıda az miktarda tridimit faz ($2\theta=20.95^\circ$) oluşumu gözlenmektedir. Reaksiyon süresi arttıkça ürünün kristalinitesi değişmemektedir ve oluşan yapı kuartz demir ortofosfattır.

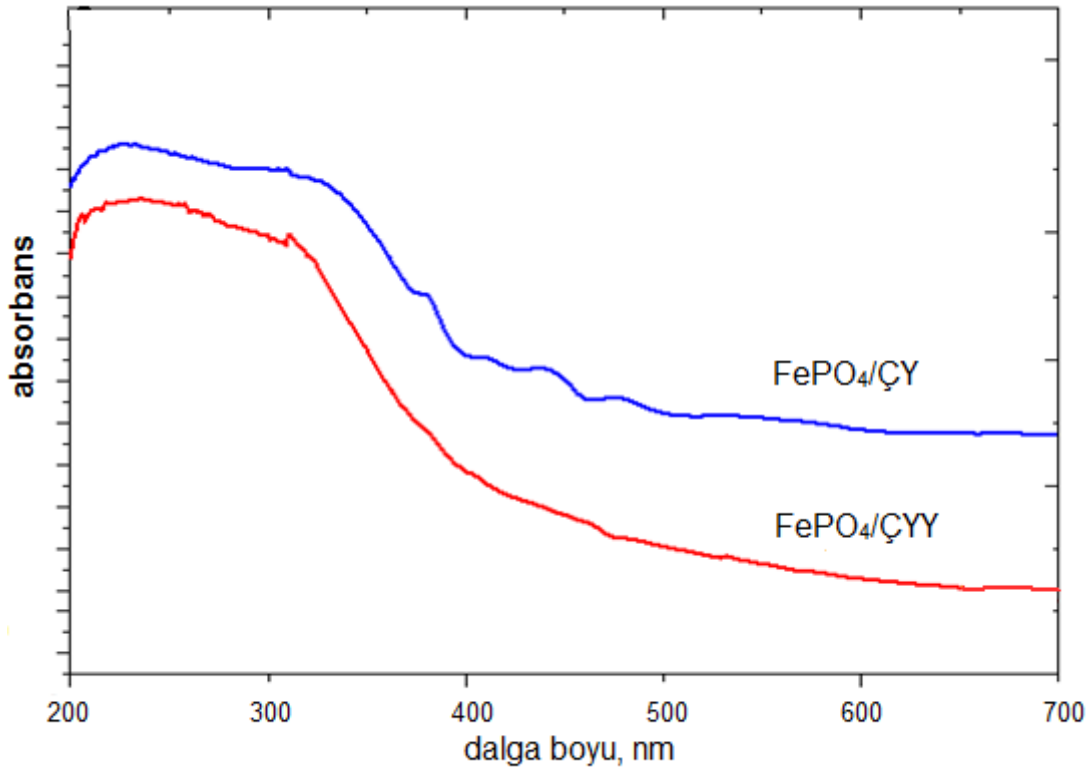
Yapılan optimizasyon çalışmaları sonucunda, fosfor/demir oranı 1.0 ve yakıt olarak miktarı patlayıcı kimyasına göre stokiyometrik oranda hesaplanmış glisin kullanıldığında 500 °C' de 15 dakikada çözeltide yanma yöntemiyle kuartz demir ortofosfatın sentezlenebileceği görülmektedir.



Şekil 4.9. Farklı yanma sürelerinde sentezlenen ürünlerin X-ışınları kırınım desenleri

4.3. Demir Ortofosfatın UV-görünür Bölge Spektrumları

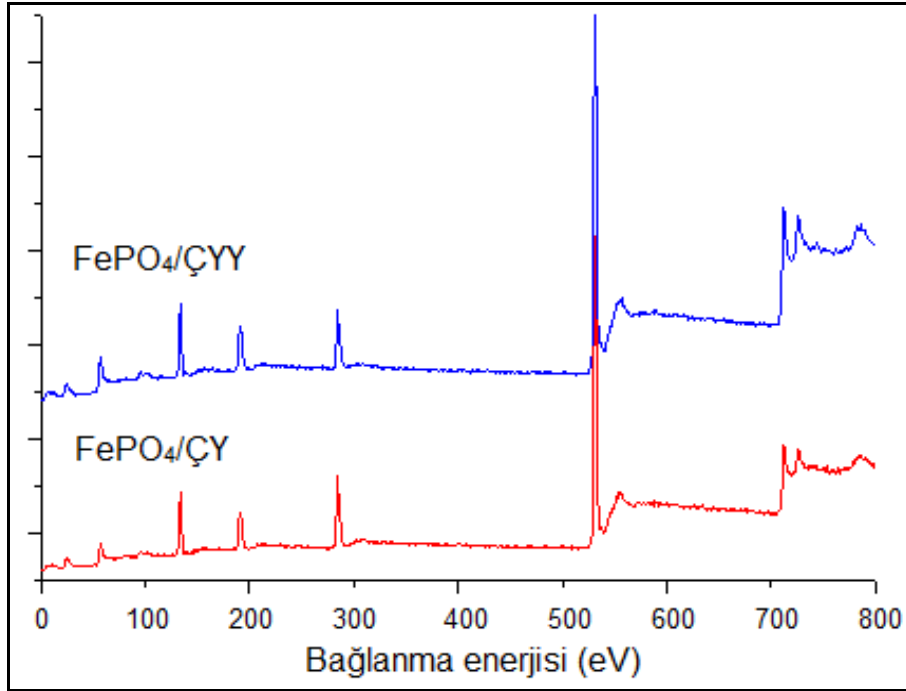
Çözelti yöntemi ve çözültide yanma yöntemiyle sentezlenen demir ortofosfatlara ait elektronik geçişleri incelemek amacıyla UV-görünür bölge spektrumları 200-700 nm aralığında alınmıştır. Elde edilen spektrumlar Şekil 4.10' da gösterilmiştir. Her iki spektrumda 230 nm dalgaboyu civarında P-O yük geçişleri, 320 nm ve 380 nm dalgaboylarında Fe-O yük geçişlerini gösteren absorpsiyon bantları görülmektedir. Her iki yöntemle sentezlenen demir ortofosfatta, 500-700 nm aralığında pirofosfatlara özgü $Fe^{+3} \rightarrow Fe^{+2}$ yük geçişlerini gösteren geniş bant (Nagaraju vd., 2008) gözlenmemektedir. Dolayısıyla her iki bileşikte de pirofosfat yapılarının bulunmadığı UV-görünür bölge spektrumlarından görülmektedir. Bu sonuçlar XRD ve FT-IR sonuçlarını desteklemektedir.



Şekil 4.10. Farklı yöntemlerle sentezlenen demir ortofosfatın elektronik spektrumları

4.4. Demir Ortofosfatın X-ışınları Fotoelektron Spektrumları (XPS)

Çözelti yöntemi ve çözültide yanma yöntemiyle sentezlenen ürünlerin X-ışınları fotoelektron spektrumları Şekil 4.11’ de gösterilmektedir. Spektrumlardan elde edilen bağlanma enerjileri ve yüzeydeki P/Fe atomik oranları Tablo 4.1’ de verilmektedir. Her iki yöntemle sentezlenen demir ortofosfatın, Fe 2p_{3/2} ve Fe 2p_{1/2} için elde edilen bağlanma enerjisi değerleri demirin yükseltgenme basamağının +3 olduğunu göstermektedir (Wang vd., 2003).



Şekil 4.11. Farklı yöntemlerle sentezlenen demir ortofosfatın X-ışınları fotoelektron spektrumları

Elde edilen ürünlerin P 2p bağlanma enerjileri PO₄ gruplarının varlığını göstermektedir. Farklı yöntemlerle sentezlenen ürünlerde, Fe 2p_{3/2}, Fe 2p_{1/2}, P 2p_{1/2} ve O 1s bağlanma enerjileri için kayda değer farklılık gözlenmemiştir. XPS analizlerinden elde edilen yüzeydeki P/Fe atomik oranlarında, kullanılan yöntemle göre farklılık gözlenmiştir. Buda çözelti yöntemiyle sentezlenen ürünün, yüzeydeki fosfor içeriğinin çözültide yanma yöntemiyle sentezlenen üründen fazla olduğunu göstermektedir.

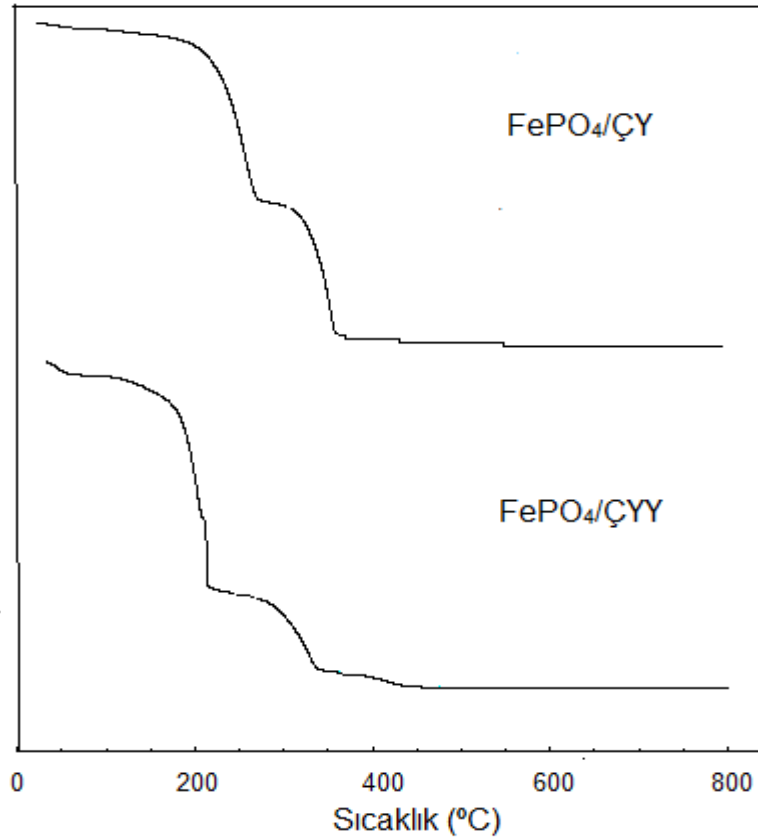
Tablo 4.1. Farklı yöntemlerle sentezlenen demir ortofosfatın XPS sonuçları

Ürün	Bağlanma Enerjisi (Ev)				Atomik Oran
	Fe 2p _{3/2}	Fe 2p _{1/2}	P 2p	O 1s	P/Fe
FePO₄/ÇY	712,28	726,68	134,02	531,54	3.036
FePO₄/ÇYY	712,08	725,98	133,98	531,45	2.040

4.5. Demir Ortofosfatın Termal Karakterizasyonu

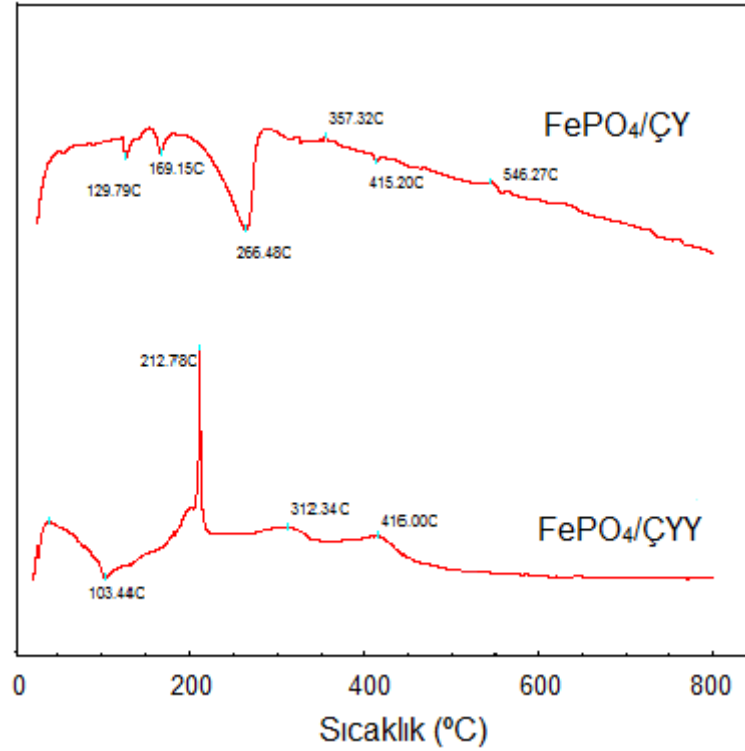
Demir ortofosfat sentezinde sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla, çözelti ve çözeltide yanma yöntemine göre hazırlanan öncül karışımların TG ve DT analizleri yapılmıştır.

Çözelti yöntemi ve çözeltide yanma yöntemine göre hazırlanan karışımların termogramları Şekil 4.12' de gösterilmektedir.



Şekil 4.12. Farklı yöntemlerle hazırlanan karışımların TG analizleri

Çözelti yöntemiyle hazırlanan karışımın termogramı incelendiğinde (Şekil 4.12) 100-550 °C aralığında % 54.944' lük kayıp bulunmaktadır. İlk basamaktaki % 30'luk kayıp 100-200 °C aralığında gerçekleşmektedir. DT analizlerinde (Şekil 4.13), 129.79 °C ve 169.15 °C görülen endotermik pikler yapıdan suyun uzaklaştığını göstermektedir. İkinci basamaktaki 200-350 °C aralığındaki %22'lik kütle kaybının, endotermik bir reaksiyon sonucu meydana geldiği DT eğrisinde görülen 266,48 °C' deki şiddetli pikten anlaşılmaktadır. Üçüncü basamaktaki % 2'lik kayıp 350-550 °C aralığında meydana gelen faz dönüşümlerine karşılık gelmektedir. Oluşan yapının 300 °C altında amorf fazda, 500 °C altında tridimit fazda, 500 °C üstünde quartz faza geçtiği Beale ve Sankar tarafından öne sürülmüştür (Nagaraju P.,2008).



Şekil 4.13. Farklı yöntemlerle hazırlanan karışımların DT analizleri

Çözeltide yanma yöntemine göre hazırlanan karışımın termogravimetrik analizi incelendiğinde (Şekil 4.12), kütle kaybının çözelti yönteminde olduğu gibi üç basamakta gerçekleştiği görülmektedir. Toplam kayıp %70.52'dir. İlk basamakta 100-200 °C aralığında gerçekleşen % 50'lik kütle kaybının yapıdaki suyun uzaklaşmasından ve yakıtın yanmaya başlamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. İkinci basamakta, 200-350 °C aralığında gerçekleşen %17'lik kütle kaybı yanma sırasında şiddetli gaz çıkışından kaynaklanmaktadır ve DT eğrisinde gözlenen 212 °C'deki şiddetli ekzotermik pikten de anlaşılmaktadır. Son basamakta 350-450 °C aralığındaki %3'lük kütle kaybının faz geçişinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

TG ve DT analizleri sonucunda, çözeltide yanma yöntemiyle sentezlenen üründe yakıtın yanmasıyla oluşan şiddetli ekzotermik reaksiyon ve şiddetli gaz çıkışı nedeniyle, çözelti yöntemine göre daha çok kütle kaybının olduğu görülmüştür. Çözeltide yanma yöntemiyle hazırlanan karışımdaki faz dönüşümleri 450 °C civarında tamamlanırken, çözelti yöntemiyle hazırlanan karışımdaki faz dönüşümlerinin daha yüksek sıcaklıkta (546 °C) tamamlandığı düşünülmektedir. Bu da kuartz demir ortofosfat sentezinin yakıt etkisiyle, çözeltide yanma yönteminde daha düşük sıcaklıkta gerçekleşebileceğini göstermiştir.

4.6. Demir Ortofosfatın Yüzey ve Morfolojik Özellikleri

Çözelti ve çözeltide yanma yöntemiyle sentezlenen demir ortofosfatın yüzey ve morfolojik özelliklerini incelemek amacıyla yüzey analizörü (BET analizi) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM analizi) kullanılmıştır.

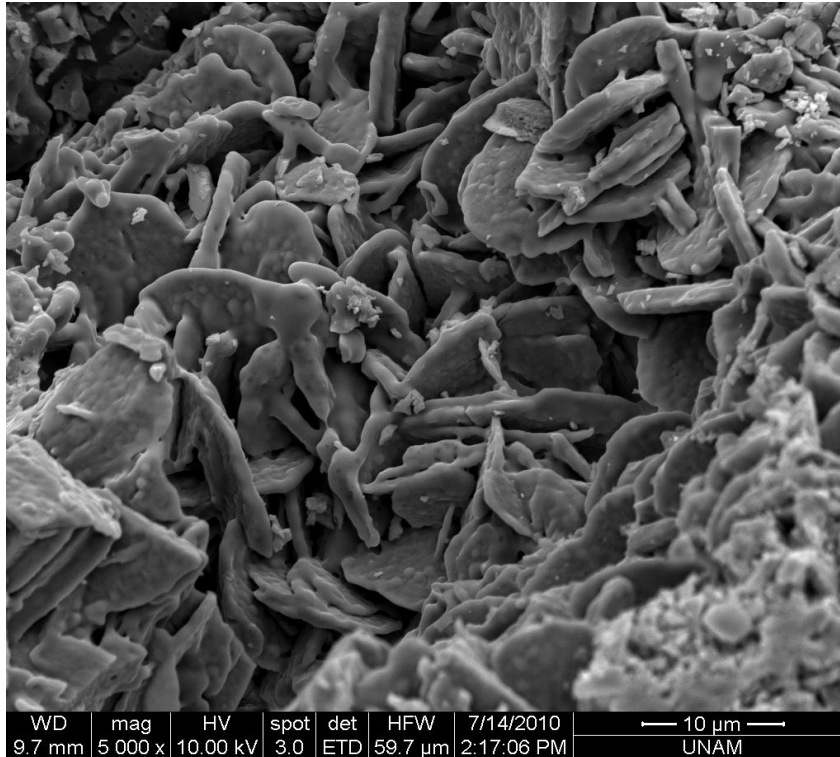
BET analiz sonuçları Tablo 4.2' de görülmektedir. Sonuçlar incelendiğinde çözeltide yanma yöntemiyle sentezlenen ürünün, çözelti yöntemiyle sentezlenen ürüne göre daha yüksek yüzey alanına sahip olduğu belirlenmiştir. Yanma reaksiyonu sırasında açığa çıkan şiddetli gazların, yapının gözenekliliğini arttırarak yüzey alanının artmasına neden olduğu düşünülmektedir.

Tablo 4.2. Çözelti ve çözeltide yanma yöntemiyle sentezlenen ürünlerin BET analizleri

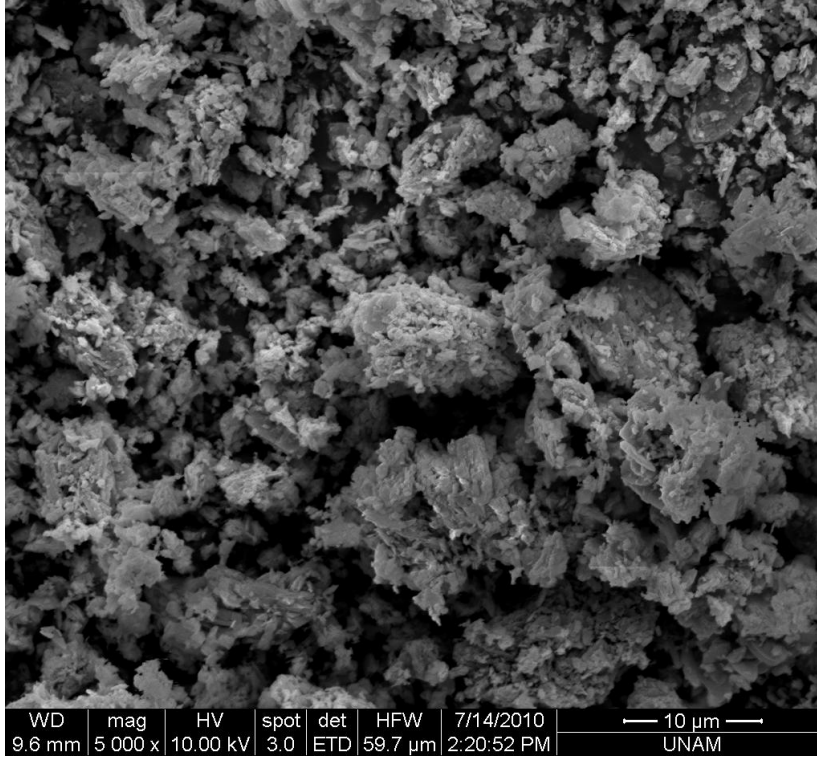
Örnek	Yüzey Alanı (m ² /g)
FePO ₄ /ÇY	0,937
FePO ₄ /ÇYY	11,769

Elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri Şekil 4.14 ve Şekil 4.15' de gösterilmektedir. Ürünlerin SEM görüntüleri incelendiğinde çözelti yöntemiyle sentezlenen üründe, disk şeklinde tabakalı yapıların varlığı gözlenmiştir. Çözeltide yanma yöntemiyle sentezlenen ürün incelendiğinde ise yapının gözenekli (poröz) olduğu görülmektedir.

Sonuç olarak, SEM görüntüleri incelendiğinde demir ortofosfatın kullanılan sentez yöntemine bağlı olarak farklı morfolojik özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.14. Çözelti yöntemiyle sentezlenen ürünün (FePO₄/ÇY) SEM görüntüsü



Şekil 4.15.Çözeltide yanma yöntemiyle sentezlenen ürünün ($\text{FePO}_4/\text{ÇYY}$) SEM görüntüsü

4.7. Demir Ortofosfatın Katalitik Etkinliğinin İncelenmesi

Farklı iki yöntemle sentezlenen demir ortofosfatın katalitik etkinliğini ve birbirine göre üstünlüğünü incelemek amacıyla benzenin fenole sıvı faz hidrosilasyon reaksiyonu seçilmiştir.

GC-MS ile nicel analizlerde iç standart kalibrasyon yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem örnek hazırlama ve enjeksiyon sırasında oluşabilecek hataları en aza indirmek için kullanılır. Örnek hazırlama, bilinen derişimdeki iç standartın her bir numuneye belirli miktarda eklenmesidir. İç standart, örnek içinde bulunmayan, saf, kimyasal ve kromatografik özellikleri bakımından analite benzer olmalıdır (Grob ve Barry, 2004). Bilinen derişimdeki ürünlere, bilinen derişimde iç standart eklenerek hazırlanan çözeltiler kromatogramları alınır. Analitin ve iç standartın pik alanları ölçülür. Analit alanının, iç standart alanına oranı bilinen analit derişimlerine karşı grafiğe geçirilir. Kalibrasyon grafiği kullanılarak bilinmeyen analit derişimleri hesaplanır.

Benzenin fenole hidroksilasyon reaksiyonu kapsamında, fenole yapısal benzerliğinden dolayı iç standart olarak o-krezol seçilmiştir (Yu vd., 2007). 50 ppm olarak hazırlanan iç standart farklı derişimlerde hazırlanan benzen ve fenol çözeltilerine eşit miktarda eklenerek benzen ve fenol kalibrasyon eğrileri çizilmiştir. Ek 1 ve Ek 2’de verilen bu kalibrasyon eğrileri kullanılarak oluşan fenol miktarı ve başlangıçtaki benzen miktarı hesaplanır. Hesaplanan değerler kullanılarak % fenol verimi eşitlik 4.1’ deki formül ile bulunur.

$$\% \text{ Fenol Verimi} = \frac{\text{Oluşan fenol miktarı (ppm)}}{\text{Başlangıçtaki benzen miktarı (ppm)}} \times 100 \quad (4.1)$$

Reaksiyon koşullarının optimizasyonu için;

- Katalizör miktarı
- Sıcaklık
- Süre
- H₂O₂/Benzen mol oranı
- Çözücü türü

gibi parametrelerin ürün verimi üzerine etkisi incelenmiştir.

Katalizör miktarının fenol verimi üzerinde etkisini incelemek amacıyla başlangıçtaki benzen miktarı için Ek 1’deki iç standart kalibrasyon eğrisi, oluşan fenol miktarlarını hesaplamak için Ek 2’deki fenol iç standart kalibrasyon eğrisi kullanılmıştır.

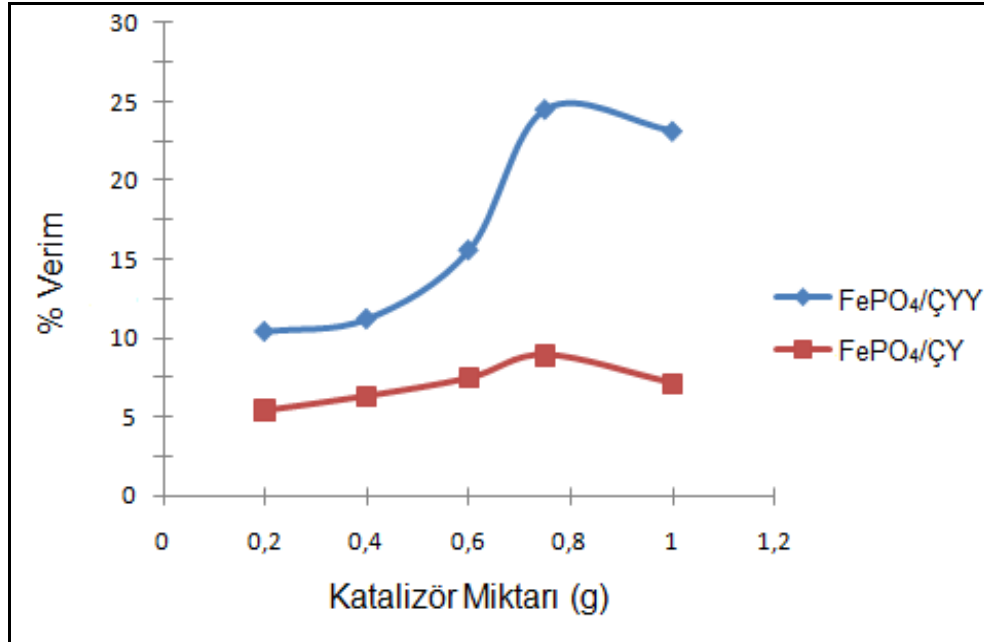
4.7.1. Katalizör Miktarının Etkisi

Farklı yöntemlerle sentezlenen demir ortofosfatların katalitik etkinliklerini incelemek amacıyla seçilen model reaksiyonun optimizasyon çalışmalarında, ilk parametre olarak katalizör miktarı çalışılmıştır. Tablo 4.3’ de benzenin fenole hidroksilasyonunda, katalizör miktarı ile fenol veriminin değişimi görülmektedir.

Tablo 4.3. % Fenol veriminin katalizör miktarıyla değişimi

Katalizör Miktarı (g)	Katalizör	
	FePO ₄ /ÇYY	FePO ₄ /ÇY
	%Verim	%Verim
0.20	10.42	5.41
0.40	11.22	6.32
0.60	15.59	7.45
0.75	24.52	8.90
1.00	23.13	7.12

Reaksiyon ortamında katalizör bulunmadığında ürün oluşumu gözlenmemiştir. Katalizör miktarı arttıkça ortamda bulunan hidroksil radikal miktarı artmakta ve benzenden sikloheksadien radikali oluşmaktadır. Katalizör miktarıyla artan radikal miktarı, reaksiyon verimini arttırmaktadır (Şekil 4.16). Katalizör miktarı 0,75 g'ı geçtiğinde fenol verimi azalmaktadır. Verimdeki azalış, ortamda fazla miktarda bulunan katalizörün ortamdaki hidrojen peroksitin kendiliğinden ayrışmasına katkıda bulunduğu ve aşırı hidroksil radikalinin fenolden yan ürünlerin oluşmasına neden olduğu şeklinde açıklanabilir (Zhang J., 2005).



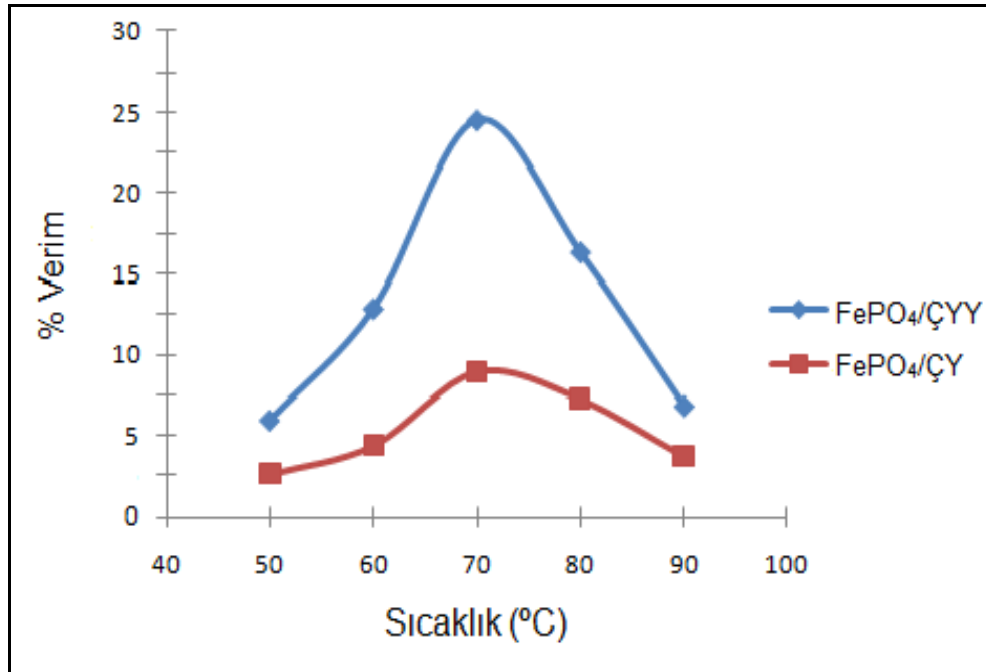
Şekil 4.16. Benzenin fenole hidroksilasyonunda katalizör miktarının fenol verimine etkisi

4.7.2. Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi

Katalizör miktarı belirleme çalışmaları tamamlandıktan sonra diğer bir parametre olan reaksiyon sıcaklığının etkisi incelenmiştir ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.4’ de görülmektedir.

Tablo 4.4. % Fenol veriminin reaksiyon sıcaklığıyla değişimi

Sıcaklık (°C)	Katalizör	
	FePO ₄ /ÇYY	FePO ₄ /ÇY
	%Verim	%Verim
50	5.96	2.61
60	12.87	4.40
70	24.52	8.90
80	16.35	7.24
90	6.84	3.73



Şekil 4.17. Benzenin fenole hidroksilasyonunda reaksiyon sıcaklığının fenol verimine etkisi

Reaksiyon sıcaklığı arttıkça reaksiyon verimi artmakta, sıcaklık 70 °C' nin üzerine çıktığında ise fenol verimi azalmaktadır (Şekil 4.17). Bunun nedeni yüksek sıcaklıklarda hidrojen peroksitin ayrışma hızının artmasıdır. Bu sonuçlardan benzenin fenole sıvı faz hidrosilasyonu için uygun sıcaklığın 70 °C olduğu belirlenmiş ve Qi vd. tarafından 2009'da yapılan çalışmayla desteklenmiştir.

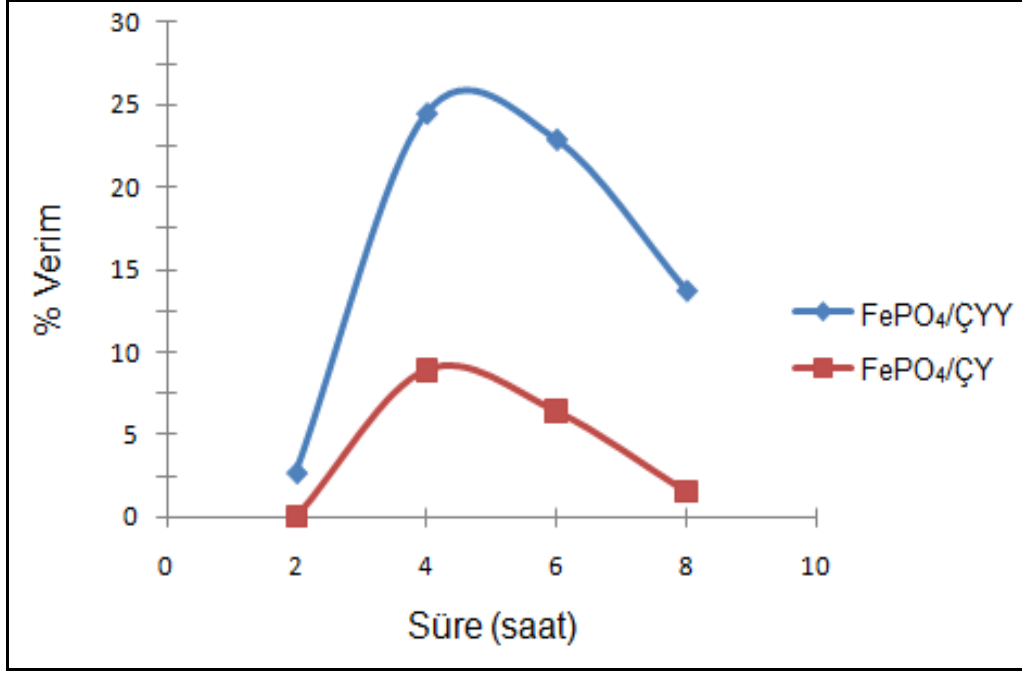
4.7.3. Reaksiyon Süresinin Etkisi

Katalizör miktarı ve reaksiyon sıcaklığı belirleme çalışmaları tamamlandıktan sonra diğer parametre olan reaksiyon süresi belirleme çalışmaları yapılmıştır. Benzenin fenole hidrosilasyonunda reaksiyon süresinin ürün verimi üzerine etkisi Şekil 4.18' de görülmektedir.

Reaksiyon süresi arttıkça fenol verimi artmakta, 4 saatten sonra azalmaya başlamaktadır. Bunun nedeni, oluşan fenolün yükseltgenerek bifenil, katekol, kinol ve benzokinon gibi yan ürünler oluşturmaya başlaması ile açıklanabilir. (Tanarungsun vd. 2008). Yan ürünlerin artması fenol verimini azalttığından reaksiyon süresi 4 saat olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.5. % Fenol veriminin reaksiyon süresiyle değişimi

Zaman (saat)	Katalizör	
	FePO ₄ /ÇYY	FePO ₄ /ÇY
	%Verim	%Verim
2	2.71	0.03
4	24.52	8.90
6	22.94	6.42
8	13.77	1.57



Şekil 4.18. Benzenin fenole hidrosilasyonunda reaksiyon süresinin fenol verimine etkisi

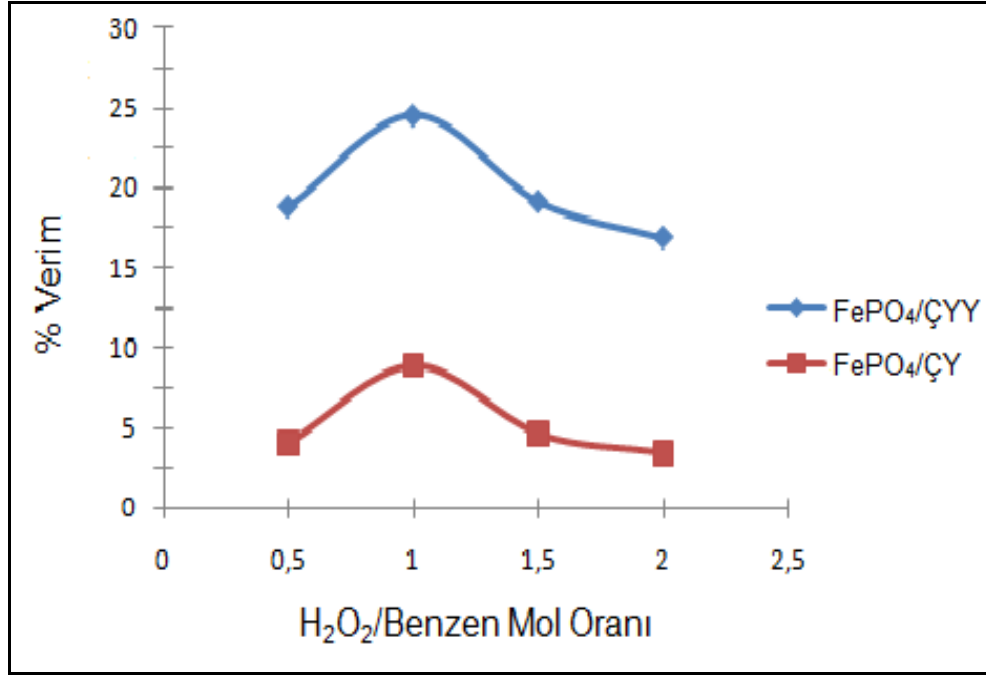
4.7.4. H₂O₂ miktarının Etkisi

Benzenin fenole sıvı faz hidrosilasyon reaksiyonunda yükseltgen madde olarak oksijen ve hidrojen peroksit kullanılabilir. Oksijen gazı çevre dostu olmasına rağmen hidrojen peroksit göre daha düşük dönüşüm ve verim sağlamaktadır (Tanarungsun vd.,2008). Bu nedenle yükseltgen madde olarak hidrojen peroksit kullanılmıştır. Farklı H₂O₂/Benzen mol oranının fenol verimi üzerine etkisi Tablo 4.6' da görülmektedir.

Reaksiyon ortamında yükseltgen madde bulunmadığında fenol elde edilememiştir. Kullanılan benzen ve hidrojen peroksit miktarı molce eşit olduğunda (1:1) en yüksek fenol verimi elde edilmiştir (Şekil 4.19). Hidrojen peroksit miktarı optimum miktarın üzerinde olduğunda ise elde edilen fenolün yükseltgenmesiyle oluşan yan ürünlerin fenol verimini azalttığı düşünülmektedir (Leng vd., 2008). Bunun yanısıra hidrojen peroksitin su ve oksijene direk ayrışması hidroksil radikalini azaltarak verimin düşük olmasına neden olmaktadır (Song vd., 2010).

Tablo 4.6. H₂O₂/Benzen mol oranının % fenol verimine etkisi

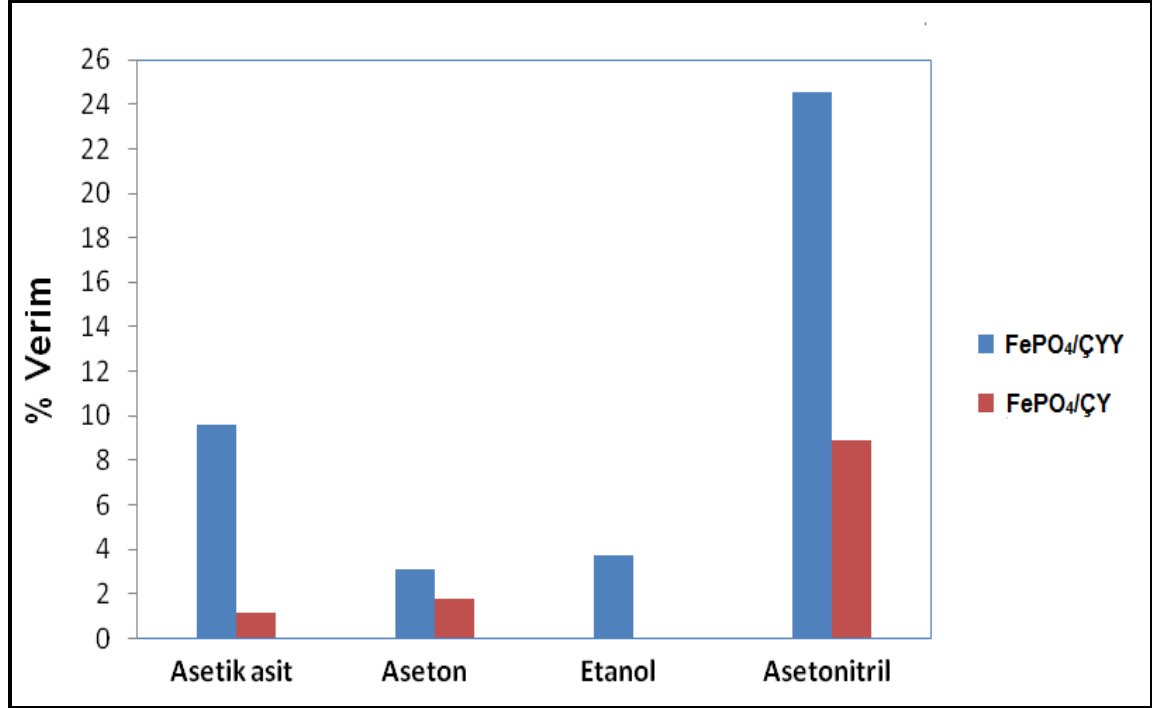
H ₂ O ₂ /Benzen (mol/mol)	Katalizör	
	FePO ₄ /ÇYY	FePO ₄ /ÇY
	%Verim	%Verim
2.0	16.88	3.42
1.5	19.13	4.62
1.0	24.52	8.90
0.5	18.82	4.03



Şekil 4.19. Benzenin fenole hidroksilasyonunda H₂O₂/Benzen mol oranının fenol verimine etkisi

4.7.5. Çözücü Türünün Etkisi

Benzenin demir ortofosfatla katalitik hidroksilasyonunda fenol verimine çeşitli çözücülerin etkisi incelenmiştir.



Şekil 4.20. Benzenin fenole hidroksilasyonunda çözücü türünün fenol verimine etkisi

Şekil 4.20’de verilen sonuçlar incelendiğinde, her iki katalizör için etanol ve asetonun uygun çözücü olmadığı görülmüştür. Etanol ve asetonun hidrojen peroksitle yaptığı hidrojen bağları, asetonitrilin yaptığı hidrojen bağlarından daha kuvvetli olduğu için fenol veriminin düşmesine neden olmaktadır.

Nötral ortamda fenol yok denecek kadar az oluştuğundan ortamın asidik olmasının gerektiği literatürden bilinmektedir (Jian, 2006). Bu nedenle asetik asitin de çözücü etkisi denenmiştir. Asetik asit uygun çözücü olarak düşünülse de oluşan yan ürünlerin fenolün seçiciliğini azalttığı görülmüştür. Sonuç olarak en uygun çözücünün asetonitril olduğu belirlenmiştir. Fenol elde edilebilmesi için benzen ve hidrojen peroksitten elde edilen hidroksil radikali arasında kuvvetli bağların oluşması gerekmektedir. Ortamda asetonitril bulunmadığında benzen ve sulu hidrojen peroksit çift faz oluşturarak reaksiyon etkinliğini azaltmaktadır. Asetonitril hem benzende hem de hidrojen peroksit çözeltisinde çözüldüğü için ortamda bulunan asetonitril reaksiyon verimini arttırmaktadır (Liu T., 2010).

Sonuç olarak; benzenin fenole sıvı faz hidrosilasyon reaksiyonunda, çözeltide yanma yöntemiyle sentezlenen katalizörün, çözelti yöntemiyle sentezlenen katalizöre göre daha yüksek fenol verimi sağladığı belirlenmiştir. Çözeltide yanma yöntemiyle sentezlenen katalizörün daha yüksek verim sağlaması, yüzey morfolojisinin farklı olması ve yüzeydeki fosfor/demir oranının düşük olması dolayısıyla yüzeydeki demir oranının fazla olmasıyla açıklanabilir.

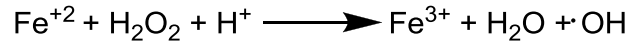
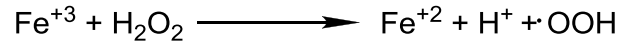
Benzenin fenole sıvı faz hidrosilasyonunda kullanılan bazı katalizörler ve elde edilen % fenol verimleri Tablo 4.7' de verilmektedir.

Tablo 4.7. Fenol sentezinde kullanılan bazı katalizörler ve fenol verimleri

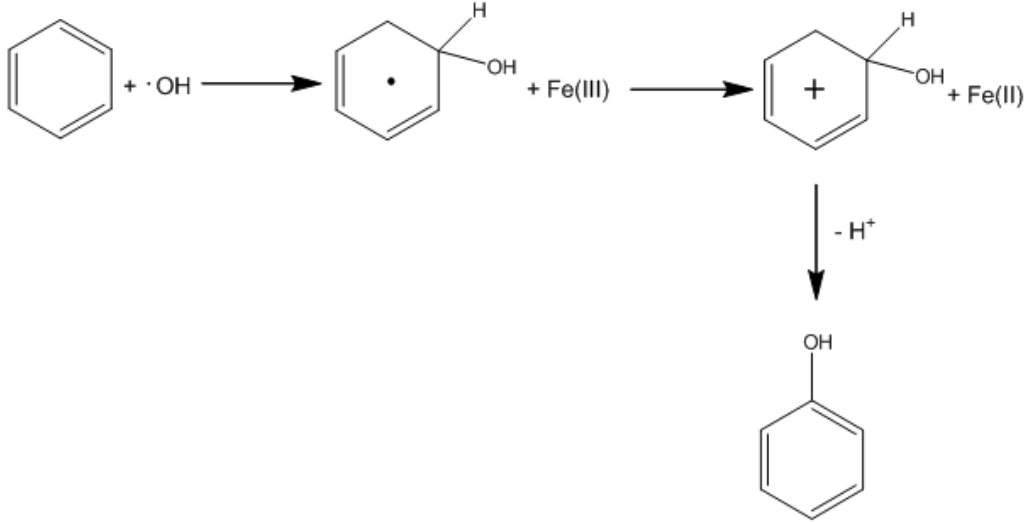
Katalizör Adı	Fenol Verimi(%)
FeSO ₄ /SiO ₂ (Liu vd., 2010)	13.9
V-HMS (Feng, vd., 2009)	11.1
NaVO ₃ (Jian vd., 2006)	13.5
FePd/TiO ₂ (Tanarungsun vd., 2008)	5.36
Fe/TiO ₂ (Tanarungsun vd., 2008)	1.36
[(CH ₃) ₄ N] ₄ PMo ₁₁ VO ₄₀ (Chen vd., 2010)	13.0
H ₅ PMo ₁₀ V ₂ O ₄₀ .xH ₂ O (Zhang vd., 2005)	25.1
FePO ₄ /ÇY	8.90
FePO ₄ /ÇYY	24.52

Sentezlediğimiz katalizörlerin katalitik aktivitelerini, literatürde kullanılan bazı katalizörlerle karşılaştırdığımızda, benzenin fenole hidrosilasyonunda yüksek fenol verimi sağladığı söylenebilir. Reaksiyon parametreleri optimizasyonu tamamlandıktan sonra, her iki yöntemle sentezlenen katalizör için en yüksek verimin elde edildiği gaz kromatogramları Ek 3 ve Ek 4'te verilmiştir.

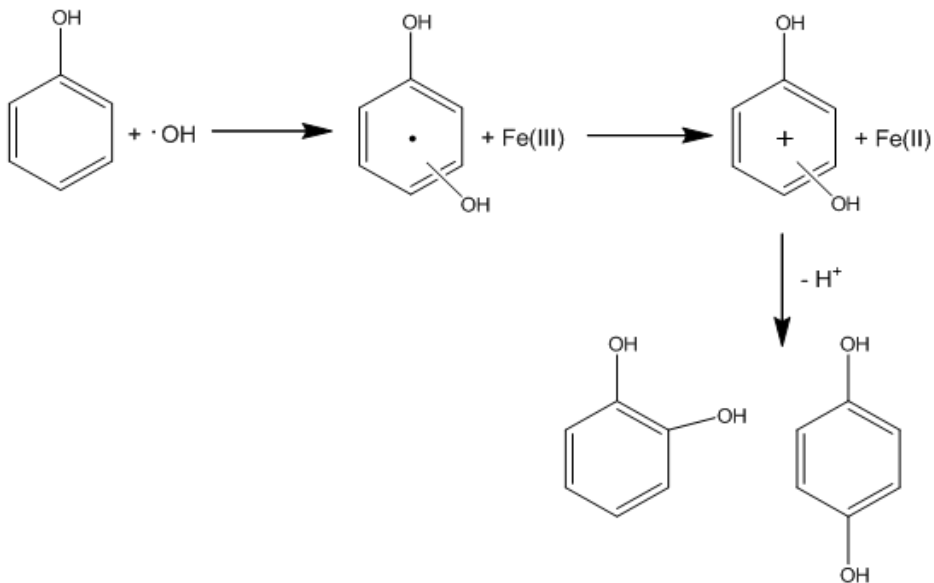
Benzenin fenole hidrosilasyon reaksiyonunda, katalizör olarak demir ortofosfat kullanıldığında olası reaksiyon mekanizması eşitliklerle verilmiştir. Bu reaksiyon mekanizması Qi vd. tarafından 2009'da önerilmiştir. Reaksiyon demir ortofosfatın hidrojen peroksitle indirgenme ve yükseltgenmesi sonucu oluşan hidroksil radikalleriyle başlamaktadır.



Benzen, katalizör ve ortamdaki hidroksil radikallerinin etkisiyle sikloheksediene dönüştürerek uygun reaksiyon koşullarında fenol oluşumunu sağlar.

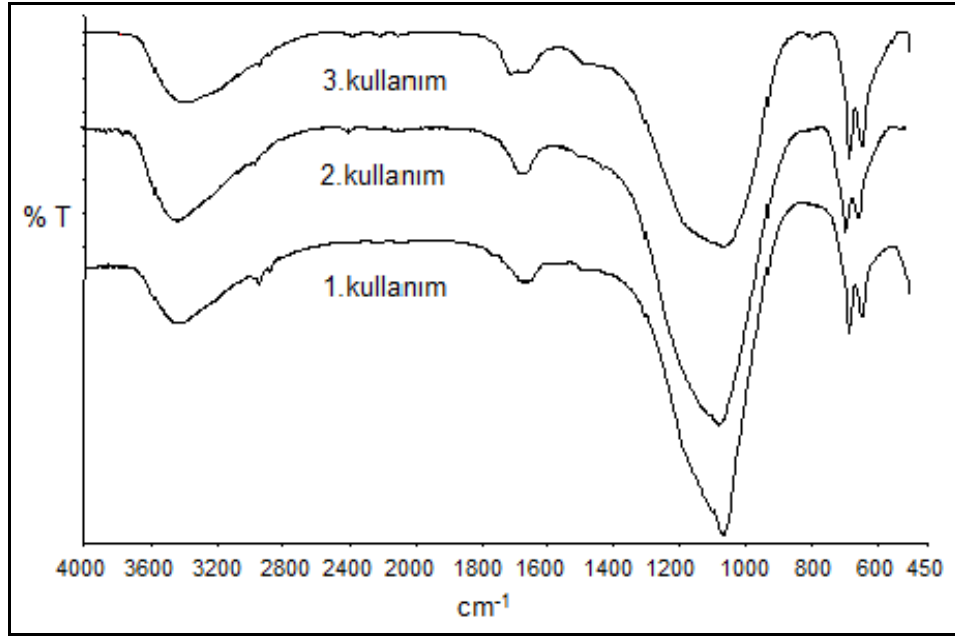


Fenolün reaktivitesinin benzene göre daha yüksek olduğu bilinmektedir. Ortamda fazla hidroksil radikalının bulunması, katalizör fazlası gibi reaksiyon koşullarının etkisiyle katekol, kinol gibi yan ürünler oluşabilir. Yan ürün oluşumu için aşağıdaki olası reaksiyon mekanizması öngörülebilir.



4.7.6. Katalizörün Tekrar Kullanılabilirliğinin İncelenmesi

Benzenin fenole sıvı faz hidrosilasyonunda en yüksek verimi sağlayan $\text{FePO}_4/\text{ÇYY}$ katalizörünün tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir. Çözeltide yanma yöntemiyle sentezlenen katalizörün yüzde fenol verimi, ilk kullanımda %24.52, ikinci kullanımda %23.13 ve üçüncü kullanımda %18.43 olarak bulunmuştur. Katalizörün üçüncü defa kullanılması, reaksiyon veriminin azalmasına neden olmaktadır. Bu azalışı açıklayabilmek için, kullanılmış katalizörlerin FT-IR spektrumları alınmıştır.



Şekil 4.21. Katalitik reaksiyon sonucu elde edilen katalizörlerin FT-IR spektrumları

FT-IR spektrumlarında (Şekil 4.21) karakteristik fosfat pikleri görülmektedir. Katalizör verimi birinci ve ikinci kullanımda azalmazken, üçüncü kullanımdan sonra azalmaya başlamıştır. Bunun nedeninin, katalitik reaksiyon sonrasında katalizöre herhangi bir işlem uygulanmadığı için yapının gözenekliliğinin azalması olduğu düşünülmektedir. Sonuç olarak $\text{FePO}_4/\text{ÇYY}$ katalizörünün arka arkaya iki kez kullanılabilirliği, daha fazla kullanımlarda ise kullanım öncesi yıkama ve kalsinasyon gibi işlemlerin yapılması gerektiği önerilmektedir.

5. SONUÇLAR

- Çözelti yöntemi ve çözültide yanma yöntemi kullanılarak demir ortofosfat sentezi başarıyla gerçekleştirilmiştir.
- Çözelti yöntemiyle demir ortofosfat sentezi için fosfor/demir mol oranı, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi gibi reaksiyon parametreleri incelenmiştir. P/Fe mol oranı 1.0 olduğunda yapının ortofosfat olduğu görülmüştür. Reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi belirleme çalışmaları sonucunda 550 °C'de 6 saat kalsine edilen ürünün kristalin fazda olduğu belirlenmiştir.
- Çözültide yanma yöntemiyle demir ortofosfat sentezi için gerekli en önemli parametre uygun yakıt türünün belirlenmesidir. Patlayıcı kimyası kapsamında, yakıt türü olarak karbohidrazit, üre, hekzametilentetramin, glisin, sitrik asit ve okzalik dihidrazit kullanılmıştır. Kristalin demir ortofosfat sentezi için en uygun yakıtın glisin olduğu belirlenmiştir.
- Yakıt türü olarak glisin belirlendikten sonra yakıt miktarının etkisi incelenmiştir. Yakıt/oksidant mol oranı patlayıcı kimyasına göre hesaplanan değerden azaltılarak yakıt miktarı optimize edilmeye çalışılmıştır. Yakıt miktarı azaldıkça yapının kristalinitesinin azaldığı görülmüştür.
- Çözültide yanma yöntemi için fosfor/demir mol oranı, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi belirleme çalışmaları yapılmıştır. P/Fe mol oranı 1.0, reaksiyon sıcaklığı 500 °C ve reaksiyon süresi 15 dakika olduğunda kuartz demir ortofosfatın sentezlenebileceği görülmüştür.
- Optimizasyon çalışmaları sonucunda her iki yöntemle elde edilen ürünün yapısal olarak aynı olduğu FT-IR, XRD ve UV-Vis analizleriyle belirlenmiştir. Ayrıca XPS analizleriyle yüzeydeki fosfor/demir atomik oranının sentez yöntemine göre farklılık gösterdiği ve oluşan ürünlerin yükseltgenme basamağının +3 olduğu gösterilmiştir.

- Çözelti ve çözültide yanma yöntemiyle sentezlenen ürünlerin, sentez yöntemine göre morfolojik farklılıklar gösterdiği belirlenmiştir. Çözültide yanma yönteminde gerçekleşen şiddetli gaz çıkışı yapının daha poröz olması sağladığı gibi yüzey alanını da arttırmıştır.
- Çözültide yanma yöntemiyle ürünün, çözelti yöntemine göre daha kısa sürede ve daha düşük sıcaklıkta sentezlenebileceği görülmüştür. Buda zaman ve enerji tasarrufu sağlaması açısından önemlidir.
- Her iki yöntemle sentezlenen ürünün katalitik kullanılabilirliğini incelemek amacıyla benzenin fenole sıvı faz hidroksilasyon reaksiyonu model reaksiyon olarak seçilmiştir. Reaksiyon parametreleri optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Çözücü türü olarak asetonitril, katalizör miktarı 0.75 g, reaksiyon sıcaklığı 70 °C, reaksiyon süresi 4 saat ve H₂O₂/benzen mol oranı 1:1 olarak optimize edilmiştir.
- Çözültide yanma yöntemiyle sentezlenen katalizörün, benzenin fenole hidroksilasyon reaksiyonunda % 24,52 verim ve % 100 seçicilik sağladığı belirlenmiştir.
- Çözelti yöntemiyle sentezlenen katalizörün, benzenin fenole hidroksilasyon reaksiyonunda % 8,90 verim ve % 100 seçicilik sağladığı belirlenmiştir.
- Sentezlenen yöntemle göre katalizörlerin farklı katalitik etkiye sahip oldukları bulunmuştur. Çözültide yanma yöntemiyle sentezlenen ürünün benzenin fenole hidroksilasyon reaksiyonunda, çözelti yöntemine göre daha yüksek fenol verimi sağladığı belirlenmiştir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Ai M., Muneyama E., Kunishige A. ve Ohdan K., 1993. "Effects of Methods of Preparing Iron Phosphate and P/Fe Compositions on the Catalytic Performance in Oxidative Dehydrogenation of Isobutyric Acid", *Journal of Catalysis*, 144, 2, 632-635.
- Ai Mamoru ve Ohdan Kyoji, 1997. "Oxidative dehydrogenation of glycolic acid to glyoxylic acid over Fe-P-O catalyst", *Studies in Surface Science and Catalysis*, 110, 1997, 527-534.
- Ai Mamoru ve Ohdan Kyoji, 1999. "Effects of the method of preparing iron orthophosphate catalyst on the structure and the catalytic activity", *Applied Catalysis A: General*, 180, 47-52.
- Ai Mamoru, 2002. "Catalytic activity of palladium-doped iron phosphate in the oxidative dehydrogenation of lactic acid to pyruvic acid", *Applied Catalysis A: General*, 232, 1-6.
- Alptekin G. O., Herring A.M., Williamson D.L., Ohno T.R., McCormick R.L., 1999. "Methane partial oxidation by unsupported and silica supported iron phosphate catalysts", *Journal of Catalysis*, 181, 104-112.
- Aruna S.T ve Patil K.C., 1998. "Combustion Synthesis and Properties of Nanostructured Ceria-Zirconia Solid Solutions", *NanoStructured Materials*, 10, 6, 955-964.
- Averbuch M.T., Durif A.P., 1996. "Topics in Phosphate Chemistry", World Scientific Publication, London.
- Bennazha Jamal, Erragh Fatima, Boukhari Ali ve Holt Elizabeth M., 2000. "Identification of a new family of diphosphate compounds, $A^I_2B^{II}_3(P_2O_7)_2$: Structures of $Ag_2Co_3(P_2O_7)_2$, $Ag_2Mn_3(P_2O_7)_2$, and $Na_2Cd_3(P_2O_7)_2$ ", *Journal of Chemical Crystallography*, 30, 11, 705-716.

- Chen J.M.; Li Y. J.; Hurng W.M.; Whittingham M.S., 1996. "Secondary Lithium Battery using a New Layered Anode Material", U.S. Patent, 5, 514, 490.
- Chen Jiagi, Li Jun, Zhang Yi, Gao Shuang, 2010. "Transition metal substituted polyoxometalates and their application in the direct hydroxylation of benzene to phenol with hydrogen peroxide", Res. Chem. Intermed, 36:959-968.
- Christofell E. G., 1989. "Laboratory studies of heterogeneous catalytic processes", Elsevier Science Publishing Company Inc., New York, 121-139.
- Cruz Fernando J.A.L., Minas da Piedade Manuel E., Calado Jorge C.G., 2005. "Standard molar enthalpies of formation of hydroxy-, chlor-, and bromapatite", J.Chem. Thermodynamics, 37, 1061-1070.
- Das S.K., Kumar A. Jr., Nandrajog S., Kumar A., 1995. "Polymer supported VO²⁺ schiff base catalyst for hydroxylation of benzene", Tetrahedron Letter, 36, 7909.
- Elschenbroich C., 2006. "Organometallics", Wiley-VCH: Weinheim.
- Feng Sujiao, Pei Supeng, Yue Bin, Ye Lin, Qian Linping, He Heyong, 2009. "Synthesis and characterization of V-HMS employed for catalytic hydroxylation of benzene", Catal. Lett., 131: 458-462.
- Fukuda K., Moriyama A., Hashimoto S., 2004. "Crystal structure and phase transitions of strontium zirconiumdiorthophosphate, SrZr(PO₄)₂", Journal of Solid State Chemistry, 177: 3514–3521.
- Gadgil M. M. ve Kulshreshtha S. K., 1994. "Study of FePO₄ Catalyst", Journal of Solid State Chemistry, 111, 2, 357-364.
- Grob L.R ve Barry F.E., 2004. "Modern practice of gas chromatography", 4.baskı, Wiley Interscience.

- Gu Ying-Ying, Zhao Xin-Hua, Zhang Gui-Rong, Ding Han-Ming, Shan Yong-Kui, 2007. "Selective hydroxylation of benzene using dioxygen activated by vanadium–copper oxide catalysts supported on SBA-15", *Applied Catalysis A: General*, 328, 150–155.
- Hammas I., Horchani Naifer K., Férid M., 2010. "Conduction properties of condensed lanthanum phosphates: $\text{La}(\text{PO}_3)_3$ and $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ ", *Journal of rare earths*, 28, 3, 321.
- Hilemann B., 1997. "Bisphenol A regulatory, scientific puzzle", *Chem. Eng. News*, 75, 37-39.
- Horchani K., Ferid M., Gacon J.C., Lecocq S., Ayedi-Trabelsi M., Gregora I., 2002. "Structure refinement, infrared and raman spectra of $\text{KDyP}_4\text{O}_{12}$ ", *Materials Research Bulletin*, 37, 1259.
- Ianoş Robert ve Barvinschi, 2010. "Solution combustion synthesis of calcium zirconate, CaZrO_3 , powders", *Journal of Solid State Chemistry*, 183, 491-496.
- Itoh N., Niwa S., Mizukami F., Inoue T., Igarashi A., Namba T., 2003. "Catalytic palladium membrane for reductive oxidative of benzene to phenol", *Catal. Commun.*, 4, 243-246.
- Jain S.R., Adiga K.C., Pai Vernekar V.R., 1981. "A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidiser mixtures", *Combust Flame*, 40: 71–79.
- Jian Min, Zhu Liangfang, Wang Jinyue, Zhang Jin, Li Guiying, Hu Changwei, 2006. "Sodium metavanadate catalyzed direct hydroxylation of benzene to phenol with hydrogen peroxide in acetonitrile medium", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 253, 1-7.
- Jugovic Dragana ve Uskokovic Dragan, 2009. "A review of recent developments in the synthesis procedures of lithium iron phosphate powders", *Journal of Power Sources*, 190, 538-544.

- Kalaiselvi N., Doh Chil-Hoon, Park Cheol-Wan, Moon Seong-In, Yun Mun-Soo, 2004. "A novel approach to exploit LiFePO_4 compound as an ambient temperature high capacity anode material for rechargeable lithium batteries", *Electrochemistry Communications*, 6, 11, 1110-1113.
- Kingsley J.J., Patil K.C., 1988. "A novel combustion process for the synthesis of fine particle α -alumina and related oxide materials", *Mater Lett* 6: 427-432.
- Kinomura N., Shimada M., Koizumi M., Kume S., 1976. "Synthesis of a high pressure phase of FePO_4 ", *Mater. Res. Bulletin*, 11, 5, 457-460.
- Korzynski Michael B., Kolis Joseph W., Long Gary J., 1999. "Hydrothermal Synthesis, Structural Characterization, and Physical Properties of a New Mixed Valence Iron Phosphate, $\text{SrFe}_3(\text{PO}_4)_3$ ", *Journal of Solid State Chemistry*, 147, 1, 390-398.
- Laufer W. ve Helderich W.F., 2002. "New direct hydroxylation of benzene with oxygen in the presence of hydrogen over bifunctional ion-exchange resins", *Chem. Commun.*, 16, 1684-1685.
- Leng Y., Ge H.Q., Zhou H.J., Wang J., 2008. "Direct hydroxylation of benzene with hydrogen peroxide over pyridine-heteropoly compounds", *Chemical Engineering Journal*, 145(2):335-339.
- Lemke K., Ehrich H., Lohse U., Berndt H., Jahnisch K., 2003. "Selective hydroxylation of benzene to phenol over supported vanadium oxide catalysts", *Applied Catalysis A: General*, 243, 41-51.
- Lii Kwang-Hwa, Huang Yuh-Feng, Zima Vitezslav, Huang Chih-Yuan, Lin Hsiu-Mei, Jiang Yau-Chen, Liao Fen-Ling ve Wang Sue-Lein, 1998. "Syntheses and Structures of Organically Templated Iron Phosphates", *Chem. Mater.*, 10, 2599-2609.

- Lin Kaifeng, Wang Lifeng, Meng Fanyan, Sun Zhenhua, Yang Qing, Cui Yuming, Jiang Dazhen ve Xiao Feng-Shou, 2005. "Formation of better catalytically active titanium species in Ti-MCM-41 by vapor-phase silylation", *Journal of Catalysis*, 235, 2, 423-427.
- Linsyak V.V., Stus N.V., Sloboyanik N.S., Belyavina N.M., Markiv V.Y., 2000. "Crystal structure of a novel cubic pyrophosphate WP_2O_7 ", *Journal of Alloy and Compounds*, 309, 83.
- Liu T., Wei X., Zhao J., Xie H., Wang T., Zong Z., 2010. "Microwave-assisted hydroxylation of benzene to phenol with H_2O_2 over $FeSO_4/SiO_2$ ", *Material science and technology*, 20, 0093-0096.
- Liu Y., Murata K., Inaba M., 2005. "Liquid-phase oxidation of benzene to phenol by molecular oxygen over transition metal substituted polyoxometalate compounds", *Catal. Commun.*, 6, 679-683.
- Loiseau T., Beitone L., Taulelle F., Férey Gérard, 2006. "Divalent metal incorporation in MIL-74, the super-sodalite aluminum phosphates $M_3Al_6(PO_4)_{12} \cdot 4tren \cdot 17H_2O$ ($M = Mg, Mn, Co$) and its gallium phosphate analogs $M'_3Ga_6(PO_4)_{12} \cdot 4tren \cdot 17H_2O$ ($M' = Mg, Mn, Co, Fe, Zn$)", *Solid State Sciences*, 8, 346–352.
- Ma J., Jiang C., Zhou X., Meng G., Liu X., 2006. "Polyvinyl Alcohol-Induced Low Temperature Synthesis of CeO_2 -based Powders", *Journal of Power Sources*, 162, 1082-1087.
- Mandal Sukhendu, Green Mark A ve Natarajan Srinivasan, 2004. "Synthesis of open-framework iron phosphates, $[C_5N_2H_{14}]_2[Fe^{III}_2F_2(HPO_4)_4] \cdot 2H_2O$ and $[C_5N_2H_{14}][Fe^{III}_4(H_2O)_4F_2(PO_4)_4]$, with one- and three-dimensional structures", *Journal of Solid State Chemistry*, 177, 4-5, 1117-1126.
- Martinez P., Pocurull E., Marce R.M., Borrull F. ve Calull M., 1996. "Separation of eleven priority phenols by capillary zone electrophoresis with ultraviolet detection", *J. Chromatogr. A*, 734, 367-373.

- Mimani T. ve Patil K.C., 2001. "Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Oxides and Their Composites", *Mater. Phys. Mech.*, 4, 134-137.
- Muneyama E., Kunishige A., Ohdan K., Ai M., 1996. "Reduction and Reoxidation of Iron Phosphate and Its Catalytic Activity for Oxidative Dehydrogenation of Isobutyric Acid", *Journal of Catalysis*, 158, 2, 378-384.
- Nagaraju P., Srilakshmi Ch., Pasha Nayeem, Lingaiah N., Suryanarayana I., Sai Prasad P.S. 2008. "Effect of P/Fe ratio on the structure and ammoxidation functionality of Fe-P-O catalysts", *Applied Catalysis A: General*, 334, 10-19.
- Othmer K., 1982. "Encyclopedia of Chemical Technology", Wiley-Interscience, U.S., 3.baskı,17:373-384.
- Öztaş N.A ve Erdoğan H., 2009. "Synthesis and Characterization of Magnesium Pyroborate by Solution Combustion and Conventional Ceramic Methods: A Comparative Study", *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 635, 1626-1632.
- Patai S. (Ed.) 1966. "The Chemistry of the Carbonyl Group", Wiley, London, United Kingdom.
- Patil Kashinath C., Aruna S.T., Ekambaram S., 1997. "Combustion synthesis", *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2: 156-165.
- Patil Kashinath C., Aruna S.T., Mimani Tanu, 2002. "Combustion synthesis: an update", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6, 507-512.
- Prakash A.S., Khadar A.M.A., Patil K.C., Hedge M.S., 2002. "Hexamethylene Tetramine: A New Fuel for Solution Combustion Synthesis of Complex Metal Oxides", *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 10, 135-141.

- Qi Xingyi, Li Junying, Ji Tianhao, Wang Yajun, Feng Lili, Zhu Yuelin, Fan Xuetao, Zhang Chao, 2009. "Catalytic benzene hydroxylation over copper-substituted aluminophosphate molecular sieves (CuAPO-11)", *Microporous and Mesoporous Materials*, 122, 36-41.
- Rajeshwar Krishnan ve Tacconi R. de Norma, 2009. "Solution combustion synthesis of oxide semiconductors for solar energy conversion and environmental remediation", *Chem. Soc. Rev.*, 38, 1984-1998.
- Rasouli S. ve Saket Sh., 2010. "One Step Rapid Synthesis of Nano-Crystalline ZnO by Microwave-Assisted Solution Combustion Method", *Prog. Color Colorants Coat.*, 3, 19-25.
- Reale Priscilla ve Scrosati Bruno, 2003. "Synthesis and Thermal Behavior of Crystalline Hydrated Iron(III) Phosphates of Interest as Positive Electrodes in Li Batteries", *Chem. Mater.*, 15, 5051-5058.
- Reddy B.M., Reddy G.K, Ganesh I., Ferreira J.M.F., 2009. "Single step synthesis of nanosized $\text{CeO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$ mixed oxides ($\text{M}_x\text{O}_y = \text{SiO}_2, \text{TiO}_2, \text{ZrO}_2,$ and Al_2O_3) by microwave induced solution combustion synthesis: characterization and CO oxidation", *J. Mater Sci*, 44, 2743–2751.
- Sasikumar S. ve Vijayaraghavan R., 2008. "Solution combustion synthesis of bioceramic calcium phosphates by single and mixed fuels- A comparative study", *Ceramics International*, 34, 1373-1379.
- Satterfield, C. N., 1980. "Heterogeneous Catalysis in Practise", Mc-Graw Hill Book Company, New York, 21-41.
- Scaccia S., Carewska M., Prosini P.P., 2004. "Thermoanalytical study of iron(III) phosphate obtained by homogeneous precipitation from different media", *Thermochimica Acta*, 413,81-86.
- Song Yanning, Zavalij Peter Y., Suzuki Masatsugu ve Whittingham M.Stanley, 2002. "New Iron(III) phosphate phases: Crystal Structure and Electrochemical and Magnetic Properties ", *Inorg. Chem.*, 41, 5778-5786.

- Song Shaoqing, Yang Hongxiao, Rao Richuan, Liu Huade, Zhang Aimin, 2010. "High catalytic activity and selectivity for hydroxylation of benzene to phenol over multi-walled carbon nanotubes supported Fe_3O_4 catalyst", *Applied Catalysis A: General*, 375, 265-271.
- Tanarungsun G., Kiatkittipong W., Praserthdam P., Yamada H., Tagawa T., Assabumrungrat S., 2008. "Ternary metal oxide catalysts for selective oxidation of benzene to phenol", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 14, 596-601.
- Thurman C. 1982. "Phenol, in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 3. baskı, Wiley, New York.
- Tomlin C. (Ed) 1994. "The Pesticides Manuel", Crop Protection Publ., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 10. baskı.
- Volkov Yu. S., Golo V. L., Kats E. I., Kuznetsova S. A., 2009. "Liquid Crystalline Phases Formed by DNA Duplexes Containing Pyrophosphate Groups", *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 108, 3, 490–496.
- Waclaw A., Nowinska K., Schwieger W., 2004. "Benzene to phenol oxidation over iron exchanged zeolite ZSM-5", *Appl. Catal. A Gen.*, 270, 151-156.
- Wang Xiaoxing, Wang Ye, Tang Qinghu, Guo Qian, Zhang Qinghong, Wan Huilin, 2003. "MCM-41-supported iron phosphate catalyst for partial oxidation of methane to oxygenates with oxygen and nitrous oxide", *Journal of Catalysis*, 217, 457–467.
- Wang Y. ve Otsuka K, 1995. "Catalytic Oxidation of Methane to Methanol with $\text{H}_2\text{-O}_2$ Gas Mixture at Atmospheric Pressure", *Journal of Catalysis*, 155, 256.
- Wang Ye ve Otsuka Kiyoshi, 1996. "Structure of catalytic active site for oxidation of methane to methanol by $\text{H}_2\text{---O}_2$ gas mixture over iron-containing catalysts", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 111, 3, 341-356.

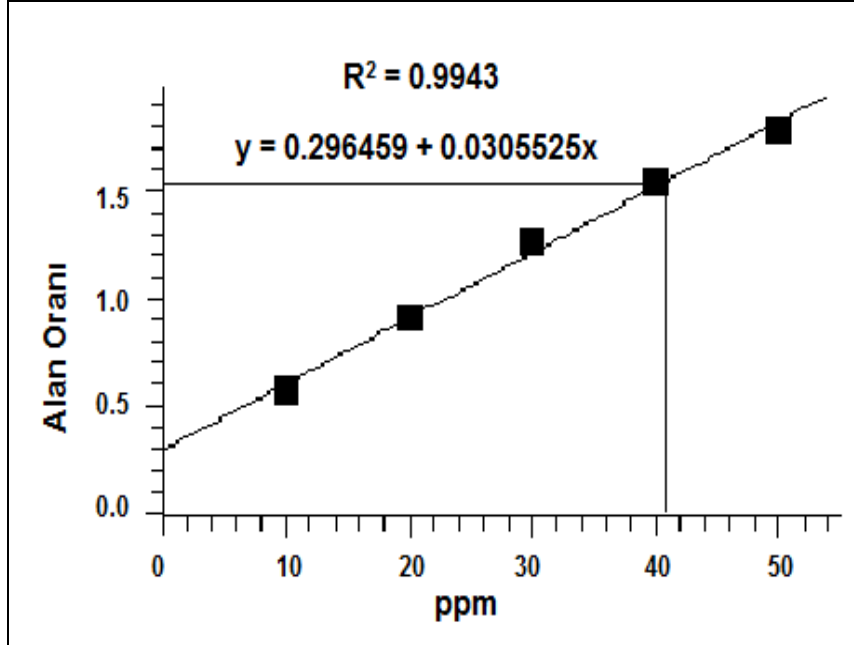
- Wang Ye, Wang Xiaoxing, Su Zheng, Guo Qian, Tang Qinghu, Zhang Qinghong, Wan Huilin, 2004. "SBA-15-supported iron phosphate catalyst for partial oxidation of methane to formaldehyde", *Catalysis Today*, 93–95, 155-161.
- Yin P., Hu Y., Sun Y., Yang Y., Ji C., Xu Q., Xu X., Zhang W., 2007. "Solid-state synthesis of amorphous iron(III) phosphate at room temperature and its absorption properties for Hg(II) and Ag(I) ions", *Materials Letters*, 61, 3755-3757.
- Yu Dinghua, Wu Cheng, Kong Yan, Xue Nianhua, Guo Xuefeng ve Ding Weiping, 2007. "Structural and Catalytic Investigation of Mesoporous Iron Phosphate", *J. Phys. Chem. C*, 111, 14394-14399.
- Yu Dinghua, Qian Jieshu, Xue Nianhua, Zhang Danyu, Wang Chunyan, Guo Xuefeng, Ding Weiping ve Chen Yi, 2007. "Mesoporous Nanotubes of Iron Phosphate: Synthesis, Characterization and Catalytic Property", *Langmuir*, 23, 382-386.
- Yuan Q., Zhang Q, Wang Y, 2005. "Direct conversion of methane to methyl acetate with nitrous oxide and carbon monoxide over heterogeneous catalysts containing both rhodium and iron phosphate", *Journal of Catalysis*, 233, 221-233.
- Yuranov Igor, Bulushev A. Dmitri, Renken Albert, Kiwi-Minsker Liubov, 2007. "Benzene to phenol hydroxylation with N₂O over Fe-Beta and Fe-ZSM 5: Comparison of activity per Fe-site", *Applied Catalysis A: General*, 319, 128–130.
- Zhang J., Tang Y., Li G., Hu C.W., 2005. "Room temperature direct oxidation of benzene to phenol using hydrogen peroxide in the presence of vanadium-substituted heteropolymolybdates", *Applied Catalysis A: General* 278(2): 251-261.

Zhou Weijia, He Wen, Zhang Xudong, Zhao Hongshi, Li Zhengmao, Yan Shunpu, Tian Xiuying, Sun Xianan, Han Xiuxiu, 2009. "Biosynthesis and characterization of mesoporous organic-inorganic hybrid iron phosphate", *Mater. Chem. Phys.*, 116, 2-3, 319-322.

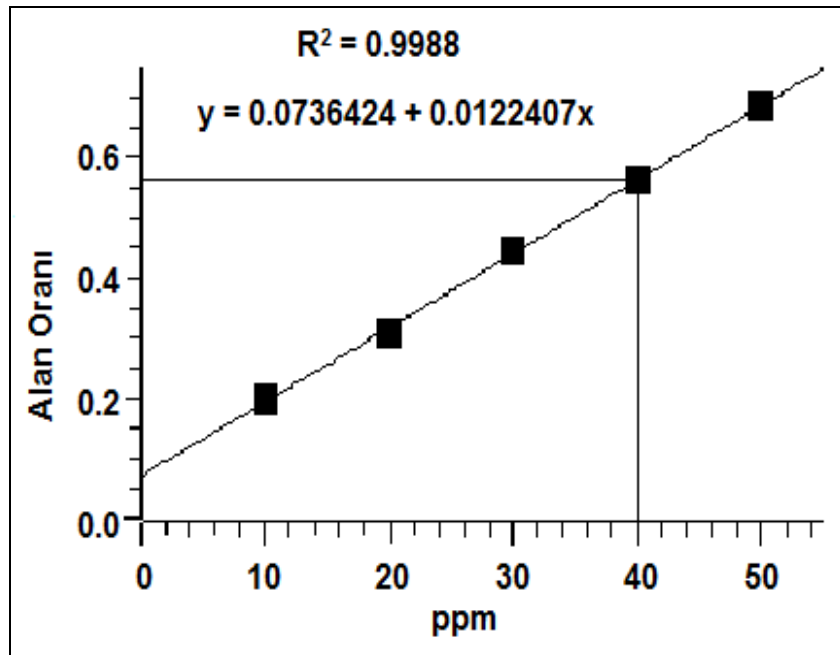
Zhu Yujun, Dong Yongli, Zhao Lina, Yuan Fulong, 2010. "Preparation and characterization of Mesoporous VO_x/SBA-16 and their application for the direct catalytic hydroxylation of benzene to phenol", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 315, 205-212.

EKLER DİZİNİ

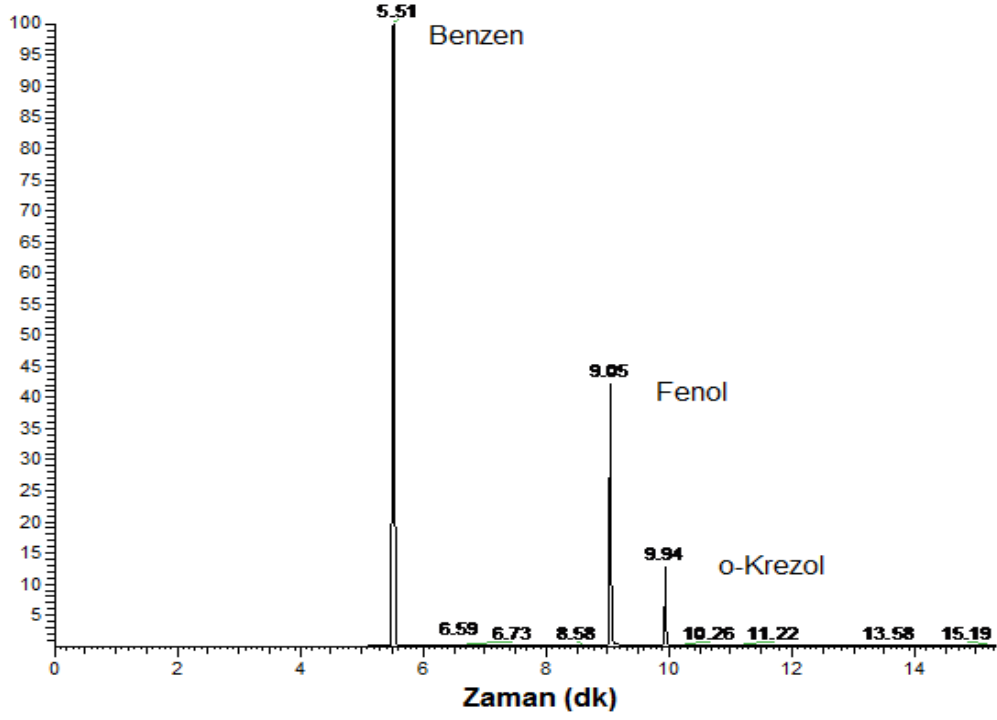
Ek 1. Benzenin kalibrasyon eğrisi



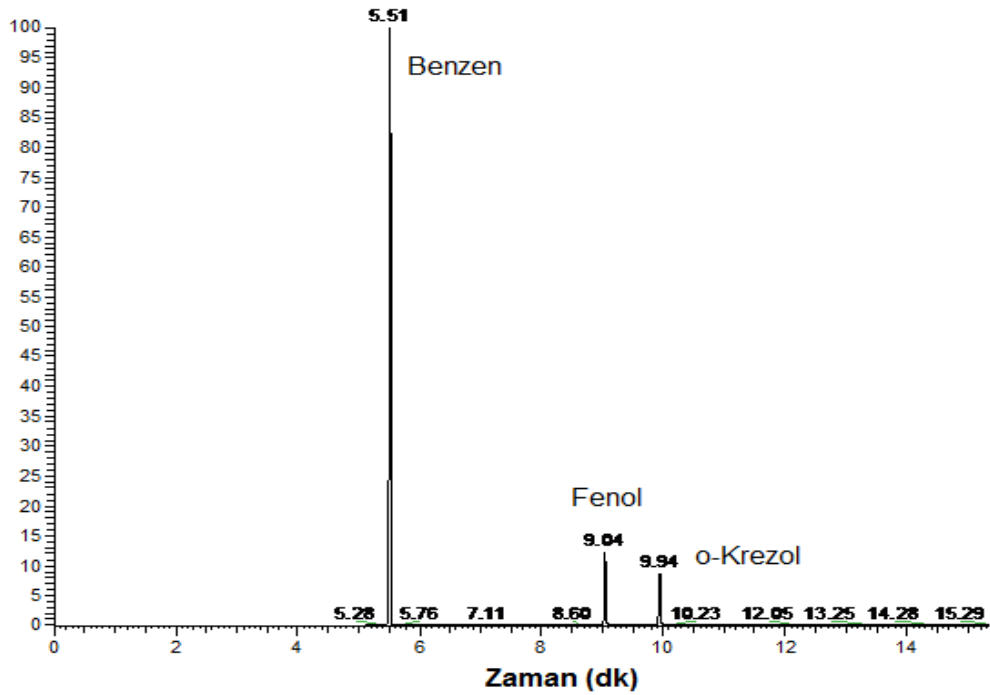
Ek 2. Fenolün kalibrasyon eğrisi



Ek 3. Çözeltide yanma yöntemiyle sentezlenen demir ortofosfatın kullanıldığı reaksiyonun ürünlerinin gaz kromatogramı



Ek 4. Çözeltide yöntemiyle sentezlenen demir ortofosfatın kullanıldığı reaksiyonun ürünlerinin gaz kromatogramı



ÖZGEÇMİŞ

Ad, Soyad :Demet BAYKAN
Doğum Tarihi :16.08.1985
Doğum Yeri :Kocaeli
Medeni Hali :Bekar
Yabancı Dil :İngilizce
Adres :Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü, Beytepe,
06800, ANKARA
e-mail :demetbaykan@hacettepe.edu.tr

EĞİTİM

MSc :Kimya Bölümü, Anorganik Kimya Anabilim Dalı,
Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 2008-2011
BSc :Kimya Bölümü, Hacettepe Üniversitesi, Ankara
2003-2008
Lise :Karamürsel Anadolu Lisesi, Kocaeli, 2000-2003

AKADEMİK KARIYER

Araştırma Görevlisi :Kimya Bölümü, Anorganik Kimya Anabilim Dalı,
Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 2008-devam.