

**DEMİR BORAT-SERYUM OKSİT KATALİZÖR KARIŞIMLARININ
HAZIRLANMASI VE BENZİL ALKOLÜN YÜKSELTGENMESİNDE
KULLANILMASI**

**PREPARATION OF IRON BORATE-CERIUM OXIDE CATALYST
MIXTURES AND USE IN THE OXIDATION OF BENZYL ALCOHOL**

ABDURRAHMAN METE TURGUT

PROF. DR. BİRGÜL KARAN

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

ÖZET

DEMİR BORAT-SERYUM OKSİT KATALİZÖR KARIŞIMLARININ HAZIRLANMASI VE BENZİL ALKOLÜN YÜKSELTGENMESİNDE KULLANILMASI

Abdurrahman Mete TURGUT

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Birgül KARAN

İkinci Danışman: Dr. Okan İÇTEN

Mart 2022, 45 Sayfa

Sunulan bu Yüksek Lisans Tezi kapsamında, demir borat-seryum oksit karışımlarının mekanokimyasal olarak hazırlanması ve benzil alkolün yükseltgenmesi tepkimesindeki katalitik etkinlikleri incelenmiştir.

Bu karışımların elde edilmesinde ticari CeO_2 ve $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ile borik asitten hazırlanan sentetik Fe_3BO_6 (demir oksoborat) kullanılmış ve bilyalı değirmende öğütme yoluyla $\text{Fe}_3\text{BO}_6 + x\text{CeO}_2$ ($x = \%1, 5, 10, 20$) bileşiminde katalizörler hazırlanmıştır.

$\text{Fe}_3\text{BO}_6 + x\text{CeO}_2$ karışımları, XRD (X-Işınları Kırınımı), SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu), FT-IR (Fourier Dönüştümlü Kızılötesi) Spektroskopisi ve BET (Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı) teknikleriyle analiz edilmiştir. En iyi yüzey alanı, kristalinite ve yapısal özellikler gösteren ve molce $\%5$ CeO_2 içeren karışım ile benzil alkolün benzaldehite yükseltgenme tepkimesi çalışılmıştır.

Benzil alkolün yükseltgenme tepkimesi, karıştırılmalı reaktörlerde, geri soğutucu altında ve hidrojen peroksit varlığında gerçekleştirilmiştir. Tepkime kabından belirli sıcaklık ve sürelerde alınan örnekler GC-MS (Gaz Kromatografisi / Kütle Spektroskopisi) cihazı ile analiz edilmiş ve oluşan benzaldehit miktarı saptanmıştır. Çözücü türü, sıcaklık, tepkime süresi ve benzil alkol/katalizör oranı parametreleri için optimizasyon çalışmaları yapılmış ve benzil alkolün benzaldehite dönüşüm grafikleri çıkartılmıştır.

CeO₂ katkılması ile dönüşümün arttığı ancak belirli bir mol yüzdesinden sonra tekrar azaldığı görülmüştür. %5 CeO₂ içeren katalizör ile çözücüsüz ortamda, benzil alkol/H₂O₂= 1:4 oranında, 90°C’de, 4 saat tepkime sonunda %34.5 dönüşüm ve %81.3 benzaldehit seçiciliğine ulaşılmıştır. Bu koşullarda çalışıldığında katalizörün kararlı olduğu ve üç kez yeniden kullanıldığında aktifliğinde önemli bir azalma olmadığı bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Katalizör, Demir Borat, Seryum Oksit, Benzil Alkol, Yükseltgenme

ABSTRACT

PREPARATION OF IRON BORATE-CERIUM OXIDE CATALYST MIXTURES AND USE IN THE OXIDATION OF BENZYL ALCOHOL

Abdurrahman Mete TURGUT

Master of Science, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Birgöl Karan

Co-Supervisor: Dr. Okan İçten

March 2022, 45 Pages

In this study demonstrated as a Master of Science Thesis, the mechanochemical preparation of iron borate-cerium oxide mixtures and their catalytic efficiency in the oxidation of benzyl alcohol were investigated.

In the preparation of these mixtures, commercial CeO_2 and Fe_3BO_6 (iron oxoborate), synthesized from $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ and boric acid, were used and catalysts in the composition of $\text{Fe}_3\text{BO}_6 + x\text{CeO}_2$ ($x = \%1, 5, 10, 20$ by mole) were obtained by ball milling.

$\text{Fe}_3\text{BO}_6 + x\text{CeO}_2$ mixtures were analyzed by XRD (X-Ray Diffraction), SEM (Scanning Electron Microscopy), FT-IR (Fourier Transform Infrared) Spectroscopy and BET

(Surface Area Measurement Device) techniques. The oxidation reaction of benzyl alcohol to benzaldehyde was studied with the catalyst mixture containing 5% moles of CeO₂, which showed the best surface area, crystallinity and structural properties.

The oxidation reaction of benzyl alcohol was carried out in a stirred reactor under reflux in the presence of hydrogen peroxide oxidant. Samples taken from the reaction vessel at certain temperatures and periods of time were analyzed by GC-MS (Gas Chromatography / Mass Spectroscopy) instrument and the amount of benzaldehyde formed was determined. Optimization studies were carried out for the solvent type, temperature, reaction time and benzyl alcohol/catalyst ratio parameters, and the conversion graphs of benzyl alcohol to benzaldehyde were obtained.

It was observed that the conversion increased with CeO₂ addition up to a certain molar percentage but decreased again. 34.5% conversion and 81.3% benzaldehyde selectivity were reached after 4 hours of reaction at 90°C in a solvent-free environment with the catalyst containing 5% CeO₂. The catalyst was found to be stable when used under these conditions and there was no significant decrease in its activity after recycling for three times.

Keywords: Catalyst, Iron Borate, Cerium Oxide, Benzyl Alcohol, Oxidation.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans ve Tez çalışmaları boyunca her konuda bana yardımcı olan ve desteğini esirgemeyen, son öğrencisi olmaktan gurur duyduğum ve her zaman öğrencisi olarak kalıp, her daim daha fazlasını öğreneceğim, değerli ve saygıdeğer danışmanım Prof. Dr. Birgül KARAN'a en içten saygı ve sevgilerimle çok teşekkür ederim.

Tüm Yüksek Lisans dönemi boyunca bir hocadan çok daha fazlası olup, ikinci danışmanım olarak her konuda danışıp, desteğini aldığım tüm tez çalışmalarımda bana bir pusula görevi gören, yeri geldiğinde abim olan değerli hocam, Dr. Okan İÇTEN'e tüm yardımları için çok teşekkür ederim.

Yüksek Lisans dönemi boyunca her konuda bana destek veren, bir adım daha ileriye gitmem için teşvik eden, her adımda bilgisini ve tecrübesini esirgemedi, en ufaktan en büyüğe her olayda bana yardım eden Doç. Dr. Demet BAYKAN'a tüm yardımları için çok teşekkür ederim.

Çalışmamızı FLY-2021-19285 nolu BAP projesi ile destekleyen Hacettepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine,

Yıllardan beri yanımda olan arkadaşlarım Umut Mert GÜZEL, Bora GÜLTEK, Orhan KOÇ, İsmail SEZER ve çalışma arkadaşlarım Ceren ŞENGÜL, Umut Can UZUN, Huzeyfe Said ZORA, Doğa YALÇIN, Simge ŞENCAN, Buse OKTAY, Yemna ABBADE, Ege Tını TUNCA ve Tüm Elixir İlaç Arge AŞ. çalışanlarına,

Tüm imkanlarıyla bana destek olup, her adımda beni destekleyerek cesaretlendiren oğulları olmaktan gurur duyduğum ilk öğretmenlerim, annem Gülay TURGUT ve babam Ercan TURGUT'a çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER	ix
ÇİZELGELER.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Katalizörler.....	3
2.1.1. Homojen Katalizörler	5
2.1.2. Heterojen Katalizörler	5
2.2. Benzil Alkolün Katalitik Yükseltgenmesi.....	9
2.3. Tez Çalışmasının Amacı ve Deneysel Planlama.....	10
2.3.1. α -Fe ₂ O ₃ , γ -Fe ₂ O ₃ ve Fe ₂ (SO ₄) ₃ ile Borik Asit Kullanılarak Fe ₃ BO ₆ Sentezi	11
2.3.2. Fe ₃ BO ₆ – xCeO ₂ Katalizörünün Hazırlanmasında Mekanokimyasal Yöntemin Kullanılması	11
2.3.3. Fe ₃ BO ₆ – xCeO ₂ Katalizörünün Benzil Alkolün Katalitik Yükseltgenmesi Tepkimesinde Kullanılması	12
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	13
3.1. Kullanılan Kimyasallar	13
3.2. Fe ₃ BO ₆ Sentezi	13
3.2.1. Fe ₂ (SO ₄) ₃ Kullanılarak Fe ₃ BO ₆ Sentezi	13
3.2.2. γ -Fe ₂ O ₃ Kullanılarak Fe ₃ BO ₆ Sentezi	14
3.2.3. α -Fe ₂ O ₃ Kullanılarak Fe ₃ BO ₆ Sentezi	14
3.3. Fe ₃ BO ₆ – xCeO ₂ İkili Katalizör Sistemlerinin Hazırlanması.....	15
3.4. Benzil Alkolün Yükseltgenmesi.....	15

3.4.1 Benzil Alkolün Yükseltgenme Tepkimesi için Optimum Deneş Koşullarının Belirlenmesi.....	15
3.4.2. Farklı Oranlarda Katkılama ile Hazırlanmış Katalizörlerin Belirlenen Optimum Koşullarda Benzil Alkolün Yükseltgenme Tepkimesinde Kullanılması	16
3.4.3. Fe ₃ BO ₆ – xCeO ₂ Katalizörleri ile Hava Ortamında ve Peroksit Kullanılmadan Benzil Alkolün Yükseltgenme Tepkimesinin İncelenmesi	16
3.4.4. Katalizörlerin Tekrar Kullanılabilirliğinin İncelenmesi	16
3.5. KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI.....	17
3.5.1. FT-IR Analizleri	17
3.5.2. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizleri	17
3.5.3. Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji Dispersif X-Ray Spektroskopisi Analizleri	17
3.5.4. Yüzey Alanı ve Mikrogözenek Boyutu Analizörü (BET) Analizleri	17
3.5.5. Gaz Kromatografisi / Kütle spektrometresi (GC/MS) Analizleri.....	17
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	18
4.1. Fe ₃ BO ₆ Sentezi	18
4.1.1. Fe ₂ (SO ₄) ₃ Kullanılarak Fe ₃ BO ₆ Sentezi.....	18
4.1.2. γ -Fe ₂ O ₃ Kullanılarak Fe ₃ BO ₆ Sentezi.....	20
4.1.3. α -Fe ₂ O ₃ Kullanılarak Fe ₃ BO ₆ Sentezi	22
4.1.4 Fe ₂ (SO ₄) ₃ Kullanılarak Elde Edilen Fe ₃ BO ₆ ile γ -Fe ₂ O ₃ Kullanılarak Elde Edilen Fe ₃ BO ₆ Ürünlerinin Yüzey Özelliklerinin Karşılaştırılması	23
4.2. Fe ₃ BO ₆ – xCeO ₂ ikili katalizör sistemlerinin Hazırlanması	24
4.3. İkili Katalizör Sisteminin Benzil Alkolün Yükseltgenmesinde Kullanılması	30
4.3.1. Benzil Alkolün Yükseltgenme Deneyi İçin Optimum Koşulların Belirlenmesi.....	30
4.3.2. Fe ₃ BO ₆ – xCeO ₂ Katalizörlerinin Benzil Alkolün Yükseltgenmesinde Kullanılması	35
4.3.3. Fe ₃ BO ₆ – xCeO ₂ (%1, %5) Katalizörlerinin Yeniden Kullanılabilirliklerinin İncelenmesi.....	37
5. YORUM.....	38

6. KAYNAKLAR.....	40
EKLER	44
EK 1 - Tez Çalışması Orjinallik Raporu	44
ÖZGEÇMİŞ	45

ŞEKİLLER

Şekil 2.1. Katalizörün tepkimenin aktivasyon enerji üzerine etkisi [21].	4
Şekil 2.2. Benzil Alkolün benzaldehite yükseltgenmesi.	9
Şekil 2.3. Benzil alkolün yükseltgenmesi tepkimesinden beklenen ürünler [9, 44].	9
Şekil 4.1. a) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ile elde edilen Fe_3BO_6 ürününün toz X-ışını kırınım deseni, b) JCPDS 70-0880 referans kodlu Fe_3BO_6 toz X-ışını kırınım deseni	18
Şekil 4.3. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ile elde edilen Fe_3BO_6 ürününün FT-IR spektrumu.	20
Şekil 4.4. a) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ile elde edilen Fe_3BO_6 ürününün toz X-ışını kırınım deseni, b) JCPDS 70-0880 referans kodlu Fe_3BO_6 toz X-ışını kırınım deseni.	21
Şekil 4.5. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ile elde edilen Fe_3BO_6 ürününün FT-IR spektrumu.	21
Şekil 4.6. a) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ile elde edilen Fe_3BO_6 ürününün toz X-ışını kırınım deseni, b) JCPDS 33-0664 referans kodlu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ toz X-ışını kırınım deseni, c) JCPDS 70-0880 referans kodlu Fe_3BO_6 toz X-ışını kırınım deseni.	22
Şekil 4.7. a) FSB örneğinin 1 μm ölçekte SEM görüntüsü b) FMB örneğinin 1 μm ölçekte SEM görüntüsü	23
Şekil 4.8. a) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, b) Fe_2SO_4 ile elde edilen Fe_3BO_6 ürünlerinin toz X-ışını kırınım desenleri, c) JCPDS 70-0880 referans kodlu Fe_3BO_6 toz X-ışını kırınım deseni...	24
Şekil 4.9. a) FSBC-1, b) FSBC-5, c) FSBC-10, d) FSBC-20 örneklerinin toz X-ışını kırınım desenleri, e) Kullanılan ticari CeO_2 örneğinin X-ışını kırınım deseni, f) Fe_2SO_4 ile elde edilen Fe_3BO_6 ürünlerinin (FSB) toz X-ışını kırınım deseni.	25
Şekil 4.10. a) FSBC-1, b) FSBC-5, c) FSBC-10 ve d) FSBC-20 örneklerinin FT-IR spektrumları.	26
Şekil 4.11. a) FSBC-1, b) FSBC-5, c) FSBC-10 ve d) FSBC-20 örneklerinin SEM görüntüleri.	27
Şekil 4.12. FSBC-5 örneğinin backscattered-SEM görüntüsü.	28
Şekil 4.13. FSBC-5 örneğin EDX haritalama için kullanılan SEM görüntüsü ve EDX haritalama görüntüleri.	29
Şekil 4.14. Çözücü Türü /Dönüşüm ve Seçicilik Grafiği	31
Şekil 4.15. Benzil Alkol/Peroksit Oranına Göre Dönüşüm ve Seçicilik Grafiği.	32
Şekil 4.16. Katalizör Miktarı ve Süreye Göre Dönüşüm ve Seçicilik Grafiği.	35
Şekil 4.17. Katalizör Türünün Dönüşüme ve Seçiciliğe Etkisi Grafiği.	37

ÇİZELGELER

Tablo 4.1 FSB ve FMB Örneklerinin BET Analizi Sonuçları	23
Tablo 4.2 Çözücü Taraması	30
Tablo 4.3 Peroksit Taraması.....	32
Tablo 4.4 Sıcaklık Taraması.....	33
Tablo 4.5 Katalizör Miktarı ve Süre Taraması.....	34
Tablo 4.6 Katalizör Türünün Dönüşüm ve Seçicilik Üzerindeki Etkisi	36
Tablo 4.7 FSBC-1 ve FSBC-5 Örneklerinin BET Analizi Sonuçları	36
Tablo 4.8 FSBC-1 ve FSBC-5 Katalizörlerinin Yeniden Kullanım Çalışmaları	37

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

α -	Alfa Fazı
γ -	Gamma Fazı

Kısaltmalar

SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
BET	Brunauer-Emmett-Teller
XRD	X-Işını Kırınımı
FT-IR	Fourier-Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GC-MS	Gaz Kromatografisi ve Kütle Spektroskopisi
M-	Metal

1. GİRİŞ

Katalizörler, kimya endüstrisinde ve endüstriyel çalışmalarda önemli roller oynamaktadırlar. Endüstriyel proseslerde kullanılmak üzere kıymetli- ve kıymetli olmayan metalleri içeren katalizörlerin geliştirilmesi üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Katalizörlerin yabancı elementler ile katkılanıp, hibrit malzemeler elde edilerek performanslarının artırılması ise son zamanlarda ilgi çeken bir yaklaşımdır. Geçiş elementleri içeren katalitik sistemlere nadir toprak elementlerinin katkılanması ile katalitik performansın arttığı görülmüştür [1]. Nadir toprak elementlerinin geçiş metal katalizörlerinin etkinliği üzerinde pozitif bir etkisi olduğu ve bu etkinliğin katkılama miktarına bağlı olduğu gösterilmiştir [2].

Endüstriyel proseslerde kullanılan katalizörlerin katalitik olarak aktif, ucuz ve çevre-dostu olması istenir. Demir (Fe) doğada en fazla bulunan geçiş metalidir [3]. Bor mineralleri ise doğal bollukları az olmakla beraber [4] büyük bir kısmı Türkiye’de bulunan minerallerdir [5]. Demir boratlar, manyetik, iletkenlik, optik ve yapısal özellikleri sayesinde lityum iyon pillerinde elektrot olarak, gaz sensörlerinde, ilaç taşınımı ve biyolojik sondalarda kullanılmaktadırlar. Ayrıca düşük toksisite ve ekonomik olarak kolay bulunabilir oluşları ile sodyum iyon pillerinde de kullanılmaktadırlar [6]. Demir boratlar katalizör olarak etkili özellikler gösteriyor olsalar da endüstriyel katalizörler olarak kullanıldıklarına dair literatür bilgisi bulunmamaktadır. Diğer taraftan seryum (Ce) ise lantanitler arasında dünyada en çok bulunan nadir toprak elementidir [7]. Seryum oksit ve seryum oksit içeren maddeler, ilginç özellikleri nedeniyle son yıllarda katalitik, manyetik ve fosfor malzemeler olarak ve alaşımları şeklinde araştırılmaktadırlar [8].

Benzil alkolün benzaldehite yükseltgenmesi bir endüstriyel katalitik tepkimedir. Bu tepkime, endüstriyel atıklardan benzil alkolün uzaklaştırılması ve eczacılık, parfümeri gibi endüstrilerde hammadde olan benzaldehitin elde edilmesi açısından önemlidir [9-11]. Seryum oksit, benzil alkolün benzaldehite seçimli yükseltgenmesinde kullanılmış, altın ve paladyum nano-parçacıklarının seryum oksit desteği üzerine tutturulmasıyla elde

edilen katalizörler sayesinde de çok etkili sonuçlar alınmıştır [12]. Ancak seryum oksit-demir borat hibrit katalizörü hakkında herhangi bir literatür bulgusuna rastlanmamıştır. Bir redoks katalizörü olarak bilinen CeO_2 ile demir boratın karıştırılmasıyla elde edilecek olan iki bileşenli katalizörlerin ilk kez hazırlanması, bu amaçla mekanokimyasal sentez yönteminin kullanılması ve hazırlanan katalizörün benzil alkolün yükseltgenmesi reaksiyonunda test edilmesi bu çalışmanın özgünlüğünü oluşturmaktadır.

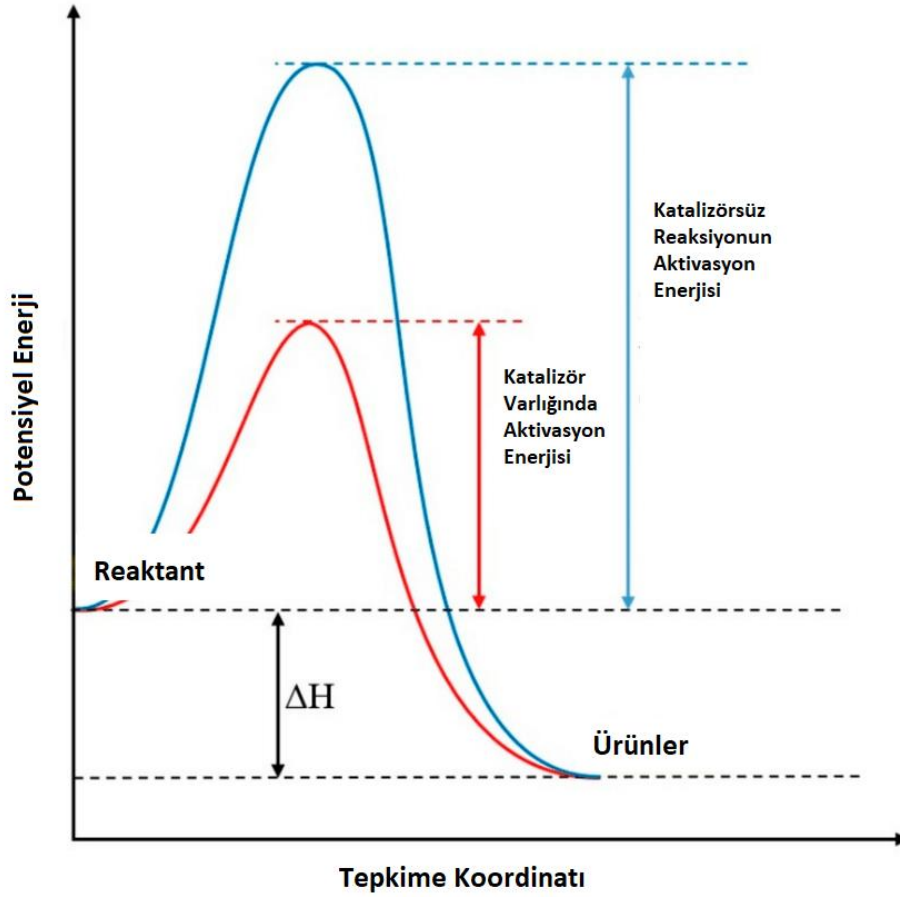
Yüksek Lisans Tezi kapsamında yapılan bu çalışmada, ilk olarak yüksek sıcaklık katı hal yöntemiyle $\alpha-Fe_2O_3$ (hematit), $\gamma-Fe_2O_3$ (maghemit) ve $Fe_2(SO_4)_3$ ile borik asit kullanılarak Fe_3BO_6 (demir oksoborat) elde edilmeye çalışılacaktır. Daha sonra Fe_3BO_6 ve CeO_2 karışımlarının hazırlanması, bilyalı değirmende herhangi bir çözücü kullanılmadan, öğütme ile gerçekleştirilecektir. Yapılan karakterizasyon işlemlerinin sonucunda, en iyi yüzey alanı, kristalinite ve yapısal özellikler gösteren katalizör ile benzil alkolün atmosferik oksijen altındaki yükseltgenme tepkimesi gerçekleştirilecektir. Benzer katalizör sistemleri ile karşılaştırılarak hazırlanan katalizörlerin performans değerlendirmesi yapılacaktır.

Demir gibi ucuz ve çevre dostu bir element ile ülkemizde bol bulunan bor elementinden hazırlanacak olan bu yeni katalizör sisteminin, bilinen heterojen katalizörler sınıfına önemli bir katkı vermesi beklenmektedir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Katalizörler

Katalizörler, kimyasal reaksiyonlarda ve kimya endüstrisinde önemli roller oynamaktadırlar [13]. Her on kimyasal reaksiyondan dokuzunda, en az bir basamak katalizör varlığında gerçekleşmektedir [14, 15]. Katalizörlerin geçmişten günümüze kullanımları ve kullanım alanlarının değişimi altı dönemde incelenebilir. Bunlardan ilki katalizörlerin “katalizör” olarak adlandırılmasından hemen önce fermantasyon ile alkol üretilmesidir [16]. İnorganik katalizörler arasında sülfürik asit, 1552 yılında Valerius Cordus tarafından alkolden eter elde etmek için ilk olarak bu dönemde kullanılmıştır [17]. İkinci periyot ise Jöns Jacop Berzelius ile başlar. Berzelius 1835 yılında katalizörleri keşfetmiş ve “katalizör” olarak adlandırmıştır [16-18]. Katalizör kelime anlamı olarak Yunanca “düşürmek, azaltmak” anlamına gelen “kata” ve kaybedilen, kayıp “lyein” kelimelerinin birleşiminden oluşmaktadır. Yani kaybedilenin azaltılması olarak düşünülebilir [17]. Üçüncü dönemde, 1. Dünya Savaşının başlaması ile katalizörler patlayıcı üretimi yönünde gelişim göstermiştir, 1. Dünya Savaşının bitmesiyle de katalizör kullanımı patlayıcı üretiminden sentetik yakıt üretimine kaymış ve 2. Dünya Savaşının sonuna kadar dördüncü dönem devam etmiştir [16]. Beşinci dönem katalizörleri 1970’lerin başında sentetik polimerlerin üretim sürecinde kullanılmıştır. Altıncı dönem ise endüstrinin doğaya etkisi sebebiyle çevre dostu katalizörlerin geliştirildiği şu an içinde bulunduğumuz dönemdir [16]. Katalizörler kimyasal reaksiyonların yönünü, reaksiyon tarafından harcanmadan, ileri yönlü değiştiren malzemelerdir [19]. Tepkimenin gerçekleşmesi için gerekli aktivasyon enerjisini düşürerek, tepkimenin daha kısa sürede, daha fazla ürün oluşumu ile sonuçlanmasını sağlarlar (Şekil 2.1) [20, 21].



Şekil 2.1. Katalizörün tepkimenin aktivasyon enerji üzerine etkisi [21].

Katalizörlerde bulunması gereken en önemli özelliklerin başında reaksiyon esnasında stokiyometrik olarak tükenmeyip, tekrardan kullanılabilir olmaları gelir [13]. Katalizörler, kullanıldıkları reaksiyonlardaki formlarına göre homojen katalizörler ve heterojen katalizörler olarak iki farklı sınıfta incelenebilirler [13]. Reaksiyonun gerçekleştiği ortamlarda çözünmeyen katı katalizörler heterojen katalizörler, sıvı fazda gerçekleşen reaksiyonlarda çözünebilen katalizörler ise homojen katalizörler olarak adlandırılırlar [22].

2.1.1. Homojen Katalizörler

Homojen katalizörler, CO, H₂, olefinler ve alkoller gibi maddeleri ılımlı koşullarda aktifleştirerek, karbonilasyon, hidroformilasyon, epoksidasyon gibi birçok önemli uygulamanın keşfedilmesinde öncü olmuşlardır [13]. Homojen katalizörlere, çözünen asit ve baz katalizörler, çözünen enzimler, çözünen geçiş metal tuzları ve bazı organo-metalik katalizörler örnek olarak verilebilir [20]. Moleküler düzeyde, homojen katalizörlerin çoğunun kimyasal kompozisyonları ve yapıları düzenlidir. Bu düzenlilik; bağ kırılması, oluşumu, tekrar düzenlenmesi gibi yapısal değişimlerin moleküler düzeyde aynı olmasında etkilidir [22]. Homojen katalizörlerin kullanılmasındaki avantajlar; ılımlı koşullarda uygulanabilir oluşları, düşük sıcaklıklarda yüksek aktivite ve seçicilik göstermeleri, bölgesel seçicilik ve yönlensel seçicilik göstererek optikçe aktif ürünlerin sentezine elvermeleri, yüksek ısı kapasitesi ve ısı transferinde etkili oluşları sayesinde sıcaklık ve katalitik aktif bölgelerin kontrol edilebilmesidir [13]. Homojen katalizörler, heterojen katalizörlerden farklı olarak daha az ara yüzey bariyerleri bulundurlar [23].

2.1.2. Heterojen Katalizörler

Homojen katalizörler endüstriyel boyuttaki üretimlerde kullanıldıklarında katalizörün ortamdan ayrılması konusundaki zorluklar, birçok reaksiyonun katalizör olarak soy metal kompleksleri gerektirmeleri, bunların geri kazanımlarının ve geri kullanımlarının zor ve pahalı oluşu nedeniyle, bu katalizörlerin heterojenizasyonu gerekli olmuştur [13]. Doğada gerçekleşen katalitik süreçlerin çoğu, katalizörün katı, reaktantların sıvı ya da gaz fazında olduğu heterojen süreçlerdir. Homojen katalizörlerin aksine heterojen katalizörlerin kararlılıkları, geri kazanımlarının, tekrar kullanımlarının ve ortamdan ayrılmalarının kolay ve ucuz oluşu, düşük toksisite göstermeleri gibi avantajları vardır [24]. Katı katalizörler, 1) iletkenler (metaller ve alaşımlar), 2) yarı iletkenler (oksitler ve sülfidler), 3) yalıtkanlar (metal oksitler, zeolitler) olarak üç sınıfta incelenebilirler [25]. Metal katalizörlerin, özellikle geçiş metali içeren katalizörlerin, H₂, O₂, N₂ gibi ya da C-H, C-N, C-O, C-Cl bağı içeren organik molekülleri kolayca aktifleştirilmesi sebebiyle endüstriyel anlamda kullanışlı olduğu görülmüştür [24]. İyi bir katalizör yüksek seçicilik, yüksek aktivite ve uzun süre kararlılık göstermelidir [24, 26]. Seçicilik, reaktantların doğru reaksiyon yolunu izleyerek, istenilen ürünü vermesi açısından çok önemlidir [26]. Aktivite ise reaksiyonun gerçekleşme hızı ile ilgilidir ve endüstriyel anlamda aktivite

birim zaman ve reaktörün birim hacmi başına üretilen ürün olarak ifade edilebilir [24]. Kararlılık (stabilite) ise katalizörün aynı performansta, kirlenmeden ve bozulmadan ne kadar süre kullanılabilmesi ile ilgilidir [24].

Katalitik reaksiyonların karmaşık oluşu, yüksek aktivite, yüksek seçicilik ve yüksek kararlılık açısından, tek bir bileşenin performansının yeterli olmaması sonucunda birden fazla bileşenin katalizörün yapısına katılmasıyla “Kompozit Katalizörler” ortaya çıkmıştır [27]. Bileşenlerin katalizörün yapısına katılması için birçok kombinasyon vardır. Bunlardan bazıları; basit fiziksel karışım yöntemi, kristalizasyon, sol-jel ya da birlikte çöktürmeyi takip eden kalsinasyonlarla in-situ kombinasyonlardır [27]. Son zamanlarda kompozit katalizörlerin kullanım alanı petrol endüstrisinin yerine geçebilecek olan biyokütle endüstrisine kadar genişlemiştir [28]. Nanoteknolojiden önce de kullanılan metal oksit kompozit katalizörleri nanoteknolojinin gelişmesi ile birlikte daha düzenli yapılarda elde edilmektedirler [28].

Organik kimyasal dönüşümlerde kullanılan heterojen katalizörlerin aktifliğini veya seçimliliğini artırmak için geçiş metalleri, ana-elementler veya lantanitler ortama “promoter” (aktifleyici) olarak eklenir [29]. Bu şekilde hazırlanan “Çok-Bileşenli Heterojen Katalizör Sistemleri”nin, özellikle Pt- ve Pd-bazlı sistemlerin, primer alkollerin aerobik esterleşmesinde çok etkin oldukları bulunmuştur [30].

Bu tez çalışmasında kullanılacak olan ve aşağıda tanıtılan demir borat-seryum oksit karışımları da “Çok-Bileşenli Heterojen Katalizörler” sınıfında yer almaktadırlar.

2.1.2.1. Demir Borat Katalizörleri

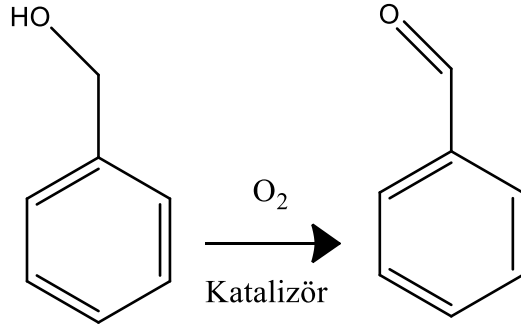
Demir, doğada en fazla bulunan geçiş metalidir [3]. Doğada az bulunan bor minerallerinin [4] ise büyük bir kısmı ülkemizde bulunmaktadır [5]. Demir, farklı değerlikteki diğer iyonlarla bir araya geldiğinde, elektron sıçramaları ile katalizörde gerekli olan redoks merkezlerini sağlamaktadır [31]. Çözünebilen demir birikintisi oluşturması ve çökelti oluşumu sebebiyle, homojen Fe^{2+}/Fe^{3+} katalizörlerinin yerini heterojen ve nanoboyutta demir/demir oksit katalizörleri almıştır [32]. Fe_2O_3 ve B_2O_3 ile oluşturulan sistemlerde demir boratlar, başlıca **ortoborat ($FeBO_3$)** ya da yüksek sıcaklıklarda kararlı olan **norberjit (Fe_3BO_6)** yapılarında bulunurlar [33]. Demir boratlar, manyetik, iletkenlik, optik, yapısal ve düşük toksisite özellikleri sayesinde lityum iyon pillerinde elektrot olarak, gaz sensörlerinde, ilaç taşımında, biyolojik sondalarda ve ayrıca ekonomik olarak kolay bulunabilir oluşları ile sodyum iyon pillerinde de kullanılmaktadırlar [6]. Sadece Fe^{3+} ($3d^5$) iyonları içeren demir oksoborat, Fe_3BO_6 [$Fe^{III}_3O_3(BO_3)$], katalizör olarak renk pigmentlerinde, barkodlarda, ilaç ve biyolojik gereçlerde kullanım bulmaktadır [34]. Metal boratlar genel olarak çözünürlükleri, biyo-uyumlulukları ve çeşitli uygulamalara göre ayarlanabilir özellikleri sebebiyle ilgi çekmektedirler [35] ancak, demir boratların endüstriyel boyutta katalizör olarak kullanıldıklarına dair herhangi bir literatür bulgusuna rastlanmamıştır.

2.1.2.2. Seryum Oksit Katalizörü

Bilindiği üzere seryum lantanitler serisinde yer alan bir nadir toprak elementidir. Seryum +3/+4 oksidasyon basamağı döngüsüne sahiptir [32]. Seryum, lantanitler arasında dünyada en çok bulunan nadir toprak elementidir [7]. Son yıllarda, seryum oksit ve seryum oksit içeren malzemeler katalizör olarak araştırılmaktadırlar [8]. Seryum, manyetik malzemeler, fosforlar, alaşımlar ve katalizör olarak bir çok uygulamada kullanılmaktadır [7]. Seryum dioksit katalizör ve katalizör destekleyicisi olarak kullanılır, egzoz gazlarının toksik etkisini azaltmada kullanılan katalizörlerde anahtar rol oynar. Ayrıca katalitik parçalama esnasında SO_x uzaklaştırılması, bazı oksidasyon reaksiyonları, ilaç taşıyıcısı ve kök hücre destekleyicisi olarak da kullanılmaktadır [7, 8]. Seryum oksit, benzil alkolün benzaldehite yüksek seçimli yükseltgenmesinde kullanılmış, altın ve paladyum nano-parçacıklarının seryum oksit desteği üzerine tutturulmasıyla elde edilen katalizörler sayesinde çok etkili sonuçlar alınmıştır [12]. Otomotiv endüstrisi için çok önemli olan üç yollu katalizörlerde seryum kullanımı, metal-seryum etkileşimi ve Ce^{3+}/Ce^{4+} dönüşümüne dayanmaktadır [8]. CeO_2 nano kristalleri yapısal farklılıklarına göre katalitik aktivitelerde değişiklik gösterir, örneğin nanoçubuk veya nanoküp şeklindeki CeO_2 nano kristallerinin diğer şekillere göre daha fazla oksijen depolama ve daha fazla katalitik aktivite gösterdiği gözlemlenmiştir [36, 37]. Öte yandan CeO_2 termal olarak kararlı değildir, sıcaklıkla değişen yüzey alanı redoks özelliğinin değişmesine ve aynı zamanda oksijen tutma kapasitesinin de değişmesine yol açmaktadır [38]. Bu sebeple CeO_2 genellikle Co, Ni, Pt, Fe_2O_3 , Rh, TiO_2 , Au gibi malzemeler ile desteklenerek, katalitik aktivitesi ve kararlılığı artırılarak daha iyi bir katalizör haline getirilmektedir [36, 38-43]. CeO_2 destek maddesinin dağılmasını engeller, eklendiğinde termal stabiliteyi artırır, soy metal indirgenmesi ve yükseltgenmesini kolaylaştırır, intermetalik M-Ce bağları oluşturur [8]. Ancak birçok malzeme ile desteklenen ya da destekleyici olarak kullanılan seryum oksitin demir borat ile kombinasyonu hakkında herhangi bir literatür bulgusuna rastlanmamıştır.

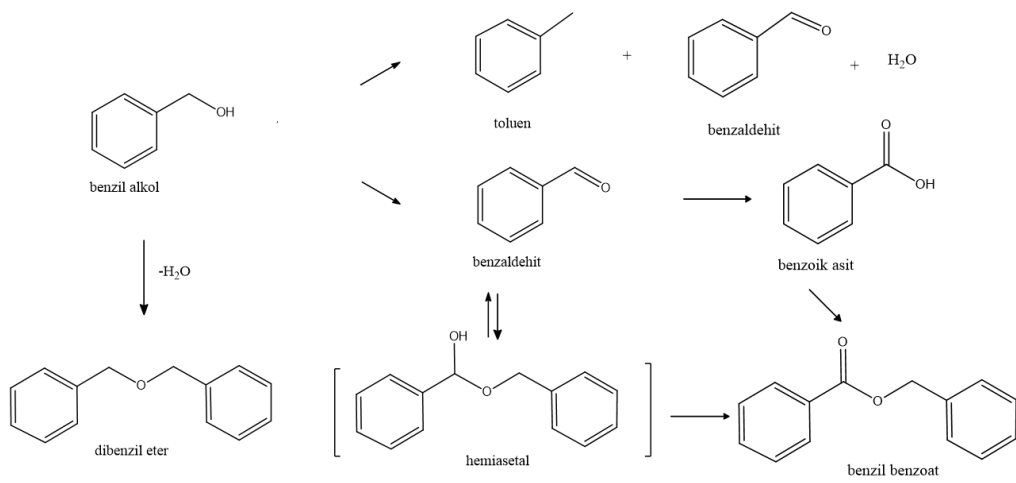
2.2. Benzil Alkolün Katalitik Yükseltgenmesi

Benzil alkolün benzaldehite yükseltgenmesi (Şekil 2.2) bir endüstriyel katalitik tepkimedir. Bu tepkime endüstriyel atıklardan benzil alkolün uzaklaştırılması ve eczacılık, parfümeri gibi endüstrilerde hammadde olan benzaldehitin elde edilmesi açısından önemlidir [9-11].



Şekil 2.2. Benzil Alkolün benzaldehite yükseltgenmesi

Benzil alkolün yükseltgenme tepkimesindeki ilk ürün benzaldehittir, fakat daha ileri adımlarda benzoik asit ve yan ürünler elde edilir. Bu nedenle bu tepkimenin seçimli olarak benzaldehiti oluşturması, sıvı fazda yürümesi, atmosferik oksijenle ucuz ve çevre dostu katalizörlerle yürümesi hem ekonomik hem de çevresel anlamda önemlidir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Benzil alkolün yükseltgenmesi tepkimesinden beklenen ürünler [9, 44].

Geleneksel olarak benzil alkolün benzaldehite yükseltgenmesi reaksiyonu, Au, Ag, Pd [45-47] gibi birçok oksidasyon ajanları ile yapılmaktadır. Ancak bu kıymetli metallerin bu reaksiyonda kullanılması hem ekonomik açıdan hem de ağır-metal kirliliğine sebebiyet vermesi sebebiyle çevre açısından sağlıklı değildir [48]. Bu nedenle çevre dostu, ucuz ve aktif katalizörlerin geliştirilmesi önemlidir. Demir bazlı bazı katalizörlerin [48-51], ve aynı zamanda seryum dioksitin [12] benzil alkolün yükseltgenme tepkimesinde kullanıldıkları bilinmektedir. Demir boratların ise bu yükseltgenme tepkimesinde katalizör olarak kullanılmasına dair bir literatür bilgisi bulunmamaktadır.

2.3. Tez Çalışmasının Amacı ve Deneysel Planlama

Bu tez çalışmasının amacı, hem bir geçiş elementi (Fe) hem de bir nadir toprak elementi (Ce) içeren yeni ve etkin bir katalizör sistemi hazırlamaktır. Bu amaçla sentezlenecek olan norberjit-tipi demir borat bileşiği ile seryum oksit, bilyalı değirmende farklı oranlarda karıştırılarak CeO₂ ile aktiflenmiş Fe₃BO₆ katalizör sistemlerinin mekanokimyasal sentezi gerçekleştirilecek ve bu katalizörlerin benzil alkolün atmosferik yükseltgenmesinde kullanılabilirliği araştırılacaktır.

Sunulan tez çalışması üç temel başlık içerisinde incelenecektir. Bu başlıklar;

- 1) α -Fe₂O₃ (Hematit), γ -Fe₂O₃ (Maghemit) ve Fe₂(SO₄)₃ ile borik asit kullanılarak demir oksoborat sentezi,
- 2) Mekanokimyasal yöntem kullanılarak Fe₃BO₆ – CeO₂ katalizörünün hazırlanması, ve
- 3) Fe₃BO₆ – CeO₂ katalizörünün benzil alkolün yükseltgenmesinde uygulanması şeklinde olacaktır.

2.3.1. α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃ ve Fe₂(SO₄)₃ ile Borik Asit Kullanılarak Fe₃BO₆ Sentezi

Çalışmanın ilk adımında, yüksek sıcaklık katı hal yöntemi ile Fe₃BO₆ sentezinde üç farklı demir kaynağı; α -Fe₂O₃ (hematit), γ -Fe₂O₃ (maghemit), Fe₂(SO₄)₃ ile borik asit kullanılacak, elde edilen ürünler XRD, SEM, BET, FT-IR teknikleriyle karakterize edilecek ve en uygun Fe₃BO₆ ürünü ile bir sonraki aşama olan demir oksoborat – seryum oksit katalizörünün hazırlanmasına geçilecektir.

Geleneksel proseslere bakıldığında, demir borat bileşikleri yüksek sıcaklık katı hal yöntemi ile sentezlenmektedirler. Bugüne kadar demir oksoborat sentezi için farklı yöntemler uygulanmıştır. Örneğin Shi ve arkadaşları [52] reolojik faz reaksiyon metodunu kullanırken, Fe₂(SO₄)₃'ün demir kaynağı olarak kullanıldığı bir başka çalışma yüksek sıcaklık katı hal yöntemiyle yapılmıştır [52]. Çözeltide yanma yöntemiyle de Fe₃BO₆ sentezlenmiştir [6, 52, 53].

2.3.2. Fe₃BO₆ – xCeO₂ Katalizörünün Hazırlanmasında Mekanokimyasal Yöntemin Kullanılması

Bu tez çalışmasının ikinci kısmında, yüksek sıcaklık katı hal yöntemi ile sentezlenecek olan Fe₃BO₆ ile ticari CeO₂'in belirli oranlarda bilyalı değirmende öğütülmesi ile nano boyutta toz karışımlar elde edilecektir. Heterojen katalizörlerin mekanokimyasal yöntemle hazırlanması son yıllarda sıkça uygulanmaktadır [54]. Mekanokimyasal reaksiyonla elde edilen katalizörlerde, daha yüksek yüzey alanı, yeni yüzeyler, kristal yapıda defolar, serbest radikaller oluşumu sebebiyle daha fazla katalitik aktif bölge oluşmakta ve diğer yöntemlerle hazırlanan katalizörlere göre daha yüksek aktivite gözlenmektedir [55]. Örneğin, mekanokimyasal olarak hazırlanan Au-Pd/TiO₂ ve Pd/TiO₂ katalizörleri, çöktürme yöntemi ile elde edilen benzer katalizörlere göre daha yüksek aktivite göstermiştir [54]. Mekanokimyasal reaksiyonlar, daha az zaman tüketmesi, daha düşük sıcaklıklarda yapılabilirdiği için daha az enerji tüketmesi, seçiciliği artırmasıyla yan ürün oluşumunun engellenmesi, elde edilen ürün miktarının fazla olması, herhangi bir çözücü kullanılmaması ya da çok az bir miktar kullanılması sebebiyle diğer reaksiyon çeşitlerine göre daha avantajlıdır [56]. Çalışmanın bu kısmında Fe₃BO₆ ve CeO₂ karışımlarının hazırlanmasında Retsch marka MM200 model değirmen, 10 mL'lik

tungsten karbür hazne, 3 mm çaplı tungsten karbür bilyalar kullanılarak, herhangi bir çözücü kullanılmadan 12 saat öğütme uygulanacaktır.

2.3.3. Fe₃BO₆ – xCeO₂ Katalizörünün Benzil Alkolün Katalitik Yükseltgenmesi Tepkimesinde Kullanılması

Son olarak, çalışmanın ikinci kısmında hazırlanan Fe₃BO₆ ve CeO₂ karışımları arasından seçilen en iyi yüzey alanı, kristalinite ve yapısal özellikler gösteren sistem ile benzil alkolün katalitik yükseltgenme tepkimesi incelenecektir. Bu işlem, cam balon içerisinde, geri soğutucu altında gerçekleştirilecektir. Katalitik çalışma saf Fe₃BO₆ ve saf CeO₂ ile tekrar edilecek ve elde edilecek sonuçlar karşılaştırılacaktır. Demir borat-seryum oksit katalizörünün bu tepkime için daha önce kullanılmamış olmasına karşın, seryum oksit daha önce tek başına bu yükseltgenme tepkimesinde destek malzeme olarak kullanılmıştır [12]. Bu tepkimenin katalizör yokluğunda çok zor ve düşük verimde gerçekleştiği, saf seryum oksit ile de düşük verimde yürüdüğü gözlemlenmiş ancak paladyum katalizörü ile beraber CeO₂ destek malzemesi olarak kullanıldığında verimin arttığı görülmüştür.

Çalışmanın bu son aşamasında, Fe₃BO₆ - CeO₂ katalizör karışımının benzil alkolün benzaldehite yükseltgenme reaksiyonundaki etkinliğinin incelenmesi ve tekli CeO₂ ve Fe₃BO₆ katalizörleri ile karşılaştırılması hedeflenmiştir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Kimyasallar

H₃BO₃ (Sigma Aldrich), CeO₂ (Merck), Nano γ -Fe₂O₃ (magnetic, Alfa Aesar, Nanopowder 20-40 nm), α -Fe₂O₃ (%98 metals basis, APS powder, 30-50 nm), Fe₂(SO₄)₃.xH₂O (Sigma), Teknik Aseton (Birpa), H₂O₂ 30% (Merck), Benzil Alkol (Merck), Etanol (Merck).

3.2. Fe₃BO₆ Sentezi

3.2.1. Fe₂(SO₄)₃ Kullanılarak Fe₃BO₆ Sentezi

Fe₃BO₆ nano-malzemesi, katı hal yöntemi ile literatürde verildiği gibi Fe₂(SO₄)₃ kullanılarak sentezlendi [53].

Bu sentez için 0.01 mol Fe₂(SO₄)₃ ve 0.03 mol H₃BO₃ havanda tamamen homojen olana kadar yaklaşık yarım saat öğütüldü. Daha sonra bu karışım Protherm Furnace marka PTF 12/50/450 model tüp fırında 900 °C' de 9 saat boyunca sıcaklık dakikada 5 °C artacak şekilde yakıldı.

Elde edilen ürün, ortamda bulunabilecek bor oksiti uzaklaştırmak için sıcak su ile yıkandı ve 100 °C de kurutuldu. **Ürün kodu: FSB**

3.2.2. γ -Fe₂O₃ Kullanılarak Fe₃BO₆ Sentezi

Fe₃BO₆ nanomalzemesi, literatürde verilen yöntemle göre [57] ancak α -Fe₂O₃ “hematit” yerine γ -Fe₂O₃ “maghemit” kullanılarak katı hal yöntemi ile sentezlendi.

0.005 mol γ -Fe₂O₃ ve 0.05 mol H₃BO₃ havanda tamamen homojen olana kadar yaklaşık yarım saat öğütüldü. Daha sonra bu karışım tüp fırında 600 °C’ de 2 gün boyunca sıcaklık dakikada 5 °C artacak şekilde yakıldı.

Elde edilen ürün, ortamda bulunabilecek bor oksiti uzaklaştırmak için sıcak su ile yıkandı ve 100 °C de kurutuldu. **Ürün kodu: FMB**

3.2.3. α -Fe₂O₃ Kullanılarak Fe₃BO₆ Sentezi

Fe₃BO₆ nanomalzemesi katı hal yöntemi ile α -Fe₂O₃ “hematit” kullanılarak [57] anlatıldığı gibi sentezlendi.

0.005 mol α -Fe₂O₃ ve 0.05 mol H₃BO₃ havanda tamamen homojen olana kadar yaklaşık yarım saat öğütüldü. Daha sonra bu karışım tüp fırında 600 °C’ de 2 gün boyunca sıcaklık dakikada 5 °C artacak şekilde yakıldı.

Elde edilen ürün, ortamda bulunabilecek bor oksiti uzaklaştırmak için sıcak su ile yıkandı ve 100 °C de kurutuldu. **Ürün kodu: FHB**

3.3. Fe₃BO₆ – xCeO₂ İkili Katalizör Sistemlerinin Hazırlanması

Fe₃BO₆ ve CeO₂ karışımlarının hazırlanmasında Retsch marka MM200 model değirmen, 10 mL'lik tungsten karbür hazne, 3 mm çaplı tungsten karbür bilyalar kullanılarak, herhangi bir çözücü kullanılmadan 25 Hz titreşim frekansında 12 saat öğütme yapıldı.

Bilyalı değirmende öğütme yoluyla Fe₂(SO₄)₃ kullanılarak hazırlanan Fe₃BO₆ içine molce %1, 5, 10, 20 CeO₂ katkılanmış sistemler hazırlandı. Her sistem için toplam ağırlığın 40 katı olacak ağırlıkta bilyalar kullanıldı.

- %1: 0.5 g Fe₃BO₆ ile 0.0032g CeO₂ hazneye konularak, öğütüldü. Ürün Kodu: FSBC-1
- %5: 0.5 g Fe₃BO₆ ile 0.0160g CeO₂ hazneye konularak, öğütüldü. Ürün Kodu: FSBC-5
- %10: 0.5 g Fe₃BO₆ ile 0.0310g CeO₂ hazneye konularak, öğütüldü. Ürün Kodu: FSBC-10
- %20: 0.5 g Fe₃BO₆ ile 0.0628g CeO₂ hazneye konularak, öğütüldü Ürün Kodu: FSBC-20

3.4. Benzil Alkolün Yükseltgenmesi

3.4.1 Benzil Alkolün Yükseltgenme Tepkimesi için Optimum Deney Koşullarının Belirlenmesi

Bu aşamada katalitik çalışma şartlarını belirlemek için molce %5 CeO₂ içeren ürün ile çalışıldı. Bu yükseltgenme tepkimesinde aktif bir oksidatif ajan olarak yüksek oksijen içeriğinden dolayı hidrojen peroksit kullanıldı [58]. İlk olarak çözücü belirleme amacıyla farklı çözücüler içinde ve çözücsüz ortamda, 3 mL benzil alkol, 11.8 mL hidrojen peroksit ve 100 mg katalizör kullanılarak 4 saat deney yapıldı. Deney sıcaklığı olarak çözücülerin kaynama noktasına yakın değerler seçildi. Hidrojen peroksit sürdürülebilirlik ve yüksek oksijen içeriğinden aktif bir oksidatif ajan olarak kullanılmaktadır [58]. Yüksek oksijen içerdiğinden bu yükseltgenme tepkimesinde hidrojen peroksit kullanılmıştır. Sonraki adımda çözücsüz ortamda peroksit oranı değiştirilerek artan peroksit miktarı ile elde edilen ürün arasındaki ilişki incelendi. Artan peroksit miktarı ile elde edilen ürünün dönüşümünün arttığı fakat seçiciliğin azaldığı gözlemlendi. Bu aşamada 1:4 (benzil alkol:peroksit) oranlarının seçicilik ve ürün eldesi açısından daha iyi olduğu görüldü.

Sıcaklığın belirlenmesi için, 80 °C, 90 °C, 100 °C ve 110 °C sıcaklıklarda 4 saat süreyle 1:4 benzil alkol:peroksit oranında, çözücüsüz ortamda denemeler yapıldı. Sıcaklık 90 °C'nin üzerine çıktığında seçiciliğin azaldığı görüldü ve deney sıcaklığı olarak 90 °C olarak belirlendi. Süre ve miktar taraması için 50 mg, 100 mg ve 200 mg katalizörler çözücüsüz ortamda ve 1:4 benzil alkol:peroksit oranında 2 saat, 4 saat, 8 saat, 12 saat ve 24 saat süreyle denendi. Sonuçlar karşılaştırıldığında hem dönüşüm hem de seçicilik anlamında en iyi sonucun 100 mg katalizör varlığında 4 saat sürede gerçekleştirildiği gözlemlendi.

3.4.2. Farklı Oranlarda Katkılama ile Hazırlanmış Katalizörlerin Belirlenen Optimum Koşullarda Benzil Alkolün Yükseltgenme Tepkimesinde Kullanılması

Tüm sonuçlar karşılaştırıldığında benzil alkolün yükseltgenme tepkimesi için önceki adımlarda belirlenen optimum değerler kullanılarak %1, 5, 10, 20 oranlarında CeO₂ ile katkılanmış Fe₃BO₆ katalizörleri kullanılarak deneyler yapıldı. Benzil alkolün yükseltgenme tepkimesi aynı zamanda saf CeO₂ ile ve Fe₃BO₆ ile yürütülerek karşılaştırma yapıldı.

3.4.3. Fe₃BO₆ – xCeO₂ Katalizörleri ile Hava Ortamında ve Peroksit Kullanılmadan Benzil Alkolün Yükseltgenme Tepkimesinin İncelenmesi

Önceki adımlarda en iyi sonuçları veren katalizör örnekleri ile peroksit kullanılmadan, kuru hava atmosferinde yükseltgenme tepkimesi denendi.

3.4.4. Katalizörlerin Tekrar Kullanılabilirliğinin İncelenmesi

En iyi sonuçları veren katalizör örnekleri ile tekrar kullanılabilirliğin test edilmesi amacıyla bu örnekler katalitik çalışmada kullanıldıktan sonra ortamdaki aseton ile yıkanıp santrifüj edilerek ayrıldı ve 3 defa daha tekrar kullanılarak etkinlikleri incelendi.

3.5. KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI

3.5.1. FT-IR Analizleri

FT-IR analizleri Perkin-Elmer SpectrumOne cihazında KBr pelet tekniği ile 400-4000 cm^{-1} aralığında yapıldı.

3.5.2. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizleri

XRD analizleri PanAnalytical Empryan Powder Diffractometer cihazında Cu $K\alpha$ ışın kaynağı ($\lambda=1.54\text{\AA}$) 5° - 70° (2θ) arası $2^\circ/\text{dk}$ hızında yapıldı.

3.5.3. Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji Dispersif X-Ray Spektroskopisi Analizleri

Analizler Philips FEI Model: Quanta 400F kullanılarak yapıldı.

3.5.4. Yüzey Alanı ve Mikrogözenek Boyutu Analizörü (BET) Analizleri

BET analizleri Micromeritics Marka Tristar II plus cihazı ile yapıldı.

3.5.5. Gaz Kromatografisi / Kütle spektrometresi (GC/MS) Analizleri

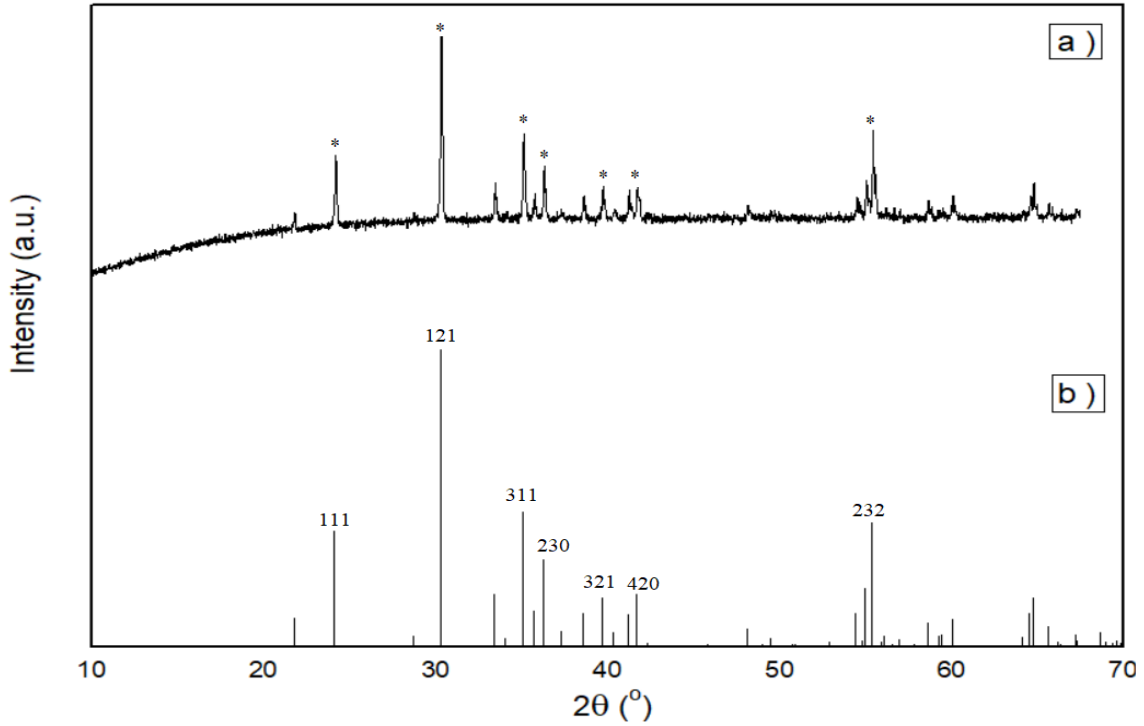
GC/MS analizleri Thermo DSQ II GM-MS cihazında TR5MS kolon (60m x 0.32mm) kullanılarak yapılmıştır.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Fe₃BO₆ Sentezi

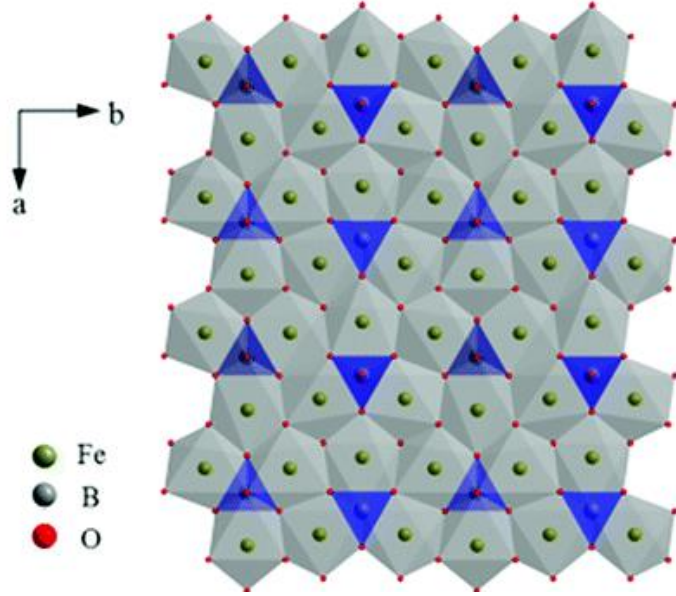
4.1.1. Fe₂(SO₄)₃ Kullanılarak Fe₃BO₆ Sentezi

Ürün başlık 3.1.1 de anlatıldığı gibi hazırlandı. Şekil 4.1.a bu ürüne ait toz X ışınları kırınımını göstermektedir. Gözlenen yansımalar Fe₃BO₆ formülündeki bileşik için JCPDS 70-0880 kartında verilen değerler ($2\theta = 21.76$ (101), 24.15 (111), 30.28 (121), 33.41 (301), 35.07 (311), 35.71 (400), 36.27 (230), 38.56 (131), 39.69 (321), 41.20 (401), 41.69 (420), 48.10 (141), 49.48 (222), 54.45 (521), 54.77 (600), 54.97 (341), 55.37 (232), 58.59 (151), 60.01 (531), 64.52 (630), 64.72 (351), 65.61 (060)) ile örtüşmektedir. Ürüne ait XRD deseninde başlangıç maddelerine ait veya herhangi bir safsızlık fazı görülmemiştir.



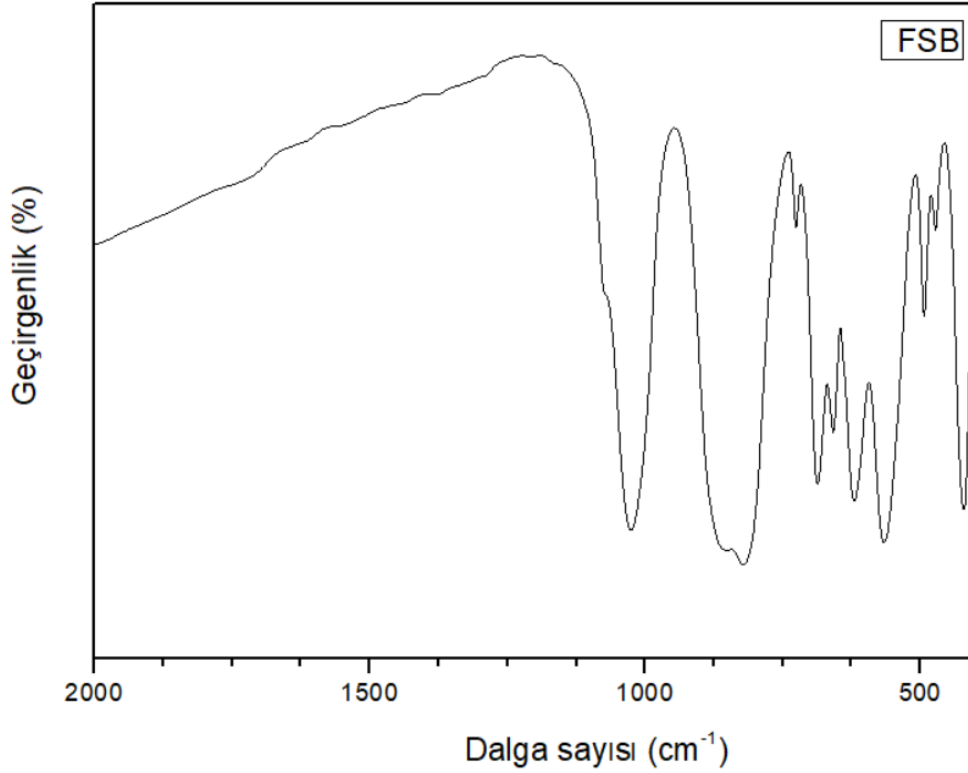
Şekil 4.1. a) Fe₂(SO₄)₃ ile elde edilen Fe₃BO₆ ürününün toz X-ışını kırınım deseni, b) JCPDS 70-0880 referans kodlu Fe₃BO₆ toz X-ışını kırınım deseni

Şekil 4.2’de gösterildiği gibi, Fe_3BO_6 ’nın kristal yapısında oksijen atomları ile koordine olmuş oktahedral Fe^{3+} iyonları ve tetrahedral borat grupları bulunmaktadır [59].



Şekil 4.2. Fe_3BO_6 ’nın ürününün 001 doğrultusundaki polihedral yapısı [59]

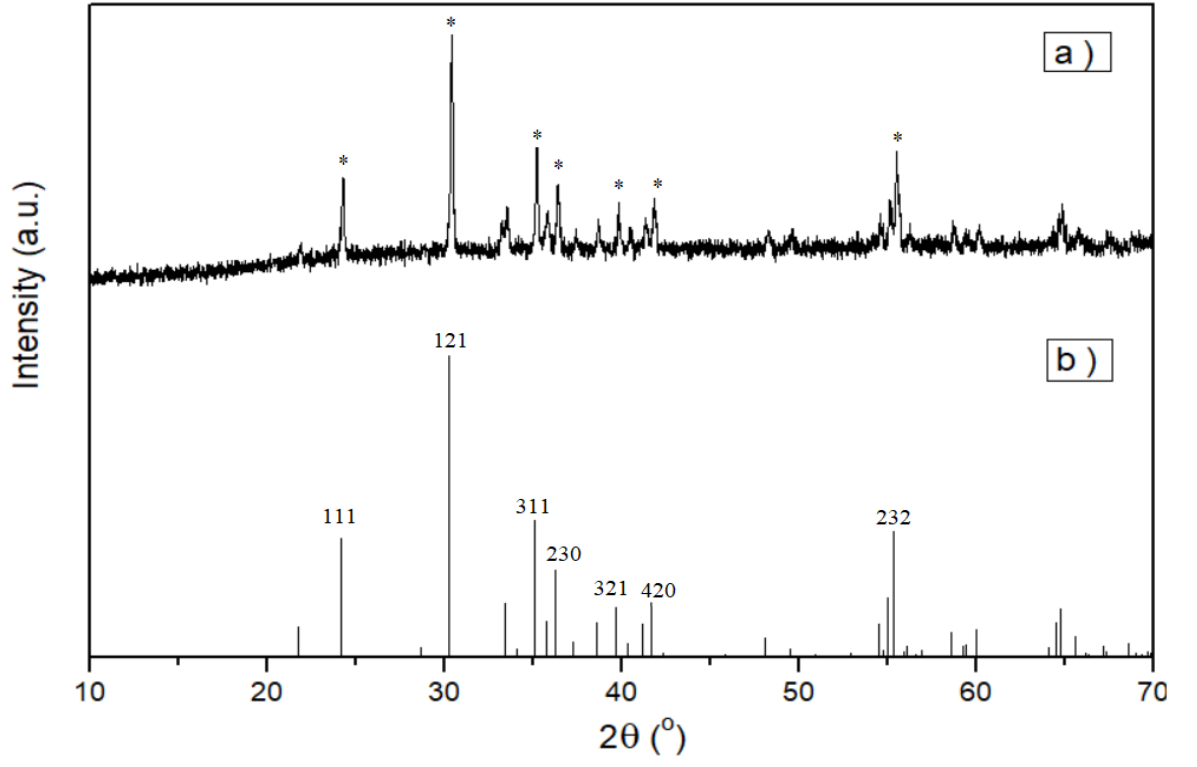
Şekil 4.3’te verilen FT-IR spektrumu, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ile elde edilen demir borat ürününün, Fe_3BO_6 olduğunu desteklemektedir. Bu spektrumda 1020 cm^{-1} civarında görülen kuvvetli bant tetrahedral borat gruplarına ait asimetric B-O gerilme titreşimlerini (ν_{as}), $850\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ civarında görülen kuvvetli bant tetrahedral borat gruplarına ait simetric B-O gerilme titreşimlerini (ν_{s}), $750\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ ’deki pikler O-B gruplarına ait deformasyon bantlarını (δ) karakterize etmektedir [60]. Şekil 4.2. dikkatle incelendiğinde yapıdaki FeO_6 birimlerindeki oksijen atomlarının özdeş olmadığı görülür. BO_4 tetrahedronlarının tepesindeki (apex) oksijen ile üç tane FeO_6 birimini oksijen atomları üzerinden bağlayan BO_3 grubundaki O-B bağlarının farklılığı nedeniyle ν_{as} , ν_{s} ve δ bantlarında yarılmalar ortaya çıkmaktadır. 550 cm^{-1} ve altındaki bantlar oktahedral Fe-O titreşimlerine aittir [61].



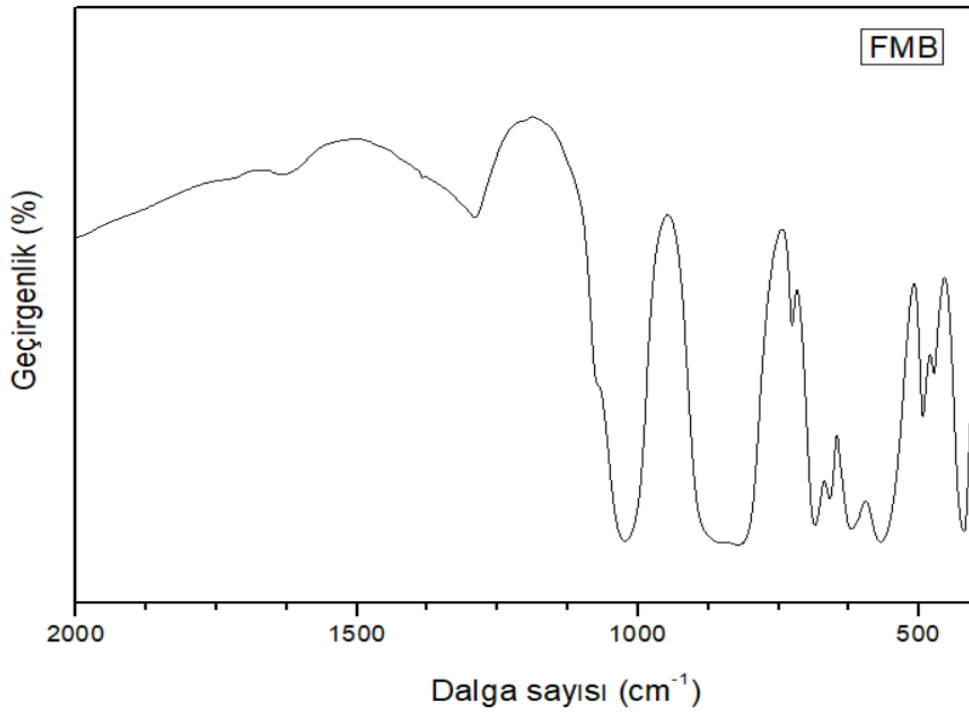
Şekil 4.3. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ile elde edilen Fe_3BO_6 ürününün FT-IR spektrumu.

4.1.2. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Kullanılarak Fe_3BO_6 Sentezi

Ürün başlık 3.1.2.'de anlatıldığı gibi hazırlandı. Şekil 4.4.a, bu ürüne ait toz X ışınları kırınımını göstermektedir. Bu örnek içinde gözlenen yansımalar Fe_3BO_6 formülündeki bileşik için JCPDS 70-0880 kartında verilen değerler ($2\theta = 21.76$ (101), 24.15 (111), 30.28 (121), 33.41 (301), 35.07 (311), 35.71 (400), 36.27 (230), 38.56 (131), 39.69 (321), 41.20 (401), 41.69 (420), 48.10 (141), 49.48 (222), 54.45 (521), 54.77 (600), 54.97 (341), 55.37 (232), 58.59 (151), 60.01 (531), 64.52 (630), 64.72 (351), 65.61 (060)) ile örtüşmektedir. Ürüne ait XRD deseninde herhangi bir safsızlık fazı görülmemiştir. Ancak, Şekil 4.5'te gösterilen FT-IR spektrumunun 1050-450 cm^{-1} bölgesi FSB örneği için Şekil 4.3'te verilen spektrum ile aynı olmakla beraber 1290 cm^{-1} de yeni bir bant ortaya çıkmıştır. Trigonal borat gruplarının gerilme titreşimini karakterize eden bu bant $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ile elde edilen demir borat ürününde XRD analizinde saptanamayan BO_3 fazlarının da bulunduğu işaret etmektedir.



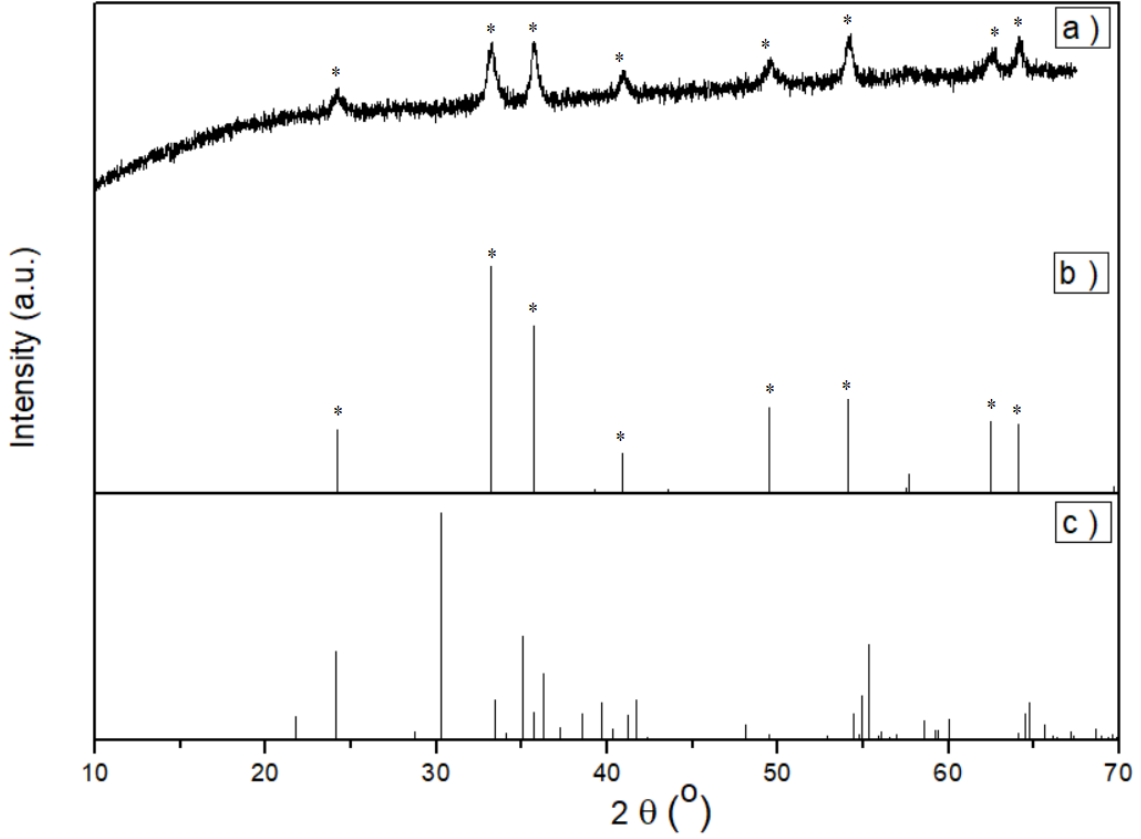
Şekil 4.4. a) γ -Fe₂O₃ ile elde edilen Fe₃BO₆ ürününün toz X-ışını kırınım deseni, b) JCPDS 70-0880 referans kodlu Fe₃BO₆ toz X-ışını kırınım deseni.



Şekil 4.5. γ -Fe₂O₃ ile elde edilen Fe₃BO₆ ürününün FT-IR spektrumu.

4.1.3. α -Fe₂O₃ Kullanılarak Fe₃BO₆ Sentezi

Ürün başlık 3.1.3.'de anlatıldığı gibi hazırlandı. Şekil 4.6.a, bu ürüne ait toz X ışınları kırınımını göstermektedir. Sentez sonrası α -Fe₂O₃'e ait fazların şiddetinin azaldığı ancak kaybolmadığı ve herhangi bir yeni fazın oluşmadığı görüldü. Bu durumda α -Fe₂O₃ kullanılarak Fe₃BO₆ sentezinin gerçekleşmediği anlaşıldı.



Şekil 4.6. a) α -Fe₂O₃ ile elde edilen Fe₃BO₆ ürününün toz X-ışını kırınım deseni, b) JCPDS 33-0664 referans kodlu α -Fe₂O₃ toz X-ışını kırınım deseni, c) JCPDS 70-0880 referans kodlu Fe₃BO₆ toz X-ışını kırınım deseni.

4.1.4 Fe₂(SO₄)₃ Kullanılarak Elde Edilen Fe₃BO₆ ile γ -Fe₂O₃ Kullanılarak Elde Edilen Fe₃BO₆ Ürünlerinin Yüzey Özelliklerinin Karşılaştırılması

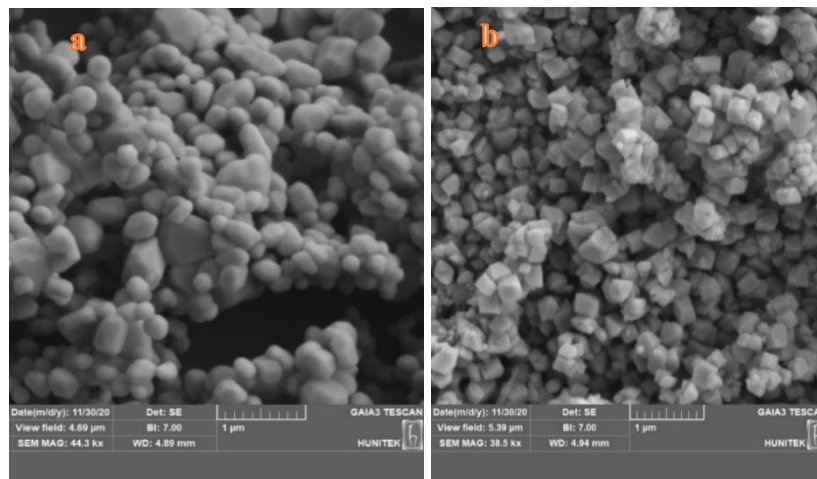
Fe₂(SO₄)₃ kullanılarak elde edilen Fe₃BO₆ örneği için FSB ve γ -Fe₂O₃ kullanılarak elde edilen Fe₃BO₆ örneği için FMB kısaltmaları kullanılacaktır.

Tablo 4.1’de, FSB ve FMB örnekleri için yüzey alanı, gözenek boyutu ve gözenek hacmi değerleri verilmiştir. FSB örneğinin yüzey alanının daha yüksek, buna karşılık gözenek boyutunun daha düşük olduğu görüldü.

Tablo 4.1 FSB ve FMB Örneklerinin BET Analizi Sonuçları

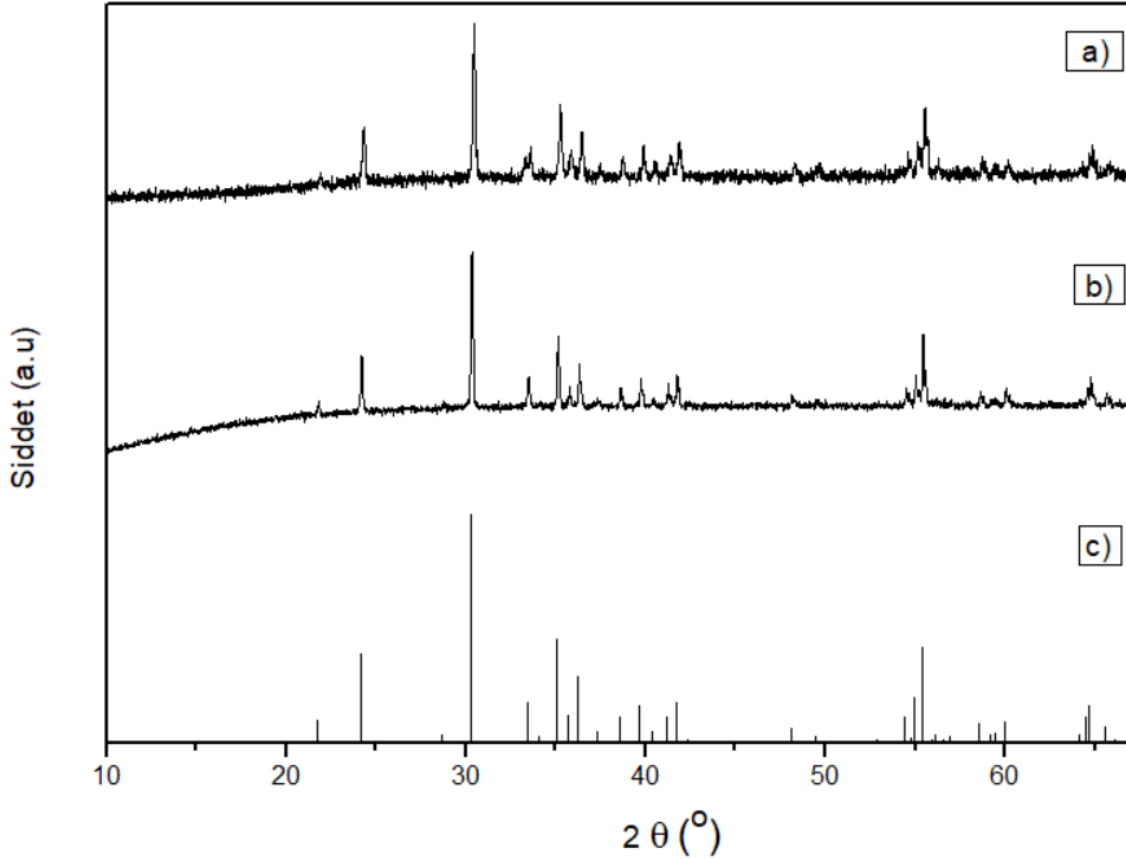
	Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Boyutu (nm)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)
FSB	3.8	8.4	0.010439
FMB	2.3	18.3	0.011733

Şekil 4.7’de sırası ile FSB ve FMB örneklerine ait SEM görüntüleri verilmiştir. FSB örneğinin, boyutları 300-500 nm arasında değişen küresel-polihedral parçacıklardan meydana geldiği, FMB örneğinin ise 200-400 nm büyüklüğündeki kübik parçacıklardan meydana geldiği görülmektedir.



Şekil 4.7. a) FSB ve b) FMB örneklerinin 1 µm ölçekte SEM görüntüsü

γ -Fe₂O₃ ve Fe₂SO₄ ile elde edilen ürünlerin XRD analizleri Fe₃BO₆ olduğunu desteklemektedir (Şekil 4.8). FSB örneğinin daha düzgün bir XRD deseni ve daha temiz bir FT-IR spektrumu vermesi, yüzey alanının daha büyük olması ve taneciklerinin küresel olması ve reaksiyonun daha kısa sürede gerçekleşmesi sebebiyle katalitik çalışmalar için daha uygun olacağı düşünüldü ve CeO₂ ile katalizör hazırlanması aşamasında FSB örneğinin kullanılmasına karar verildi.

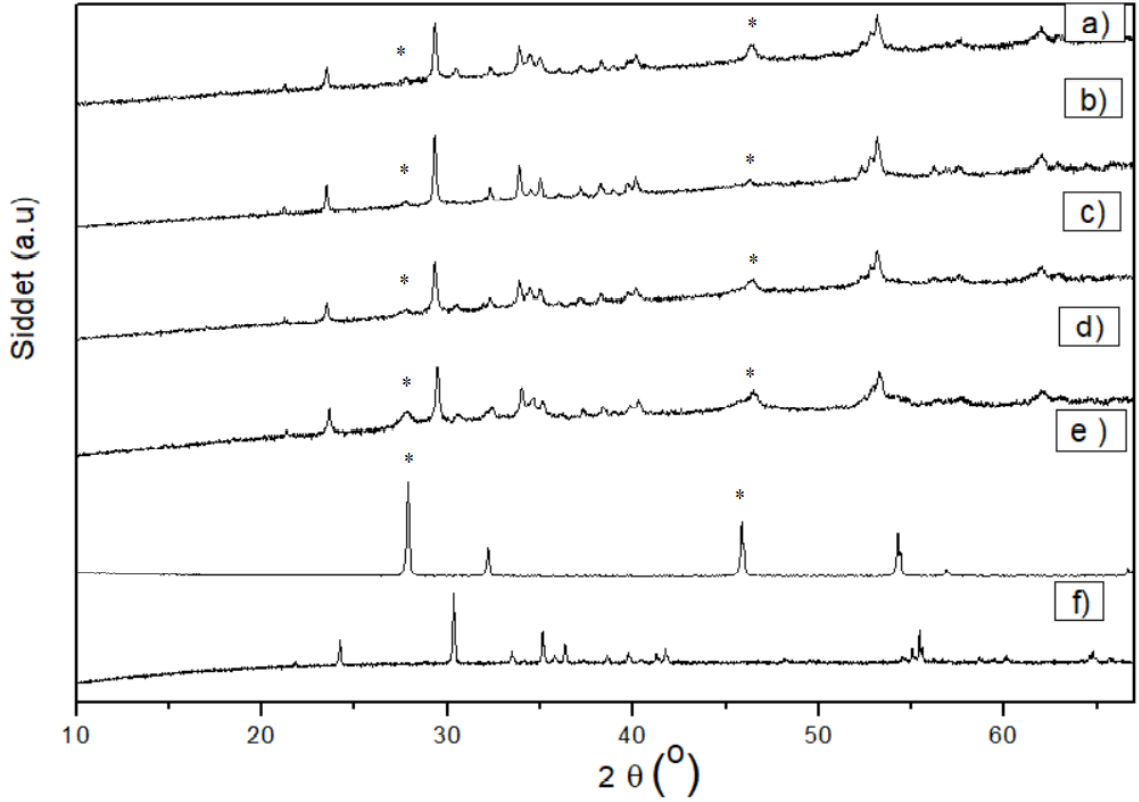


Şekil 4.8. a) γ -Fe₂O₃, b) Fe₂SO₄ ile elde edilen Fe₃BO₆ ürünlerinin toz X-ışını kırınım desenleri, c) JCPDS 70-0880 referans kodlu Fe₃BO₆ toz X-ışını kırınım deseni.

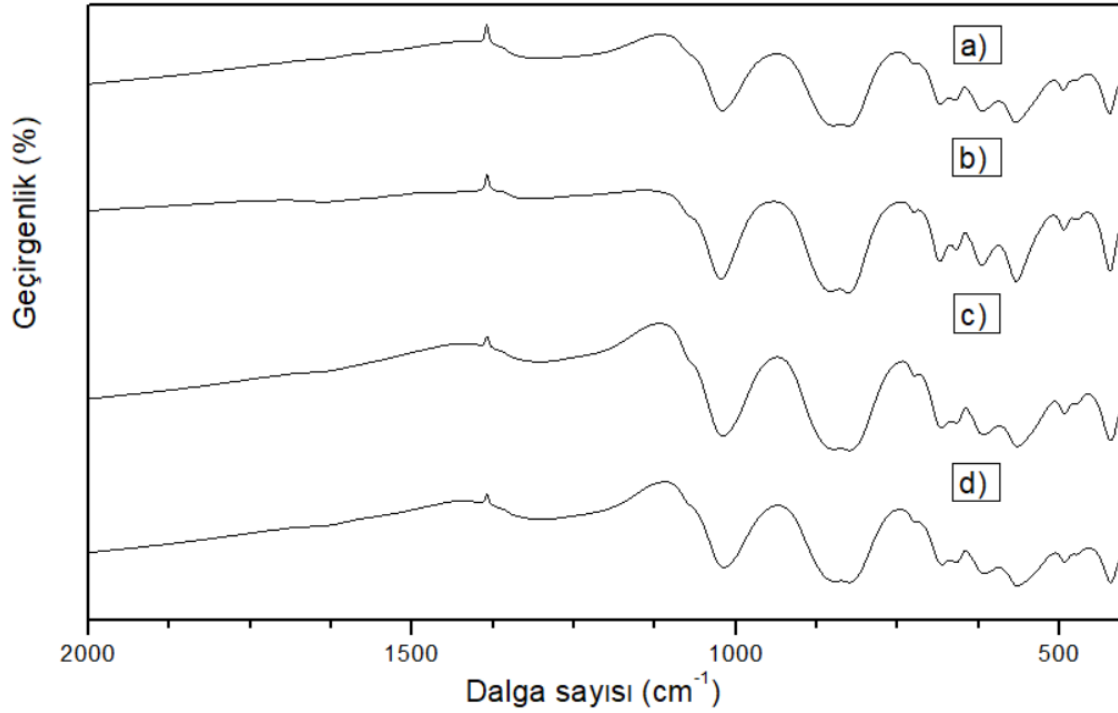
4.2. Fe₃BO₆ – xCeO₂ ikili katalizör sistemlerinin Hazırlanması

Bilyalı değirmende öğütme yoluyla FSB içine molce %1, 5, 10 ve 20 CeO₂ katkılanmış malzemeler hazırlandı. Bu örnekler için bundan sonra sırasıyla FSBC-1, FSBC-5, FSBC-10 ve FSBC-20 kısaltmaları kullanılacaktır.

Ürünler başlık 3.2. de anlatıldığı gibi hazırlandı. Mekanokimyasal yolla farklı oranlarda CeO₂ katkılanmış örnekler için toz X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.9’da verilmiştir. Genel olarak tüm örneklerde öğütmeye bağlı olarak kristalinitenin azaldığı, artan katkılama miktarı ile düşük şiddette de olsa CeO₂ ($2\theta=28.8$) fazlarının ortaya çıktığı görülmüştür. Elde edilen XRD desenlerine göre mekanokimyasal reaksiyon süresince CeO₂ ve Fe₃BO₆ örneklerinin yeni bir kristalin faz oluşturmadıkları ve iki bileşenli bir heterojen sistem elde edildiği sonucuna varıldı.



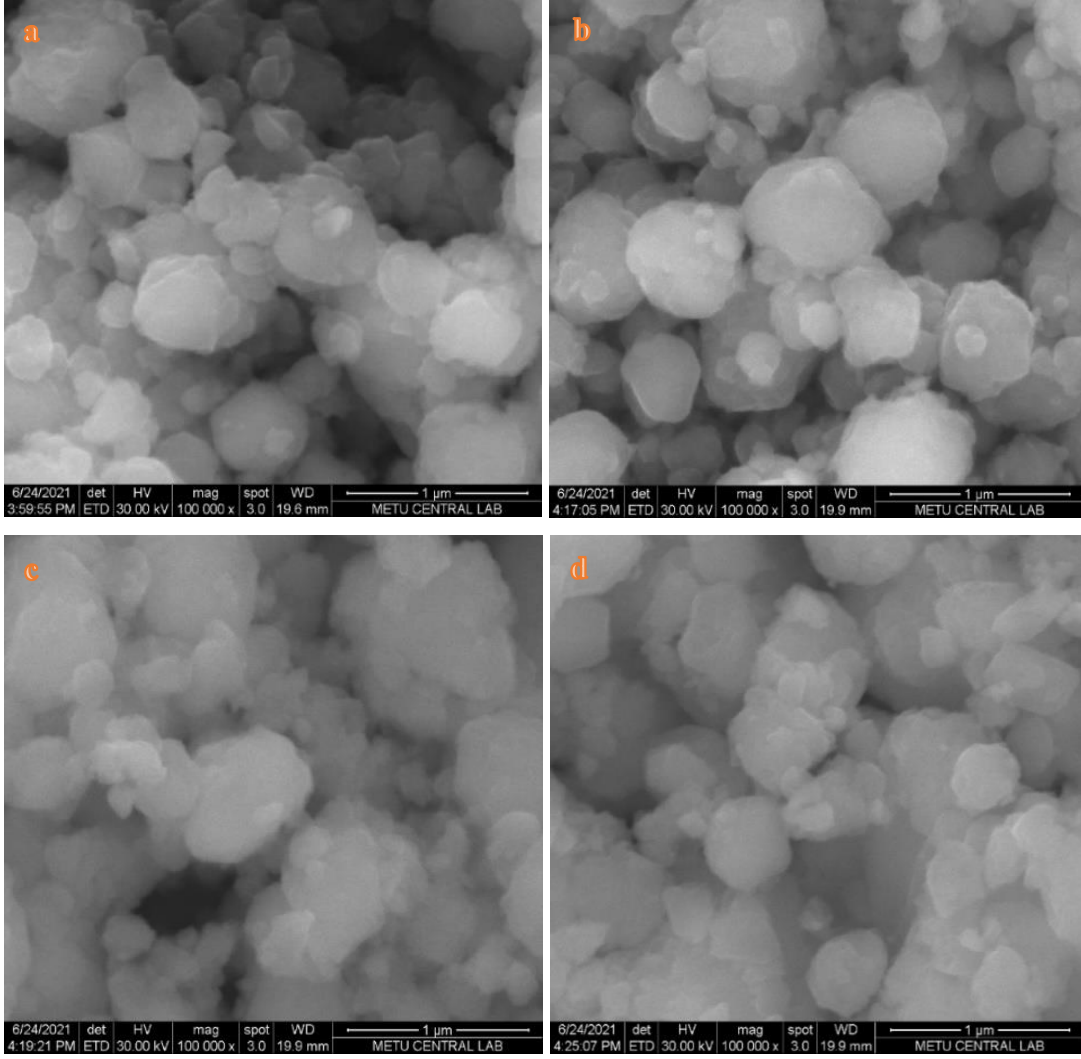
Şekil 4.9. a) FSBC-1, b) FSBC-5, c) FSBC-10, d) FSBC-20 örneklerinin toz X-ışını kırınım desenleri, e) Kullanılan ticari CeO₂ örneğinin X-ışını kırınım deseni, f) Fe₂SO₄ ile elde edilen Fe₃BO₆ ürünlerinin (FSB) toz X-ışını kırınım deseni.



Şekil 4.10. a) FSBC-1, b) FSBC-5, c) FSBC-10 ve d) FSBC-20 örneklerinin FT-IR spektrumları.

Şekil 4.10'da, FSBC-1, FSBC-5, FSBC-10 ve FSBC-20 örneklerine ait FT-IR spektrumları verilmiştir. 1020 cm^{-1} civarında görülen kuvvetli bant tetrahedral borat gruplarına ait asimetric B-O gerilme titreşimlerini (ν_{as}), $850\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ civarında görülen kuvvetli bant tetrahedral borat gruplarına ait simetric B-O gerilme titreşimlerini (ν_s), $750\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler O-B gruplarına ait deformasyon bantlarını (δ) karakterize etmektedir [60]. Ce-O bantları da yaklaşık olarak 540 cm^{-1} civarında ortaya çıktığı [62] ve Fe-O bandı ile örtüştüğü için CeO_2 katkılanmış örneklerde önemli bir spektral değişiklik gözlenmemiştir.

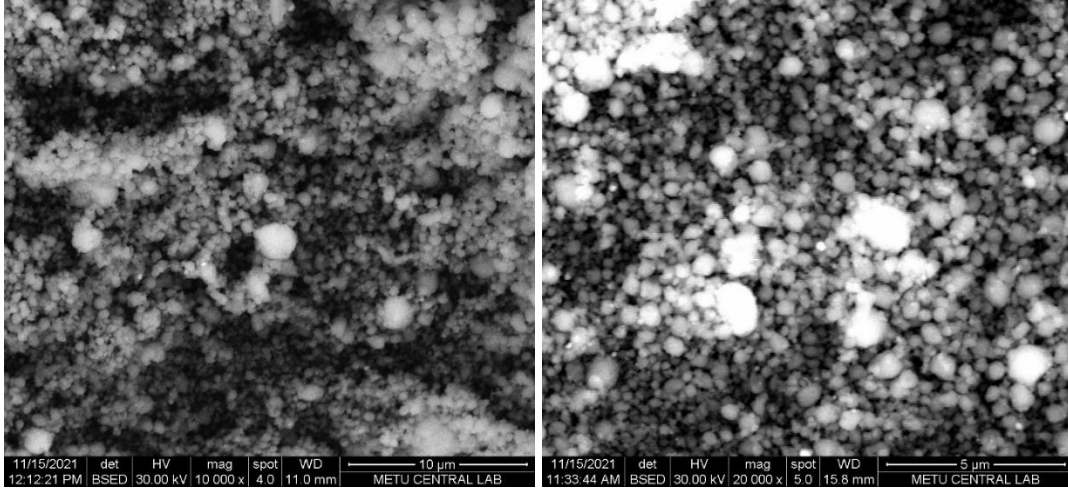
Aşağıdaki şekillerde sırası ile FSBC-1, FSBC-5, FSBC-10 ve FSBC-20 örneklerine ait SEM görüntüleri verilmiştir. Tüm örneklerde genel olarak yığın halinde yapıların olduğu ancak en homojen polihedral-hekzagonal morfolojinin FSBC-1 ve FSBC-5 kodlu örneklerde ortaya çıktığı gözlemlendi.



Şekil 4.11. a) FSBC-1, b) FSBC-5, c) FSBC-10 ve d) FSBC-20 örneklerinin SEM görüntüleri.

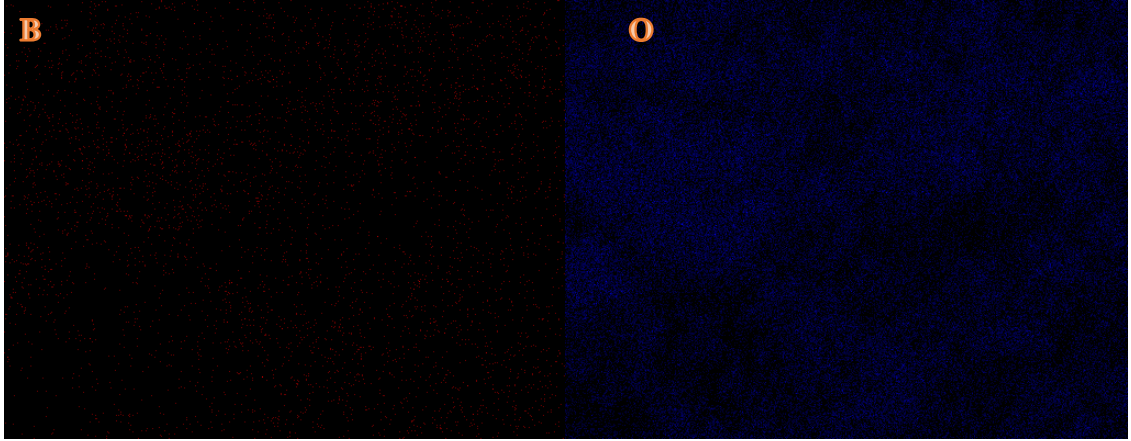
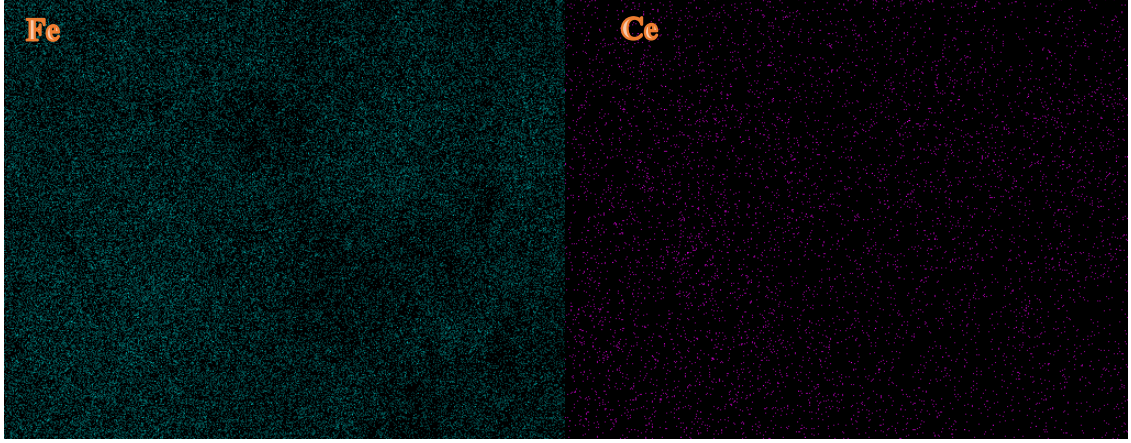
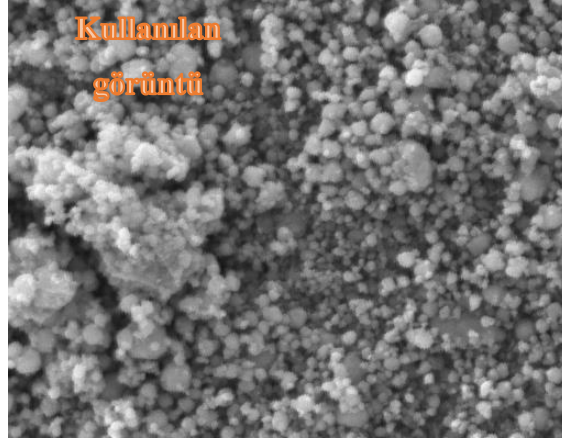
$\text{Fe}_3\text{BO}_6 - \text{CeO}_2$ katalizörü içerisindeki atomların varlığını ve dağılımları belirlemek için molce %5 CeO_2 katkılanmış örneğin geri saçılan elektronlar (backscattered) kullanılarak SEM görüntüleri alınmış, SEM/EDX analizleri yapılmıştır. Şekil 4.12, FSBC-5 örneğinin backscattered SEM görüntülerini göstermektedir. Geri saçılan elektronlar, birincil ışın elektronlarının atom çekirdeği ile elastik saçılmasıyla üretilen yüksek enerjili elektronlardır. Geri saçılan elektronların yüzdesi (yani yayılan geri saçılan elektronların sayısının ve birincil ışın elektronlarının miktarının oranı), atom numarasına bağlıdır. Atom numarası ne kadar yüksekse veya element ne kadar ağırsa, kontrast o kadar parlak olur. Örnek içerisinde bulunan Fe (55.8 g/mol), B (10.8 g/mol), O (16 g/mol) ile

karşılaştırıldığında en ağır element olan seryumun (Ce, 140 g/mol) bulunduğu bölgelerde daha açık kontrastların oluştuğu görülmektedir.



Şekil 4.12. FSBC-5 örneğinin backscattered-SEM görüntüsü.

Şekil 4.13’de ise FSBC-5 örneğinin SEM ve SEM/EDX haritalama görüntüleri verilmiştir. Görüntülerden anlaşılacağı üzere Fe, B, Ce ve O atomlarının yapı içerisinde genel olarak homojen dağıldığını söyleyebiliriz. Küçük bor atomları EDX analizinde görünür bir şekilde saptanamamaktadır.



Şekil 4.13. FSBC-5 örneğın EDX haritalama için kullanılan SEM görüntüsü ve EDX haritalama görüntüleri.

4.3. İkili Katalizör Sisteminin Benzil Alkolün Yükseltgenmesinde Kullanılması

4.3.1. Benzil Alkolün Yükseltgenme Deneyi İçin Optimum Koşulların Belirlenmesi

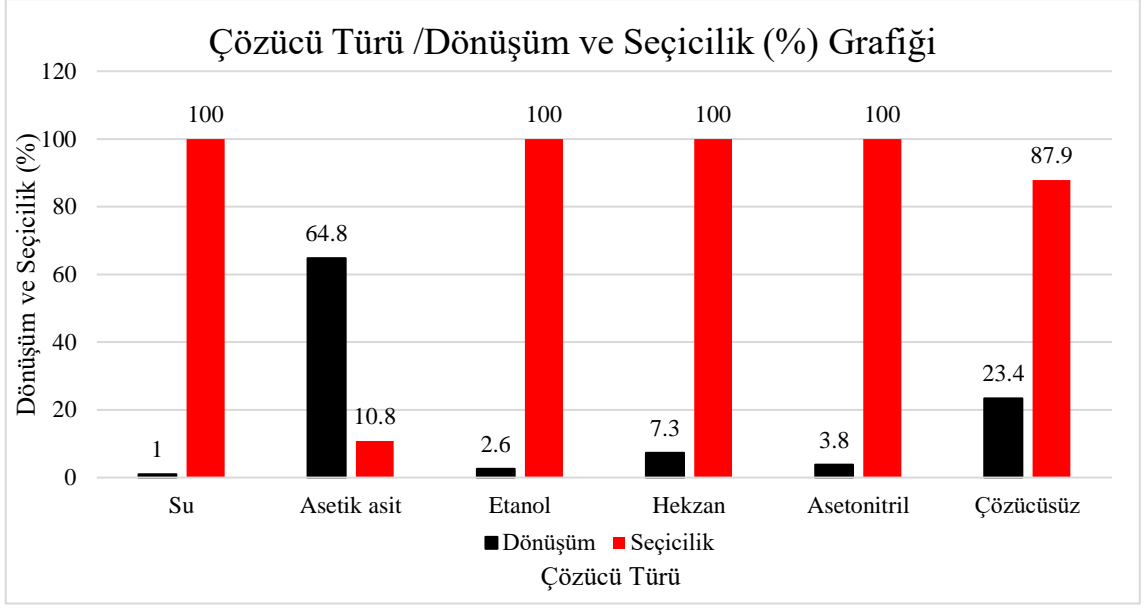
Bu aşamada katalitik çalışma deneyi şartlarını belirlemek için **FSCB-5** örneği ile çalışıldı. İlk olarak çözücü belirleme amacıyla farklı çözücüler içinde ve çözücüsüz ortamda 4 saat deneyler yapıldı. Deney sıcaklığı olarak çözücülerin kaynama noktasına yakın değerler seçildi. Aşağıdaki tablodan görüleceği üzere benzaldehite en yüksek dönüşüm asetik asidin kullanıldığı sistemde elde edilmiştir. Ancak, asetik asit varlığında benzaldehit seçiciliği en düşük olmaktadır. Endüstriyel proseslerde kullanılan çözücülerin ortamdan uzaklaştırılmasında yaşanan problemler “Yeşil Kimya” açısından istenmemektedir. Tablo 4.3’de verilen çözücülerden su, “Yeşil” bir çözücü olmakla beraber sulu ortamda dönüşüm çok az olmaktadır. Çözücü kullanılmadan yapılan deneylerde ise dönüşüm %23.4, benzaldehit seçiciliği ise %87.9 olmuştur. Bu değerler, benzil alkol yükseltgenmesinde en etkili katalizörlerden biri olan $KMnO_4$ katalizliğinde çözücüsüz ortamda yürütülen tepkimede edilen sonuçlara yakındır [63]. Bu nedenle, bundan sonraki deneylere çözücüsüz olarak devam edilmiştir.

Tablo 4.2 Çözücü Taraması

Çözücü Türü	Benzil alkol/ H_2O_2	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	% Dönüşüm	% Seçicilik				
					Benzaldehit	Benzilasetat	Benzoik asit	Benzil benzoat	Benzil eter
Su	1:3	100	4	1	100	-	-	-	-
Asetik asit	1:3	110	4	64.8	10.8	89.2	-	-	-
Etanol	1:3	80	4	2.6	100	-	-	-	-
Hekzan	1:3	70	4	7.3	100	-	-	-	-
Asetonitril	1:3	80	4	3.8	100	-	-	-	-
Çözücüsüz	1:3	90	4	23.4	87.9	-	7.8	3.8	0.5

% Dönüşüm= [Dönüşen Benzil Alkol Miktarı (mol) / Eklenen Benzil Alkol Miktarı (mol)] x100

% Seçicilik= [Oluşan Benzaldehit Miktarı (mol) / Dönüşen Benzil Alkol Miktarı (mol)] x100



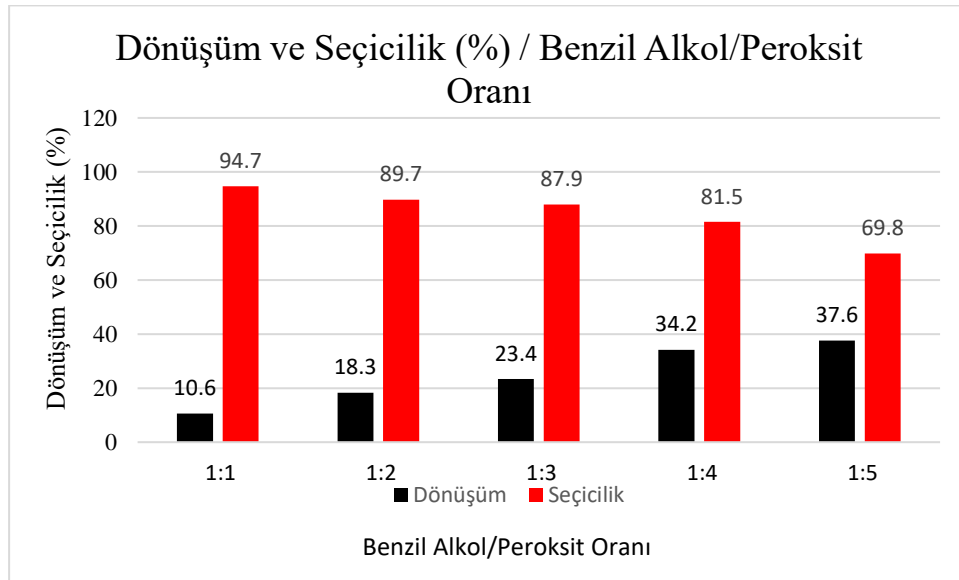
Şekil 4.14. Çözücü Türü /Dönüşüm ve Seçicilik Grafiği

Çözücü taraması deneyinde asetik asit ile yapılan deneyde dönüşümün daha fazla olmasına rağmen seçiciliğin benzil asetat yönünde oluşu ve çözücü kullanılmadan yapılan deneyde dönüşüm oranının diğerlerine göre daha yüksek oluşu ve seçiciliğin benzaldehit tarafında olması sebebiyle deneylere çözücüsüz olarak devam edildi.

Çözücüsüz ortamda peroksit oranı değiştirilerek artan peroksit miktarı ile elde edilen ürün arasındaki ilişki incelendi. Artan peroksit miktarı ile elde edilen ürünün dönüşümünün arttığı fakat seçiciliğin azaldığı gözlemlendi. Bu aşamada 1:4 (benzil alkol:peroksit) oranlarının seçicilik ve ürün eldesi açısından daha iyi olduğu görüldü.

Tablo 4.3 Peroksit Taraması

Benzil alkol/ H ₂ O ₂ (mol/mol)	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	% Dönüşüm	% Seçicilik			
				Benzaldehit	Benzoik asit	Benzil benzoat	Benzil eter
1:1	90	4	10.6	94.7	-	5.3	-
1:2	90	4	18.3	89.7	3.8	5.9	0.6
1:3	90	4	23.4	87.9	7.8	3.8	0.5
1:4	90	4	34.2	81.5	12.4	5.5	0.6
1:5	90	4	37.6	69.8	22.2	6.8	1.2



Şekil 4.15. Benzil Alkol/Peroksit Oranına Göre Dönüşüm ve Seçicilik Grafiği.

Sıcaklığın belirlenmesi için 80 °C, 90 °C ,100 °C ve 110 °C sıcaklıklarda 4 saat süreyle 1:4 Benzil Alkol:Peroksit oranında, çözücüsüz ortamda denemeler yapıldı. Sıcaklık 90 °C'nin üzerine çıktığında seçiciliğin azaldığı görüldü ve deney sıcaklığı olarak 90 °C belirlendi.

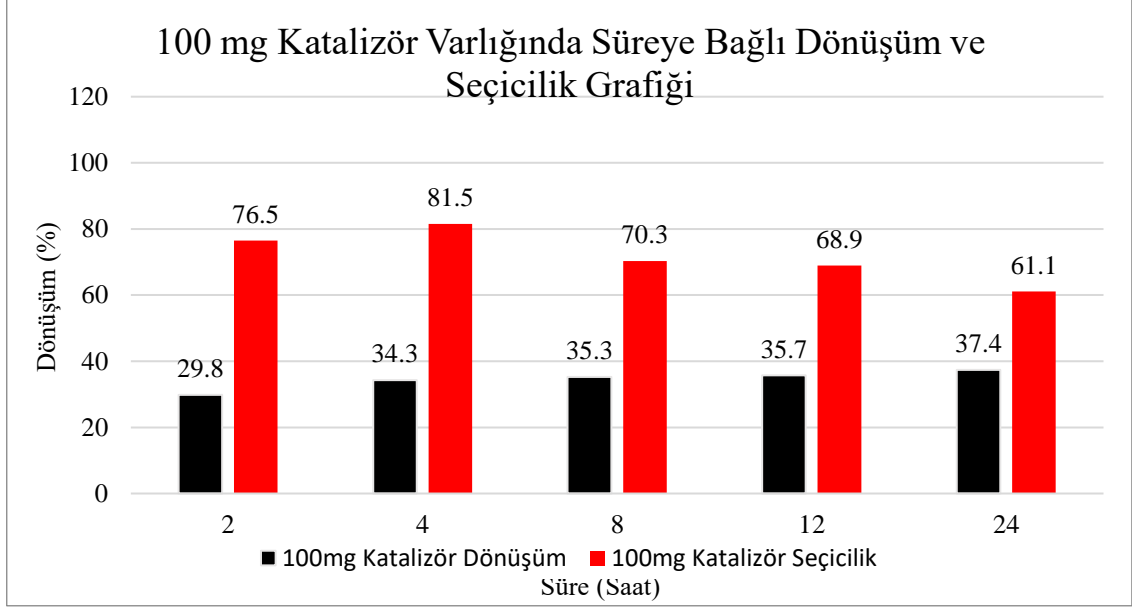
Tablo 4.4 Sıcaklık Taraması

Benzil alkol/ H ₂ O ₂ (mol/mol)	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	% Dönüşüm	% Seçicilik				
				Benzaldehit	Benzoik asit	Benzil benzoat	Benzil eter	Benzil bütil eter
1:4	80	4	18.9	80.8	12.9	5.3	-	-
1:4	90	4	34.3	81.5	12.4	5.5	0.6	-
1:4	100	4	39.7	66.2	22.9	8.6	1.0	1.3
1:4	110	4	41.2	64.4	25.0	8.2	1.1	1.3

Daha sonra ise süre ve katalizör miktarı taraması deneyleri yapıldı. Süre ve miktar taraması için 50 mg, 100 mg ve 200 mg katalizörler çözücüsüz ortamda ve 1:4 benzil alkol:peroksit oranında 2 saat, 4 saat, 8 saat, 12 saat ve 24 saat süreyle denendi. Sonuçlar karşılaştırıldığında hem dönüşüm hem de seçicilik anlamında en iyi sonucun 100 mg katalizör varlığında 4 saat sürede elde edildiği görüldü. Tüm sonuçlar karşılaştırıldığında benzil alkolün yükseltgenme tepkimesi için optimum koşullar, çözücüsüz ortam, 1:4 benzil alkol:peroksit oranı, 90 °C sıcaklık, 100 mg katalizör ve 4 saat süre olarak belirlenmiştir. Bir sonraki aşamada bu koşullarda farklı oranlarda CeO₂ katkılanması ile hazırlanan katalizörler ile benzil alkolün yükseltgenme tepkimesinde alınan sonuçlar verilmiştir.

Tablo 4.5 Katalizör Miktarı ve Süre Taraması

Katalizör Miktarı	Benzil alkol/H ₂ O ₂ (mol/mol)	Sıcaklık (°C)	Süre (Saat)	% Dönüşüm	% Seçicilik				
					Benzaldehit	Benzoik asit	Benzil benzoat	Benzil eter	Benzil bütül eter
50 mg	1:4	90	2	19.5	79.0	14.0	6.5	0.5	-
			4	26.1	75.3	15.9	7.9	0.9	-
			8	33.3	70.3	19.6	7.9	1.2	1.0
			12	34.1	69.7	19.3	7.6	1.3	2.1
			24	34.4	66.1	21.9	7.3	1.5	3.2
100 mg	1:4	90	2	29.8	76.5	16.1	6.1	1.3	-
			4	34.3	81.5	12.4	5.5	0.6	-
			8	35.3	70.3	19.7	7.9	1.2	0.9
			12	35.7	68.9	20.8	7.4	0.9	2.0
			24	37.4	61.1	28.1	7.6	1.3	1.9
200 mg	1:4	90	2	27.4	87.5	7.4	4.9	0.2	
			4	34.9	79.1	13.5	6.0	0.9	0.5
			8	35.8	69.9	22.1	6.2	0.9	0.9
			12	37.5	68.1	23.0	7.2	0.8	0.9
			24	38.3	67.7	23.2	7.3	0.7	1.1



Şekil 4.16. Katalizör Miktarı ve Süreye Göre Dönüşüm ve Seçicilik Grafiği.

4.3.2. $Fe_3BO_6 - xCeO_2$ Katalizörlerinin Benzil Alkolün Yükseltgenmesinde Kullanılması

Şekil 4.17 ve Tablo 4.6’da belirlenen optimum koşullarda farklı katkılama oranları ile hazırlanmış katalizörler ile yapılan katalitik çalışma sonuçları verilmiştir. Tek başlarına CeO_2 ve Fe_3BO_6 kullanılarak gerçekleştirilen katalitik deneylerde dönüşümlerin sırası ile %17.1 ve %11.6 bulunmuştur. Bu katalizörlerin bir arada kullanılmasıyla daha yüksek dönüşüm ve seçicilik değerlerine ulaşılmıştır. Molce %1 CeO_2 katkılı örnekte ise dönüşüm %36.8’e yükselmiştir. %5 katkılı katalizör ile dönüşüm ve aynı zamanda seçicilik açısından en iyi değerler elde edilmiştir. Ancak, katkılama oranının daha da artmasıyla dönüşümün azaldığı görülmüştür. Tablo 4.7 incelendiğinde, %5 CeO_2 içeren katalizörün en yüksek yüzey alanı, gözenek boyutu ve hacmine sahip olduğu görülmektedir ki bu özellikler gözlenen yüksek katalitik aktifliği açıklamaktadır.

Literatürde benzer bir durum, mekanokimyasal olarak hazırlanan ve benzenin yükseltgenmesinde kullanılan $Co_3O_4-CeO_2$ katalizör sistemi için bildirilmiştir [64]. Bu çalışmada, Co_3O_4 içerisine mekanokimyasal olarak %5, 15, 30, 50 ve 70 oranında CeO_2 katkılması yapılmış, katkı miktarı arttıkça katalitik aktivitenin bir kritik değere (%30 CeO_2) kadar arttığı ve daha sonra düştüğü belirtilmiştir. Yapılan XPS ve Raman analizleri

sonunda, CeO₂ katkı miktarının katalizörün yüzey özellikleri üzerinde etkisi olduğu ve mekanokimyasal işlem ile yüzeydeki değişikliklerin en çok %30 CeO₂ katıldığında ortaya çıktığı belirtilmiştir. Co₃O₄-CeO₂ fiziksel karışımları ile düşük dönüşüm değerleri elde edildiği, mekanokimyasal aktivasyon ile bileşenlerin ara yüzeylerindeki etkileşimler sonucunda aktif katalitik merkezler oluşturulduğu ileri sürülmüştür. %1 ve %5 katkılı örnekler için peroksit yerine hava kullanılarak da katalitik deneyler gerçekleştirilmiştir, ancak dönüşümün az olduğu (%4.9) görülmüştür.

Tablo 4.6 Katalizör Türünün Dönüşüm ve Seçicilik Üzerindeki Etkisi

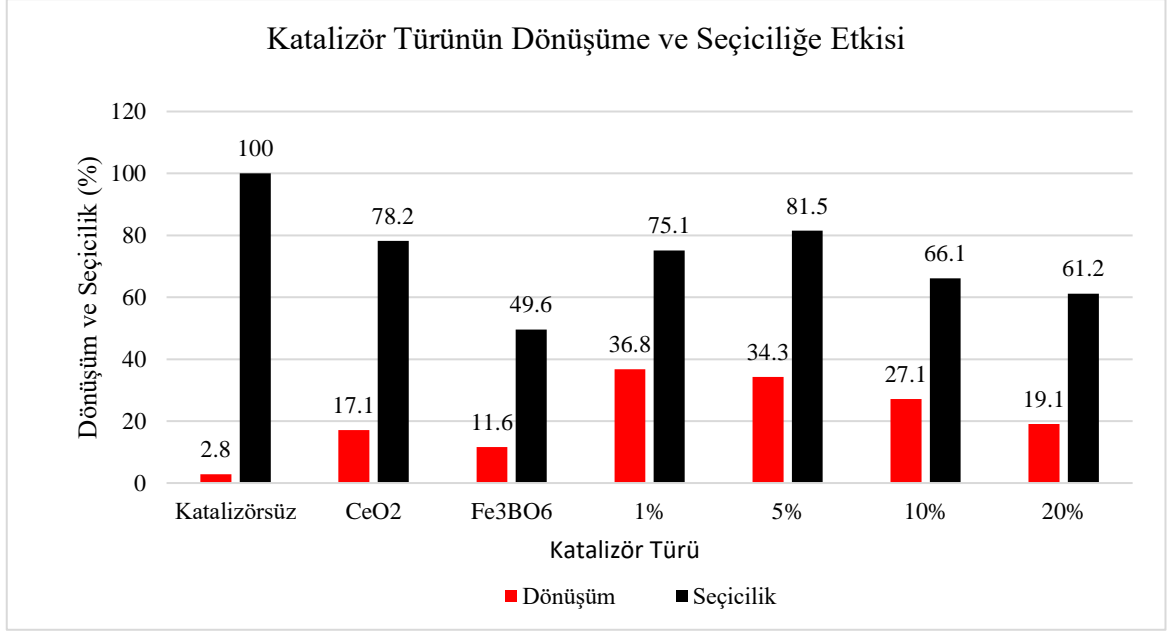
Katalizör Türü	% Dönüşüm	% Seçicilik (Benzaldehit)
Katalizörsüz	2.8	100
CeO ₂	17.1	78.2
Fe ₃ BO ₆	11.6	49.6
FSCB-1	36.8	75.1
FSCB-1*	4.9	20.49
FSCB-5	34.3	81.5
FSCB-5*	4.9	11.1
FSCB-10	27.1	66.1
FSCB-20	19.1	61.2

Tepkime Koşulları: 100 mg katalizör, BzOH / H₂O₂ = 1:4, 90 °C, 4 saat geri soğutma.

* Oksidan olarak H₂O₂ yerine hava kullanıldı.

Tablo 4.7 FSBC-1 ve FSBC-5 Örneklerinin BET Analizi Sonuçları

	Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Boyutu (nm)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)
FSB	3.8	8.4	0.010439
FSBC-1	3.7	16.6	0.009813
FSBC-5	16.4	42.9	0.031980
FSBC-10	2.7	28.7	0.011983
FSBC-20	2.1	28.6	0.009545



Şekil 4.17. Katalizör Türünün Dönüşüme ve Seçiciliğe Etkisi Grafiği.

4.3.3. Fe₃BO₆ – xCeO₂ (%1, %5) Katalizörlerinin Yeniden Kullanılabilirliklerinin İncelenmesi

FSBC-1 ve FSBC-5 katalizörleri, deney sonrasında aseton ile santrifüjlenerek ortamdaki ayrıldı ve artarda üç kez tekrar kullanıldı. Tekrar kullanılma sonucunda dönüşüm değerlerinde büyük bir azalma olmadığı, tekrar kullanılabilir oldukları, üç kez tekrar kullanıldıklarında katalitik aktiviteyi devam ettirdiği görüldü (Tablo 4.8).

Tablo 4.8 FSBC-1 ve FSBC-5 Katalizörlerinin Yeniden Kullanım Çalışmaları

Katalizör	% Dönüşüm	Katalizör	% Dönüşüm
FSBC-1	36.8	FSBC-5	34.3
FSBC-1 Yeniden Kullanım-1	36	FSBC-5 Yeniden Kullanım-1	34
FSBC-1 Yeniden Kullanım-2	35.3	FSBC-5 Yeniden Kullanım-2	31.5
FSBC-1 Yeniden Kullanım-3	29.5	FSBC-5 Yeniden Kullanım-3	27.1

5. YORUM

- Bu tez çalışmasında kullanılan $\text{Fe}_3\text{BO}_6-x\text{CeO}_2$ katalizörleri (x = molce %1, 5, 10, 20), demir oksoborat ve seryum oksitin bilyalı değirmende öğütülmesiyle elde edilmiştir. Bu katalizörlerin hazırlanmasında kullanılan demir oksoborat (Fe_3BO_6), katı hal yöntemiyle sentezlenmiştir. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematit), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemit) ve $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ile borik asit kullanılarak yapılan deneylerde en iyi sonuçlar $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ kullanıldığında alınmış ve yüksek kristalinite, yüksek yüzey alanına sahip, küresel sayılabilecek Fe_3BO_6 nanoparçacıkları başarıyla sentezlenmiştir.
- $\text{Fe}_3\text{BO}_6-x\text{CeO}_2$ karışımları, herhangi bir organik çözücü kullanılmadan tungsten karbür hazneli değirmende, tungsten karbür bilyalar ile öğütme yoluyla hazırlanmıştır. Bu karışımlar, yüzey alanı, kristalinite ve yapısal özellikleri bakımından incelenmiş ve en iyi özellikleri gösteren molce %5 CeO_2 içeren karışım ile benzil alkolün yükseltgenmesi tepkimesi için parametre optimizasyonu çalışmaları yapılmıştır.
- Benzil alkolün yükseltgenme tepkimesi geri soğutucu altında, hidrojen peroksit varlığında gerçekleştirilmiştir. Benzil alkolün benzaldehite dönüşüm yüzdesi ve benzaldehit seçiciliği bakımından optimum koşullar: çözücüsüz ortam, 100 mg katalizör, benzil alkol/ H_2O_2 = 1:4 (mol/mol), 90 °C sıcaklık ve 4 saat tepkime süresi olarak belirlenmiştir.
- Katalitik çalışma saf Fe_3BO_6 ve saf CeO_2 kullanılarak tekrar edilmiş ve sonuçlar iki bileşenli katalizör sistemi ile elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma sonucunda elde edilen iki bileşenli katalizör sisteminin saf Fe_3BO_6 ve saf CeO_2 'e göre daha yüksek dönüşüm ve seçicilik gösterdiği görülmüştür. Tek başlarına CeO_2 ve Fe_3BO_6 kullanılarak gerçekleştirilen katalitik deneylerde dönüşümlerin sırası ile %17.1 ve %11.6 bulunmuştur. Mekanokimyasal aktivasyon ve CeO_2 katkılanması ile dönüşümün arttığı ancak belirli bir mol yüzdesinden sonra tekrar azaldığı görülmüştür. %5 CeO_2 içeren katalizör ile çözücüsüz ortamda, benzil alkol/ H_2O_2 = 1:4 oranında, 90°C'de, 4 saat tepkime sonunda %34.5 dönüşüm ve %81.3 benzaldehit seçiciliğine ulaşılmıştır. Bu değerler, benzil alkol yükseltgenmesinde bilinen en etkili katalizörlerden biri olan KMnO_4 katalizliğinde, çözücüsüz ortamda yürütülen tepkimede edilen sonuçlarla karşılaştırılabilir büyüklüktedir [63]. Belirlenen optimum koşullarda çalışıldığında katalizörün kararlı

olduğu ve iki-üç kez yeniden kullanıldığında aktifliğinde önemli bir azalma olmadığı bulunmuştur.

- Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar, mekanokimyasal olarak hazırlanan Fe_3BO_6 - CeO_2 (% 1-5 mol) katalizörlerinin organik yükseltgenme tepkimelerinde potansiyel kullanımı için umut vericidir. Demir oksoborat ve seryum oksit bileşenlerinin doğa dostu ve ucuz maddeler olmaları, katalizör hazırlanmasında daha az enerji isteyen ve daha az çevre kirliliğine yol açan mekanokimyasal yöntemin uygulanması, yükseltgenme tepkimesinin çözücü kullanılmadan gerçekleştirilmesi ve katalizörlerin tekrar kullanılabilir olmaları gibi özellikler yeşil kimya uygulamaları açısından dikkat çekicidir.

6. KAYNAKLAR

- [1] J. Mawdsley, T. Krause, Rare earth-first-row transition metal perovskites as catalysts for the autothermal reforming of hydrocarbon fuels to generate hydrogen, *Applied Catalysis A: General*, 334 (2008) 311–320.
- [2] M. Zybert, A. Tarka, B. Mierzwa, L. Kępiński, W. Raróg-Pilecka, Promotion effect of lanthanum on the Co/La/Ba ammonia synthesis catalysts—the influence of lanthanum content, *Applied Catalysis A: General*, 515 (2016) 16-24.
- [3] B. Su, Z.-C. Cao, Z.-J. Shi, Exploration of Earth-Abundant Transition Metals (Fe, Co, and Ni) as Catalysts in Unreactive Chemical Bond Activations, *Accounts of Chemical Research*, 48 (2015) 886-896.
- [4] C. HELVACI, Türkiye borat yatakları jeolojik konumu, ekonomik önemi ve bor politikası, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 5 (2004) 4-41.
- [5] N. YENMEZ, Stratejik bir maden olarak bor minerallerin Türkiye için önemi, *Coğrafya Dergisi*, (2009) 59-94.
- [6] O. Demet, O. Icten, Solution Combustion Synthesis of Iron Oxyborate (Fe_3BO_6), *Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry*, 6 (2019) 97-102.
- [7] T. Montini, M. Melchionna, M. Monai, P. Fornasiero, Fundamentals and Catalytic Applications of CeO_2 -Based Materials, *Chem. Rev.*, 116 (2016) 5987-6041.
- [8] A. Trovarelli, Catalytic Properties of Ceria and CeO_2 -Containing Materials, *Catalysis Reviews*, 38 (1996) 439-520.
- [9] G. Elmaci, D. Ozer, B. Zumreoglu-Karan, Liquid phase aerobic oxidation of benzyl alcohol by using manganese ferrite supported-manganese oxide nanocomposite catalyst, *Catal. Commun.*, 89 (2017) 56-59.
- [10] C. Della Pina, E. Falletta, M. Rossi, Highly selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde catalyzed by bimetallic gold–copper catalyst, *Journal of Catalysis*, 260 (2008) 384-386.
- [11] S. Xiao, C. Zhang, R. Chen, F. Chen, Selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde with H_2O_2 in water on epichlorohydrin-modified Fe_3O_4 microspheres, *New J. Chem.*, 39 (2015) 4924-4932.
- [12] H. Zheng, Z.-H. Wei, X.-Q. Hu, J. Xu, B. Xue, Atmospheric Selective Oxidation of Benzyl Alcohol Catalyzed by Pd Nanoparticles Supported on CeO_2 with Various Morphologies, *ChemistrySelect*, 4 (2019) 5470-5475.
- [13] R.V. Chaudhari, Chapter 2 - Fundamentals of Homogeneous Catalysis, in: S.S. Joshi, V.V. Ranade (Eds.) *Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals*, Elsevier, Amsterdam, 2016, pp. 17-39.
- [14] I. Fechete, Y. Wang, J. Védérine, *ChemInform Abstract: The Past, Present and Future of Heterogeneous Catalysis*, *Catal. Today*, 189 (2012) 2–27.
- [15] J.C. Védérine, *Metal oxides in heterogeneous catalysis*, Elsevier 2018.
- [16] B. Lindström, L. Pettersson, A Brief History of Catalysis, *CATTECH*, 7 (2003) 130-138.
- [17] J. Wisniak, *The History of Catalysis. From the Beginning to Nobel Prizes*, *Educación Química*, 21 (2010) 60-69.

- [18] J. Berzelius, Sur un Force Jusqu'ici Peu Remarquée qui est Probablement Active Dans la Formation des Composés Organiques, Section on Vegetable Chemistry, Jahres-Bericht, 14 (1835) 237.
- [19] R. Schlögl, Heterogeneous catalysis, Angew Chem Int Ed Engl, 54 (2015) 3465-3520.
- [20] A. Behr, P. Neubert, Applied homogeneous catalysis, John Wiley & Sons 2012.
- [21] S.I. Sinar Mashuri, T.D.U. Rashid, Y.H. Taufiq-Yap, M.L. Ibrahim, A. Islam, M.F. Kasim, M.S. Mastuli, N. Mijan, Photocatalysis for Organic Wastewater Treatment: From the Basis to Current Challenges for Society, Catalysts, 10 (2020) 1260.
- [22] Chemical Industry and Homogeneous Catalysis, Homogeneous Catalysis 2014, pp. 1-21.
- [23] R.V. Chaudhari, Fundamentals of Homogeneous Catalysis, Elsevier Science Bv, Amsterdam, 2016.
- [24] Z. Ma, F. Zaera, Heterogeneous Catalysis by Metals, Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry.
- [25] J.C. Védrine, 1 - Fundamentals of heterogeneous catalysis, in: J.C. Védrine (Ed.) Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis, Elsevier 2018, pp. 1-41.
- [26] J.M. Thomas, W.J. Thomas, Principles and practice of heterogeneous catalysis, John Wiley & Sons 2014.
- [27] Z. Xie, Z. Liu, Y. Wang, Q. Yang, L. Xu, W. Ding, An overview of recent development in composite catalysts from porous materials for various reactions and processes, Int J Mol Sci, 11 (2010) 2152-2187.
- [28] Y. Xu, L. Chen, X. Wang, W. Yao, Q. Zhang, Recent advances in noble metal based composite nanocatalysts: colloidal synthesis, properties, and catalytic applications, Nanoscale, 7 (2015) 10559-10583.
- [29] G.J. Hutchings, Promotion in Heterogeneous Catalysis: A Topic Requiring a New Approach?, Catalysis Letters, 75 (2001) 1-12.
- [30] D.S. Mannel, M.S. Ahmed, T.W. Root, S.S. Stahl, Discovery of Multicomponent Heterogeneous Catalysts via Admixture Screening: PdBiTe Catalysts for Aerobic Oxidative Esterification of Primary Alcohols, J Am Chem Soc, 139 (2017) 1690-1698.
- [31] K. Dastafkan, Y. Li, Y. Zeng, L. Han, C. Zhao, Enhanced surface wettability and innate activity of an iron borate catalyst for efficient oxygen evolution and gas bubble detachment, Journal of Materials Chemistry A, 7 (2019) 15252-15261.
- [32] L. Xu, J. Wang, Magnetic Nanoscaled Fe₃O₄/CeO₂ Composite as an Efficient Fenton-Like Heterogeneous Catalyst for Degradation of 4-Chlorophenol, Environ. Sci. Technol., 46 (2012) 10145-10153.
- [33] J.C. Joubert, T. Shirk, W.B. White, R. Roy, Stability, infrared spectrum and magnetic properties of FeBO₃, Materials Research Bulletin, 3 (1968) 671-676.
- [34] K. Kumari, Magnetic and dielectric properties of Fe₃BO₆ nanoplates prepared through self-combustion method, Journal of Advanced Dielectrics, 07 (2017) 1750043.
- [35] O. Icten, The Design of Gold Decorated Iron Borates (Fe₃BO₆ and FeBO₃) for Photothermal Therapy and Boron Carriers, European Journal of Inorganic Chemistry, 2021 (2021) 1985-1992.

- [36] J. Han, J. Meeprasert, P. Maitarad, S. Nammuangruk, L. Shi, D. Zhang, Investigation of the facet-dependent catalytic performance of Fe₂O₃/CeO₂ for the selective catalytic reduction of NO with NH₃, *The Journal of Physical Chemistry C*, 120 (2016) 1523-1533.
- [37] L. González-Rovira, J.M. Sánchez-Amaya, M. López-Haro, E. del Rio, A.B. Hungría, P. Midgley, J.J. Calvino, S. Bernal, F.J. Botana, Single-Step Process To Prepare CeO₂ Nanotubes with Improved Catalytic Activity, *Nano Letters*, 9 (2009) 1395-1400.
- [38] M. Greluk, M. Rotko, S. Turczyniak-Surdacka, Enhanced catalytic performance of La₂O₃ promoted Co/CeO₂ and Ni/CeO₂ catalysts for effective hydrogen production by ethanol steam reforming, *Renewable Energy*, 155 (2020) 378-395.
- [39] Y. Gao, W. Wang, S. Chang, W. Huang, Morphology effect of CeO₂ support in the preparation, metal-support interaction, and catalytic performance of Pt/CeO₂ catalysts, *ChemCatChem*, 5 (2013) 3610-3620.
- [40] J. Meilin, B. Haifeng, S. Yuenain, L. Yanfeng, Preparation of Au/CeO₂ catalyst and its catalytic performance for HCHO oxidation, *Journal of Rare Earths*, 26 (2008) 528-531.
- [41] M. Bellardita, R. Fiorenza, L. D'Urso, L. Spitaleri, A. Gulino, G. Compagnini, S. Scirè, L. Palmisano, Exploring the Photothermo-Catalytic Performance of Brookite TiO₂-CeO₂ Composites, *Catalysts*, 10 (2020) 765.
- [42] M. Asadullah, K. Fujimoto, K. Tomishige, Catalytic performance of Rh/CeO₂ in the gasification of cellulose to synthesis gas at low temperature, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40 (2001) 5894-5900.
- [43] J. Zhang, Y. Jin, C. Li, Y. Shen, L. Han, Z. Hu, X. Di, Z. Liu, Creation of three-dimensionally ordered macroporous Au/CeO₂ catalysts with controlled pore sizes and their enhanced catalytic performance for formaldehyde oxidation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 91 (2009) 11-20.
- [44] S. Albonetti, R. Mazzoni, F. Cavani, Homogeneous, heterogeneous and nanocatalysis, (2014).
- [45] V.R. Choudhary, A. Dhar, P. Jana, R. Jha, B.S. Uphade, A green process for chlorine-free benzaldehyde from the solvent-free oxidation of benzyl alcohol with molecular oxygen over a supported nano-size gold catalyst, *Green Chemistry*, 7 (2005) 768-770.
- [46] A. Savara, C. Chan-Thaw, I. Rossetti, A. Villa, L. Prati, Benzyl Alcohol Oxidation on Carbon-Supported Pd Nanoparticles: Elucidating the Reaction Mechanism, *ChemCatChem*, 6 (2014).
- [47] L. Jia, S. Zhang, F. Gu, Y. Ping, X. Guo, Z. Zhong, F. Su, Highly selective gas-phase oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde over silver-containing hexagonal mesoporous silica, *Microporous and Mesoporous Materials*, 149 (2012) 158-165.
- [48] S. Banerjee, S. Santra, Morphology-Controlled Synthesis and Characterization of Magnetic Iron Oxide Nanocrystals and Their Potential Applications in Selective Oxidation of Alcohols and Olefins, *Journal of Catalysts*, 2013 (2013) 910489.
- [49] N. Wang, R. Liu, J. Chen, X. Liang, NaNO₂-activated, iron-TEMPO catalyst system for aerobic alcohol oxidation under mild conditions, *Chem. Commun.*, (2005) 5322-5324.
- [50] S. Martín, D.o. Suárez, Catalytic aerobic oxidation of alcohols by Fe(NO₃)₃-FeBr₃, *Tetrahedron Letters*, 43 (2002) 4475-4479.

- [51] S. Xiao, C. Zhang, R. Chen, F. Chen, Selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde with H_2O_2 in water on epichlorohydrin-modified Fe_3O_4 microspheres, *New J. Chem.*, 39 (2015) 4924-4932.
- [52] X. Shi, C. Chang, J. Xiang, Y. Xiao, L. Yuan, J. Sun, Synthesis of nanospherical Fe_3BO_6 anode material for lithium-ion battery by the rheological phase reaction method, *Journal of Solid State Chemistry - J SOLID STATE CHEM*, 181 (2008) 2231-2236.
- [53] E. Meydan, Ö.F. Öztürk, Synthesis, Characterization, Magnetic Properties and Catalytic Performance of Iron Orthoborate, *Asian Journal of Chemistry*, 28 (2016) 1325.
- [54] K. Ralphs, C. Hardacre, S.L. James, Application of heterogeneous catalysts prepared by mechanochemical synthesis, *Chemical Society Reviews*, 42 (2013) 7701-7718.
- [55] S. Mitchenko, Mechanochemistry in heterogeneous catalysis, *Theoretical and Experimental Chemistry*, 43 (2007) 211-228.
- [56] S. Mateti, M. Mathesh, Z. Liu, T. Tao, T. Ramireddy, A.M. Glushenkov, W. Yang, Y.I. Chen, Mechanochemistry: A force in disguise and conditional effects towards chemical reactions, *Chem. Commun.*, 57 (2021) 1080-1092.
- [57] J.L.C. Rowsell, J. Gaubicher, L.F. Nazar, A new class of materials for lithium-ion batteries: iron(III) borates, *Journal of Power Sources*, 97-98 (2001) 254-257.
- [58] R. Noyori, M. Aoki, K. Sato, Green oxidation with aqueous hydrogen peroxide, *Chem. Commun.*, (2003) 1977-1986.
- [59] J. Tian, B. Wang, F. Zhao, X. Ma, Y. Liu, H.K. Liu, Z. Huang, Highly active Fe_3BO_6 as an anode material for sodium-ion batteries, *Chem. Commun.*, 53 (2017) 4698-4701.
- [60] S.D. Ross, V.C. Farmer, Borates, *The Infrared Spectra of Minerals*, Mineralogical Society of Great Britain and Ireland 1974, pp. 0.
- [61] R.D. Waldron, Infrared Spectra of Ferrites, *Physical Review*, 99 (1955) 1727-1735.
- [62] K. Kaviyarasu, E. Manikandan, Z. Nuru, M. Maaza, Investigation on the structural properties of CeO_2 nanofibers via CTAB surfactant, *Mater. Lett.*, 160 (2015) 61-63.
- [63] V.R. Choudhary, D.K. Dumbre, V.S. Narkhede, S.K. Jana, Solvent-Free Selective Oxidation of Benzyl Alcohol and Benzaldehyde by tert-Butyl Hydroperoxide Using MnO^{4-} -Exchanged Mg–Al–Hydrotalcite Catalysts, *Catalysis Letters*, 86 (2003) 229-233.
- [64] L. Ilieva, P. Petrova, A.M. Venezia, E.M. Anghel, R. State, G. Avdeev, T. Tabakova, Mechanochemically Prepared Co_3O_4 - CeO_2 Catalysts for Complete Benzene Oxidation, *Catalysts*, 11 (2021) 1316.