

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



**BİLECİK ŞEYH EDEBALI
ÜNİVERSİTESİ**

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

**MONTMORİLLONİT DESTEKLİ BİMETALİK
KATALİZÖRLERİN SENTEZLENMESİ,
KARAKTERİZASYONU VE C5-C6 ŞEKERLERİNİN
DÖNÜŞÜMÜ ÜZERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

Zehra Sevde HATİPOĞLU

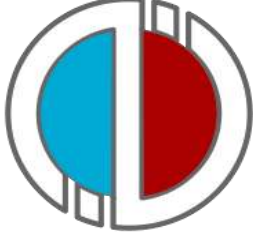
Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Berrin BOZAN

BİLECİK, 2018

Ref. No: 10201314



ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



**BİLECİK ŞEYH EDEBALI
ÜNİVERSİTESİ**

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

**MONTMORİLLONİT DESTEKLİ BİMETALİK
KATALİZÖRLERİN SENTEZLENMESİ,
KARAKTERİZASYONU VE C5-C6 ŞEKERLERİNİN
DÖNÜŞÜMÜ ÜZERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

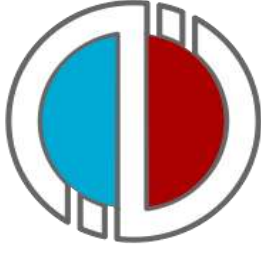
Zehra Sevde HATİPOĞLU

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Berrin BOZAN

BİLECİK, 2018



ANADOLU UNIVERSITY



**BILECIK SEYH EDEBALI
UNIVERSITY**

**Graduate School of Sciences
Department of Chemical Engineering**

**INVESTIGATION OF SYHENTHESIS AND
CHARACTERIZATION OF MONTMORILLONITE
SUPPORTED BIMETALLIC CATALYSTS AND EFFECT ON
THE CONVERSION OF C5-C6 SUGARS**

Zehra Sevde HATİPOĞLU

Master's Thesis

Thesis Advisor

Prof. Dr. Berrin BOZAN

BILECIK, 2018



BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEKLİSANS

JÜRİ ONAY FORMU

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun 06.06.2018 tarih ve 32/1 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 22.06.2018 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Zehra Sevde HATİPOĞLU'nun "*Montmorillonit Destekli Bimetalik Katalizörlerin Sentezlenmesi, Karakterizasyonu ve C5-C6 Şekerlerinin Dönüşümü Üzerine Etkilerinin İncelenmesi*" başlıklı tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak oy birliği/ oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE(TEZ DANIŞMANI): Prof. Dr. Berrin BOZAN

ÜYE: Dr. Öğr. Üye. Alev AKPINAR BORAZAN

ÜYE: Dr. Öğr. Üye. Halit Levent HOŞGÜN

ONAY

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/ MÜHÜR

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın planlanmasında ve yürütülmesinde desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, her türlü imkanı sunan sayın hocam Prof. Dr. Berrin BOZAN'a,

Çalışmalarım sırasında her konuda yardımlarını ve desteğini esirgemeyen sayın hocam Araş. Gör. Dr. Emir Zafer HOŞGÜN'e,

Karakterizasyon çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen sayın hocam Dr. Öğrt. Üyesi Halit Levent HOŞGÜN'e,

Laboratuvar çalışmalarım sırasında yardımlarını ve desteğini esirgemeyen Ebru TUNÇ, Selin ÜREY ve Hakan ERARSLAN'a,

Tez çalışmalarım sırasında maddi ve manevi her zaman yanımda olan çok değerli aileme;

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET

Bu çalışmada, biyokütle türevi şekerlerden 5-hidroksimetilfurfural, furfural, levulinik asit ve formik asit gibi platform kimyasallarının bimetallik katalizörler ile katalitik üretimi araştırılmıştır. Bimetallik katalizörlerin belirlenmesi için, öncelikle montmorillonit (MMT) destekli %5 Al, Ni, Cu, Cr, Fe, Zn geçiş metalleri yüklenmiş tek metal katalizörleri sentezlenmiştir ve verimleri karşılaştırılmıştır. En yüksek verim %5 Cr/MMT ile elde edilirken en düşük verim de %5 Fe/MMT katalizörü ile elde edilmiştir. Buna göre %5 Al, Ni, Cu, Fe geçiş metalleri ile Cr-bimetallik katalizörler sentezlenmiştir. Bu bimetallik katalizörler arasında en yüksek 5-HMF verimi Al-Cr/MMT ile, en yüksek furfural verimi Fe-Cr/MMT katalizörü ile elde edilmiştir. Sonrasında %Cu, Zn, Cr, Ni geçiş metalleri ile Fe-bimetallikler sentezlenmiştir. Bu bimetallik katalizörler arasında en yüksek 5-HMF verimi Cr-Fe/MMT ile ve en yüksek furfural verimi Cu-Fe/MMT ile elde edilmiştir. Tek metal verim karşılaştırmalarında orta değerlerde olan Ni ve Cu katalizörleri, %1, %5 oranları değiştirilerek sentezlenmiş ve verimleri karşılaştırılmıştır. En yüksek 5-HMF verimine (%22,02) %1 Ni-%5 Cu/MMT katalizörü ile ve en yüksek furfural verimine (%38,74) %5 Ni - %1 Cu/MMT katalizörü ile ulaşılmıştır. Sentezlenen bütün katalizörler BET, XRD ve NH₃-TPD ile karakterize edilmiştir. Seçilen %1 Ni - %5 Cu/MMT katalizörü ile parametre değişiklikleri üzerine, biyokütle ve biyokütleden elde edilen hidroliz sıvısı üzerine, çözelti ortamında ve tekrar kullanılabilirlik çalışmaları yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Bimetallik katalizör, 5-hidroksimetilfurfural, furfural, katalitik, biyokütle dönüşümü.

ABSTRACT

In this study, catalytic production of platform chemicals such as 5-hydroxymethylfurfural, furfural, levulinic acid and formic acid from glucose and xylose with bimetallic catalysts was investigated. First, 5% Al, Ni, Cu, Cr, Fe, Zn transition metals loaded on the montmorillonite (MMT) support were synthesized and their production yields were compared for the determination of bimetallic catalysts. While the highest product yields were obtained with 5% Cr/MMT and the lowest yield with 5% Fe/MMT catalyst. Then, Cr-bimetallic catalysts were synthesized with 5% Al, Ni, Cu, Fe transition metals. Among these bimetallic catalysts, the highest 5-HMF and furfural yields were obtained with Al-Cr/MMT, and Fe-Cr/MMT, respectively. Subsequently, Fe-bimetallics were synthesized with 5% Cu, Zn, Cr, Ni transition metals. Cr-Fe/MMT and Cu-Fe/MMT catalysts were resulted highest 5-HMF and furfural yields respectively. Furthermore, Ni-Cu/MMT bimetallic catalysts were synthesized with the ratio of 1% and 5% of bimetals. The highest 5-HMF (22.02%) and furfural (38.74%) yields were achieved with 1%Ni-5%Cu/MMT and 5%Ni-1%Cu/MMT, respectively. All catalysts synthesized were characterized by BET, XRD and NH₃-TPD. Hydrolysis fluid obtained from biomass and biomass were also studied with 1%Ni-5%Cu/MMT catalyst. Finally, solvent effect on the catalytic conversion, and reusability of the catalysts were investigated.

Keywords: Bimetallic catalyst, 5-hydroxymethylfurfural, furfural, catalytic, biomass conversion.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No:

JÜRİ ONAY SAYFASI

TEŞEKKÜR

ÖZET.....i

ABSTRACTii

İÇİNDEKİLERiii

ŞEKİLLER DİZİNİvi

ÇİZELGELER DİZİNİxii

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİxiii

1. GİRİŞ 1

2. KAYNAK TARAMASI3

2.1. Enerji, Yakıt, Kimyasal Kaynaklar ve Önemi..... 3

2.1.1. Fosil hammaddeden enerji, yakıt ve kimyasal üretimi3

2.1.2. Alternatif yakıt ve enerji kaynakları 3

2.1.3. Biyokütleden kimyasal sentezi4

2.2. Biyorafineri4

2.3. Lignoselülozik Biyokütle Bileşenleri.....6

2.3.1. Selüloz7

2.3.2. Hemiselüloz7

2.3.3. Lignin.....8

2.4. Platform Kimyasalları9

2.4.1. Glükoz.....10

2.4.2. Ksiloz11

2.4.3. HMF.....11

2.4.4. Levulinik asit12

2.4.5. Furfural13

2.5. Katalizör Kullanımı ve Önemi14

2.5.1. Katı asit katalizörler.....15

2.5.2. Destekli katalizörler16

2.5.3. Bimetalik katalizörler17

2.6. Killer20

İÇİNDEKİLER(devam ediyor)

2.6.1. Montmorillonit.....	20
2.7. Geçiş Metallerinin Kullanılması	22
2.8. Humin Oluşumu	22
3. LİTERATÜR ÖZETİ	24
4. MATERYAL VE METOTLAR	29
4.1. Materyal	29
4.2. Yöntem	29
4.2.1. Hammadde hazırlanması.....	29
4.2.2. Katalizör hazırlanması	30
4.2.3. Katalizörün karakterizasyonu	30
4.2.4. Analitik yöntemler	31
4.3. Katalitik Dönüşüm İşlemleri	35
4.3.1. En uygun bimetallik katalizörün tespit edilmesi.....	35
4.3.2. C5 ve C6 şekerlerine uygulanan katalitik dönüşüm işlemleri	36
4.3.3. Biyokütleyle uygulanan katalitik dönüşüm işlemleri	37
4.3.4. Biyokütleden elde edilen sıvı ekstreya uygulanan katalitik dönüşüm işlemleri	38
4.4. Çözücü Varlığında C5 ve C6 Şekerlerine Uygulanan Katalitik Dönüşüm İşlemleri.....	39
4.5. Katalizörün Tekrar Kullanımının İncelenmesi	39
5. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	40
5.1. Biyokütlelerin Nem İçeriklerinin Belirlenmesi.....	40
5.2. Biyokütlelerin Lignoselülozik İçeriklerinin Belirlenmesi.....	40
5.3. Sentezlenen Katalizörlerin Karakterizasyon Özelliklerinin Belirlenmesi	40
5.3.1. Katalizörlerin BET yüzey alanı ve gözenek özelliklerinin belirlenmesi	40
5.3.2. Katalizörlerin XRD ile yapısal özelliklerinin belirlenmesi	48
5.3.3. Katalizörlerin NH ₃ -TPD yöntemi ile asitliklerinin belirlenmesi	54
5.4. Katalitik Dönüşüm İşlemleri için Bimetallik Katalizörlerin Belirlenmesi.....	59
5.4.1. Monometal katalizörleri ile glikozun katalitik dönüşümü.....	59
5.4.2. Monometal katalizörleri ile ksilozun katalitik dönüşümü	63
5.5. Krom/MMT Bimetallik Katalizörlerinin Katalitik Dönüşüm Etkilerinin İncelenmesi.....	66

İÇİNDEKİLER(devam ediyor)

5.5.1. Krom/MMT bimetalik katalizörlerinin glikoz dönüşümüne etkilerinin incelenmesi	66
5.5.2. Krom/MMT bimetalik katalizörlerinin ksiloz dönüşümüne etkilerinin incelenmesi	70
5.6. Demir/MMT Bimetalik Katalizörlerinin Katalitik Dönüşüme Etkilerinin İncelenmesi.....	73
5.6.1. Demir/MMT bimetalik katalizörlerinin glikoz dönüşümüne etkilerinin incelenmesi	73
5.6.2. Demir/MMT bimetalik katalizörlerinin ksiloz dönüşümüne etkilerinin incelenmesi	77
5.7. Farklı Oranlardaki Nikel-Bakır/MMT ve Demir-Çinko/MMT Bimetalik Katalizörlerinin Katalitik Dönüşüme Etkilerinin İncelenmesi	79
5.7.1. Nikel-Bakır/MMT ve Demir-Çinko/MMT bimetalik katalizörlerinin glikoz dönüşümüne etkilerinin incelenmesi	80
5.7.2. Nikel-Bakır/MMT ve Demir-Çinko/MMT bimetalik katalizörlerinin ksiloz dönüşümüne etkilerinin incelenmesi	83
5.8. Seçilen %5Ni-%1Cu/MMT Bimetalik Katalizörünün Ksiloz Dönüşümünde Parametrelerinin İncelenmesi	86
5.8.1. Sıcaklığın ksiloz dönüşümüne etkisinin incelenmesi	86
5.8.2. Başlangıçta kullanılan katalizör miktarının dönüşüme etkisinin incelenmesi	88
5.8.3. Katalizörün tekrar kullanımının incelenmesi.....	90
5.9. Seçilen %1Ni-%5Cu/MMT Bimetalik Katalizörünün Glikoz Dönüşüm Parametreleri, Biyokütle ve Biyokütle Sıvısının Dönüşümünün İncelenmesi	91
5.9.1. Sıcaklığın glikoz dönüşümüne etkisinin incelenmesi	92
5.9.2. Başlangıçta kullanılan katalizör miktarının dönüşüme etkisinin incelenmesi	94
5.9.3. Biyokütle dönüşümüne etkisinin incelenmesi	97
5.9.4. Biyokütleden elde edilen hidroliz sıvısının dönüşümüne etkisinin incelenmesi	101
5.9.5. Çözelti içerisinde dönüşümün etkilerinin incelenmesi	105
5.9.6. Katalizörün tekrar kullanımının incelenmesi.....	108
6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	110
KAYNAKLAR	

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Lignoselülozik biyokütlenin yapısı ve ön işlem sonrasındaki yapısı (Bhatia vd., 2012).	6
Şekil 2.2. Selülozun molekül yapısı (Thakur vd., 2014).	7
Şekil 2.3. Hemiselülozun molekül yapısı (Kulkarni vd., 2012).	8
Şekil 2.4. Ligninin molekül yapısı (Machado vd., 2016).	9
Şekil 2.5. Selülozun glikoz, HMF ve diğer yan ürünlere dönüşüm mekanizması.....	11
Şekil 2.6. Hemiselülozun ksiloz, furfural ve diğer yan ürünlere dönüşüm mekanizması.....	11
Şekil 2.7. Montmorillonit kilinin yapısı (Tcherbi-Narteh vd., 2013).	21
Şekil 4.1. C5, C6 şekerleri ve değerli kimyasalların YBSK ile ayrılması.	31
Şekil 4.2. YBSK analizi sonucu C5, C6 şekerleri ve değerli kimyasallara ait kalibrasyon doğruları.	32
Şekil 5.1. MMT ve MMT destekli %5 oranında Al, Zn, Cu, Cr, Fe, Ni metalleri yüklenmiş katalizörlerinin N ₂ adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri.	43
Şekil 5.2. MMT, %5Cr/MMT ve MMT destekli %5 oranında Ni, Cu, Al, Fe ile birlikte yüklenen Cr-bimetalik katalizörlerinin N ₂ adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri.	44
Şekil 5.3. MMT, %5Fe/MMT ve MMT destekli %5 oranında Ni, Cu, Zn, Cr ile birlikte yüklenen Fe-bimetalik katalizörlerinin N ₂ adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri.	44
Şekil 5.4. MMT destekli %5 ve %1 oranında Ni-Cu ve Fe-Zn bimetalik katalizörlerinin N ₂ adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri.....	45
Şekil 5.5. MMT ve MMT destekli %5 oranında Al, Zn, Cu, Cr, Fe, Ni metalleri yüklenmiş katalizörlerinin gözenek dağılımı.	46
Şekil 5.6. MMT, %5 Cr/MMT ve MMT destekli %5 oranında Ni, Cu, Al, Fe ile birlikte yüklenen Cr-bimetalik katalizörlerinin gözenek dağılımı.....	46
Şekil 5.7. MMT, %5 Fe/MMT ve MMT destekli %5 oranında Ni, Cu, Zn, Cr ile birlikte yüklenen Fe-bimetalik katalizörlerinin gözenek dağılımı.....	47
Şekil 5.8. MMT destekli %5 ve %1 oranında Ni-Cu ve Fe-Zn bimetalik katalizörlerinin gözenek dağılımı.	47
Şekil 5.9. MMT ve MMT destekli %5 oranında Al, Zn, Cu, Cr, Fe, Ni metalleri yüklenmiş katalizörlerin XRD desenleri.	49

ŞEKİLLER DİZİNİ(devam ediyor)

Şekil 5.10. %5 Cr/MMT ve MMT destekli %5 oranında Ni, Cu, Al, Fe ile birlikte yüklenen Cr-bimetalik katalizörlerinin XRD desenleri.	50
Şekil 5.11. %5 Fe/MMT ve MMT destekli %5 oranında Ni, Cu, Zn, Cr ile birlikte yüklenen Fe-bimetalik katalizörlerinin XRD desenleri.	51
Şekil 5.12. MMT destekli %5 ve %1 oranında Ni-Cu ve Fe-Zn bimetalik katalizörlerinin XRD desenleri.	52
Şekil 5.13. MMT ve MMT destekli %5 oranında Al, Zn, Cu, Cr, Fe, Ni metalleri yüklenmiş katalizörlerinin NH ₃ -TPD eğrileri.	54
Şekil 5.14. %5 Cr/MMT ve MMT destekli %5 oranında Ni, Cu, Al, Fe ile birlikte yüklenen Cr-bimetalik katalizörlerinin NH ₃ -TPD eğrileri.....	55
Şekil 5.15. %5 Fe/MMT ve MMT destekli %5 oranında Ni, Cu, Zn, Cr ile birlikte yüklenen Fe-bimetalik katalizörlerinin NH ₃ -TPD eğrileri.....	56
Şekil 5.16. MMT destekli %5 ve %1 oranında Ni-Cu ve Fe-Zn bimetalik katalizörlerinin NH ₃ -TPD eğrileri.....	58
Şekil 5.17. MMT destekli %5 oranında Al, Cu, Ni, Cr, Fe, Zn metalleri yüklenmiş katalizörlerinin toplam glikoz dönüşümü üzerine etkisi.	59
Şekil 5.18. MMT destekli %5 oranında Al, Cu, Ni, Cr, Fe, Zn metalleri yüklenmiş katalizörlerinin 5-HMF verimi üzerine etkisi.	60
Şekil 5.19. MMT destekli %5 oranında Al, Cu, Ni, Cr, Fe, Zn metalleri yüklenmiş katalizörlerinin formik asit verimi üzerine etkisi.	61
Şekil 5.20. MMT destekli %5 oranında Al, Cu, Ni, Cr, Fe, Zn metalleri yüklenmiş katalizörlerinin levulinik asit verimi üzerine etkisi.....	62
Şekil 5.21. MMT destekli %5 oranında Al, Cu, Ni, Cr, Fe, Zn metalleri yüklenmiş katalizörlerinin toplam ksiloz dönüşümü üzerine etkisi.....	63
Şekil 22. MMT destekli %5 oranında Al, Cu, Ni, Cr, Fe, Zn metalleri yüklenmiş katalizörlerinin furfural verimi üzerine etkisi.	64
Şekil 5.23. MMT destekli %5 oranında Al, Cu, Ni, Cr, Fe, Zn metalleri yüklenmiş katalizörlerinin formik asit verimi üzerine etkisi.	65
Şekil 5.24. Al-Cr/MMT, Ni-Cr/MMT, Fe-Cr/MMT, Cu-Cr/MMT ve Cr/MMT katalizörlerinin toplam glikoz dönüşümüne etkisi.	67

ŞEKİLLER DİZİNİ(devam ediyor)

Şekil 5.25. Al-Cr/MMT, Ni-Cr/MMT, Fe-Cr/MMT, Cu-Cr/MMT ve Cr/MMT katalizörlerinin 5-HMF verimine etkisi.	68
Şekil 5.26. Al-Cr/MMT, Ni-Cr/MMT, Fe-Cr/MMT, Cu-Cr/MMT ve Cr/MMT katalizörlerinin formik asit verimine etkisi.	69
Şekil 5.27. Al-Cr/MMT, Ni-Cr/MMT, Fe-Cr/MMT, Cu-Cr/MMT ve Cr/MMT katalizörlerinin levulinik asit verimine etkisi.	70
Şekil 5.28. Al-Cr/MMT, Ni-Cr/MMT, Fe-Cr/MMT, Cu-Cr/MMT ve Cr/MMT katalizörlerinin furfural verimine etkisi.	71
Şekil 5.29. Al-Cr/MMT, Ni-Cr/MMT, Fe-Cr/MMT, Cu-Cr/MMT ve Cr/MMT katalizörlerinin toplam ksiloz dönüşümüne etkisi.	72
Şekil 5.30. Al-Cr/MMT, Ni-Cr/MMT, Fe-Cr/MMT, Cu-Cr/MMT ve Cr/MMT katalizörlerinin furfural verime etkisi.	73
Şekil 5.31. Al-Cr/MMT, Ni-Cr/MMT, Fe-Cr/MMT, Cu-Cr/MMT ve Cr/MMT katalizörlerinin formik asit verimine etkisi.	74
Şekil 5.32. Cu-Fe/MMT, Ni-Fe/MMT, Zn-Fe/MMT, Cr-Fe/MMT ve Fe-MMT katalizörlerinin toplam glikoz dönüşümüne etkisi.	76
Şekil 5.33. Cu-Fe/MMT, Ni-Fe/MMT, Zn-Fe/MMT, Cr-Fe/MMT ve Fe-MMT katalizörlerinin HMF verimine etkisi.	77
Şekil 5.34. Cu-Fe/MMT, Ni-Fe/MMT, Zn-Fe/MMT, Cr-Fe/MMT ve Fe-MMT katalizörlerinin formik asit verimine etkisi.	78
Şekil 5.35. Cu-Fe/MMT, Ni-Fe/MMT, Zn-Fe/MMT, Cr-Fe/MMT ve Fe-MMT katalizörlerinin levulinik asit verimine etkisi.	79
Şekil 5.36. Cu-Fe/MMT, Ni-Fe/MMT, Zn-Fe/MMT, Cr-Fe/MMT ve Fe-MMT katalizörlerinin furfural verimine etkisi.	80
Şekil 5.37. Cu-Fe/MMT, Ni-Fe/MMT, Zn-Fe/MMT, Cr-Fe/MMT ve Fe-MMT katalizörlerinin toplam ksiloz dönüşümüne etkisi.	81
Şekil 5.38. Cu-Fe/MMT, Ni-Fe/MMT, Zn-Fe/MMT, Cr-Fe/MMT ve Fe-MMT katalizörlerinin furfural verimine etkisi.	82
Şekil 5.39. Cu-Fe/MMT, Ni-Fe/MMT, Zn-Fe/MMT, Cr-Fe/MMT ve Fe-MMT katalizörlerinin formik asit verimine etkisi.	83

ŞEKİLLER DİZİNİ(devam ediyor)

Şekil 5.40. MMT destekli %5 ve %1 oranında Ni-Cu ve Fe-Zn bimetalik katalizörlerinin toplam glikoz dönüşümüne etkisi.	85
Şekil 5.41. MMT destekli %5 ve %1 oranında Ni-Cu ve Fe-Zn bimetalik katalizörlerinin HMF verimine etkisi.	86
Şekil 5.42. MMT destekli %5 ve %1 oranında Ni-Cu ve Fe-Zn bimetalik katalizörlerinin formik asit verimine etkisi.	86
Şekil 5.43. MMT destekli %5 ve %1 oranında Ni-Cu ve Fe-Zn bimetalik katalizörlerinin levulinik asit verimine etkisi.	87
Şekil 5.44. MMT destekli %5 ve %1 oranında Ni-Cu ve Fe-Zn bimetalik katalizörlerinin furfural verimine etkisi.	88
Şekil 5.45. MMT destekli %5 ve %1 oranında Ni-Cu ve Fe-Zn bimetalik katalizörlerinin toplam ksiloz dönüşümüne etkisi.	89
Şekil 5.46. MMT destekli %5 ve %1 oranında Ni-Cu ve Fe-Zn bimetalik katalizörlerinin furfural verimine etkisi.	90
Şekil 5.47. MMT destekli %5 ve %1 oranında Ni-Cu ve Fe-Zn bimetalik katalizörlerinin formik asit verimine etkisi.	91
Şekil 5.48. %5Ni-%1Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde sıcaklığın toplam ksiloz dönüşümüne etkisi.	93
Şekil 5.49. %5Ni-%1Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde sıcaklığın furfural verimine etkisi.	94
Şekil 5.50. %5Ni-%1Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde sıcaklığın formik asit verimine etkisi.	94
Şekil 5.51. %5Ni-%1Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde katalizör miktarının toplam ksiloz dönüşümüne etkisi.	95
Şekil 5.52. %5Ni-%1Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde katalizör miktarının furfural verimine etkisi.	96
Şekil 5.53. %5Ni-%1Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde katalizör miktarının formik asit verimine etkisi.	97
Şekil 5.54. %5Ni-%1Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde katalizörün tekrar kullanımının toplam ksiloz dönüşümüne etkisi.	98

ŞEKİLLER DİZİNİ(devam ediyor)

Şekil 5.55. %5Ni-%1Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde katalizörün tekrar kullanımının furfural verimine etkisi.	98
Şekil 5.56. %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde sıcaklığın toplam glikoz dönüşümüne etkisi.	100
Şekil 5.57. %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde sıcaklığın HMF verimine etkisi.	101
Şekil 5.58. %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde sıcaklığın formik asit verimine etkisi.	102
Şekil 5.59. %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde sıcaklığın levulinik asit verimine etkisi.	103
Şekil 5.60. %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde sıcaklığın furfural verimine etkisi.	103
Şekil 5.61. %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde katalizör miktarının toplam glikoz dönüşümüne etkisi.	104
Şekil 5.62. %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde katalizör miktarının HMF verimine etkisi.	105
Şekil 5.63. %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde katalizör miktarının formik asit verimine etkisi.	106
Şekil 5.64. %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde katalizör miktarının levulinik asit verimine etkisi.	106
Şekil 5.65. %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde katalizör miktarının furfural verimine etkisi.	107
Şekil 5.66. %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde farklı hammadde kullanımı ile elde edilen glikoz verimleri	108
Şekil 5.67. %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde farklı hammadde kullanımı ile elde edilen ksiloz verimleri.	109
Şekil 5.68. %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde farklı hammadde kullanımı ile elde edilen HMF verimleri.	110
Şekil 5.69. %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde farklı hammadde kullanımı ile elde edilen furfural verimleri.	111

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Çeşitli lignoselülozik biyokütlelerin bileşenleri (Taarning vd., 2010).	7
Çizelge 4.1. YBSK analizi sonucu standart şeker bileşiklerinin kalibrasyon doğrularının denklemleri.....	32
Çizelge 5.1. Fındık kabukları, haşhaş sapları ve ayçiçek saplarının lignoselülozik içerikleri.....	39
Çizelge 5.2. MMT ve MMT destekli %5 oranında Al, Cu, Fe, Ni, Zn ve Cr metal katalizörlerinin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapı özellikleri.....	40
Çizelge 5.3. MMT, %5-Cr/MMT ve MMT destekli %5 oranında Ni, Cu, Al, Fe ile birlikte yüklenen Cr-bimetalik katalizörlerinin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapı özellikleri.....	41
Çizelge 5.4. MMT, %5-Fe/MMT ve MMT destekli %5 oranında Ni, Cu, Zn, Cr ile birlikte yüklenen Fe-bimetalik katalizörlerinin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapı özellikleri.....	42
Çizelge 5.5. MMT destekli %5 ve %1 oranında Ni-Cu ve Fe-Zn bimetalik katalizörlerinin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapı özellikleri.....	42
Çizelge 5.6. MMT ve MMT destekli %5 oranında Al, Cu, Fe, Ni, Zn ve Cr metal katalizörlerinin zayıf asitlik, kuvvetli asitlik ve toplam asitlikleri.....	53
Çizelge 5.7. %5-Cr/MMT ve MMT destekli %5 oranında Ni, Cu, Al, Fe ile birlikte yüklenen Cr-bimetalik katalizörlerinin zayıf asitlik, kuvvetli asitlik ve toplam asitlikleri.	54
Çizelge 5.8. %5-Fe/MMT ve MMT destekli %5 oranında Ni, Cu, Zn, Cr ile birlikte yüklenen Fe-bimetalik katalizörlerinin zayıf asitlik, kuvvetli asitlik ve toplam asitlikleri.	55
Çizelge 5.9. MMT destekli %5 ve %1 oranında Ni-Cu ve Fe-Zn bimetalik katalizörlerinin zayıf asitlik, kuvvetli asitlik ve toplam asitlikleri.....	57

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

BET	:Brunauer-Emmett-Teller
MMT	:Montmorillonit
NH₃-TPD	:Sıcaklık programlı amonyak desorpsiyonu
XRD	:X-Işını kırınım
YBSK	:Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi
Al/MMT	:Alüminyum metali yüklenmiş montmorillonit katalizörü
Al-Cr/MMT	:Alüminyum ve krom metalleri yüklenmiş montmorillonit katalizörü
Cr/MMT	:Krom metali yüklenmiş montmorillonit katalizörü
Cr-Fe/MMT	:Krom ve demir metalleri yüklenmiş montmorillonit katalizörü
Cu/MMT	:Bakır metali yüklenmiş montmorillonit katalizörü
Cu-Cr/MMT	:Bakır ve krom metalleri yüklenmiş montmorillonit katalizörü
Cu-Fe/MMT	:Bakır ve demir metalleri yüklenmiş montmorillonit katalizörü
Fe/MMT	:Demir metali yüklenmiş montmorillonit katalizörü
Fe-Cr/MMT	:Demir ve krom metalleri yüklenmiş montmorillonit katalizörü
Ni/MMT	:Nikel metali yüklenmiş montmorillonit katalizörü
Ni-Cr/MMT	:Nikel ve krom metalleri yüklenmiş montmorillonit katalizörü
Ni-Fe/MMT	:Nikel ve demir metalleri yüklenmiş montmorillonit katalizörü
Zn/MMT	:Çinko metali yüklenmiş montmorillonit katalizörü
Zn-Fe/MMT	:Çinko ve demir yüklenmiş montmorillonit katalizörü
%5Ni-%5Cu/MMT	:%5oranlarında nikel ve bakır yüklenmiş Montmorillonit katalizörü

%5Ni-%1Cu/MMT :%5 oranında nikel ve %1 oranında bakır yüklenmiş Montmorillonit katalizörü

%1Ni-%5Cu/MMT :%1 oranında nikel ve %5 oranında bakır yüklenmiş Montmorillonit katalizörü

%5Fe-%5Zn/MMT :%5 oranlarında demir ve çinko yüklenmiş Montmorillonit katalizörü

%1Fe-%5Zn/MMT :%1 oranında demir ve %5 oranında çinko yüklenmiş Montmorillonit katalizörü

%5Fe-%1Zn/MMT :%5 oranında demir ve %1 oranında çinko yüklenmiş Montmorillonit katalizörü

1. GİRİŞ

Lignoselülozik biyokütlenin, kimyasal madde ve yakıtların üretiminde fosil yakıt kaynaklarına olan bağımlılığı azaltmada büyük bir önemi vardır. Lignoselülozik biyokütle hem yenilenebilir ve hem de sürdürülebilir olması ile büyük avantaj sağlamaktadır. Aynı şekilde fosil yakıt kaynakları yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji kaynakları değildir. Sera etkisi yayılımına neden olmasından dolayı da çevre üzerindeki olumsuz etkileri oldukça fazladır.

Her geçen gün teknolojinin gelişmesi ile artan teknolojik ürünler, enerjiye duyulan ihtiyacın da artmasına neden olmaktadır. Sanayi devriminden sonra ulaşım, iletişim ve ilaç sektörü açısından büyük ölçüde gelişim kaydedildi. 20. yüzyılda kömür ve petrol gibi doğal kaynaklar büyük oranda enerji ve kimyasallara dönüştürüldü (Ohta, vd., 1998). Sürdürülemeyen enerji kaynaklarına alternatif olarak sürdürülebilir enerji kaynaklarının kullanımı gün geçtikçe artmaya başladı. Sürdürülebilir enerji kaynaklarından biyokütle, çeşitli endüstriyel, orman ve evsel atıklardan oluşmaktadır.

Biyokütle kaynağının tam olarak değerlendirilmesi için biyorafineri uygulamaları söz konusu olmaktadır. Biyorafineri; yakıtları, enerji ve kimyasalları dönüştürme prosesleri ve ekipmanlarını bütünleştiren bir tesistir (Perlack, vd., 2005).

Selüloz, hemiselüloz ve lignin içeren lignoselülozik biyokütle kaynaklarıdır. Lignoselülozik biyokütle kaynakları en ucuz ve en yaygın olarak kullanılan hammaddelerdir. Atık olmaları nedeni ile başka bir sektörü etkilemezler (Alonso, vd., 2012).

Biyokütlenin dönüşümü sırasında alkoller, C5 ve C6 şekerleri gibi ara ürünler ortaya çıkmaktadır. C5 ve C6 şekerleri; HMF, furfural ve levulinik asit oluşumunda etkindir. 6 karbonlu olan glikoz şekerinin izomerizasyonu ile fruktoz, fruktozun dehidrasyonu ile HMF oluşmaktadır (Alonso, vd., 2012). Aynı zamanda HMF rehidrasyon reaksiyonları ile levulinik asit ve formik asite dönüşmektedir (Yu, vd., 2016). Dekarbonilasyon reaksiyonları ile de HMF, furfurala dönüşmektedir (Kaldström, vd., 2011). Hemiselülozun parçalanmasıyla oluşan birincil bileşen ksilozdur. Ksilozun izomerizasyonu ile ksiluloz oluşur ve ksilulozun dehidrasyonu ile furfural oluşmaktadır (Alonso, vd., 2012). Furfural da furfuril alkol ya da formik asite dönüşür (Weingarten, vd., 2012).

Dönüşüm işlemleri sırasında meydana gelen platform molekülleri çok yönlü kimyasallar olarak tanımlanmıştır (Bozell, vd., 2010). Bu platform kimyasalları, şeker molekülleri (glikoz, ksiloz), polioller (sorbitol, ksilitol, gliserol), furanlar (furfural, HMF) ve asitler (süksinik ve levulinik asit) şeklindedir.

Katalizörler, homojen ve heterojen katalizörler olarak ikiye ayrılmaktadır. Biyorafineri işlemlerinde heterojen katalizör kullanımı daha avantajlıdır. Bu heterojen katalizörlerden katı asit katalizörlerinin kullanımı; çevre dostu, sürdürülebilir, geri dönüştürülebilir, prosten kolayca ayrılabilir, düşük maliyet ve düşük korozif etkiye sahip olması nedeniyle tercih edilmektedir (Rackemann, vd., 2011). Katı asit katalizörlerde ayrıca ikinci bir metal kullanımı yükseltici etki sağlar, seçiciliğin ve verimin artmasında yardımcı olur ve bunlara bimetallik katalizör denilmektedir. Bimetallik katalizör kullanımı birçok nedenden dolayı ilginç bir strateji göstermektedir. Geometrik, elektronik, stabilize edici, sinerjik etkiler ve çift işlevli etkilere sahip olması nedeniyle avantaj sunmaktadır (Alonso, vd., 2012).

Bu çalışmada, bimetallik katalizörler varlığında 5-hidroksimetilfurfural, furfural ve levulinik asit üretimi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla sentezlenen farklı bimetallik katalizörler ile glikoz, ksiloz, çeşitli biyokütle (Haşhaş sapı, fındık kabuğu ve ayçiçeği sapı), biyokütleden elde edilen hidroliz sıvılarına ve çözelti ortamında da katalitik dönüşüm işlemleri uygulanmıştır. Bimetallik katalizörler, montmorillonit destekli çeşitli metaller yardımıyla elde edilmiştir. Aynı zamanda katalizör yükleme oranı, kullanılan katalizör miktarı ve sıcaklıklar değiştirilerek ürün verimleri üzerine etkileri incelenmiştir ve sentezlenen katalizörlerin tekrar tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir.

2. KAYNAK TARAMASI

2.1. Enerji, Yakıt, Kimyasal Kaynaklar ve Önemi

Günümüzde enerji, yakıt ve kimyasal üretimleri için mevcut kaynaklar ve alternatif kaynaklar büyük önem taşımaktadır. Her geçen gün gelişen teknolojinin getirileri, enerji, yakıt ve kimyasalları kullanma oranını artırmaktadır. Bu durumda sürdürülemez ve yenilenemez olan mevcut kaynaklara ek olarak alternatif kaynak arayışına yönelme gerçekleşmiştir. Bu alternatif kaynak arayışları üzerine çeşitli çalışmalar devam etmektedir (Sahu, 2011).

2.1.1. Fosil hammaddeden enerji, yakıt ve kimyasal üretimi

Günümüzde yakıt, enerji ve kimyasalların %90'ından fazlası fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Bu hammadde potansiyel enerji taşıyıcısı olan enerji, ısı ve hidrojen üretimi için kullanılır. Benzin üretiminde, kömür sentez gazı haline dönüştürülür ve sonra Fischer-Tropsch sentezi yoluyla yakıt haline dönüştürülür (Sahu, 2011). Metan, düşük dönüşümle 430°C'de metanol ve formaldehit elde etmek için hava veya oksijen ile reaksiyona girer (Sahu, 2011). Enerji taşıyıcısı olan hidrojen buhar reformasyonu işlemi ile üretilir (Jacobsen, 2004). Olefinler (etilen, propilen ve bütadien) ve aromatikler (benzen, tolüen, p-ksilen ve o-ksilen) petrokimyasallardan (gaz ve petrol) sentezlenir.

2.1.2. Alternatif yakıt ve enerji kaynakları

Günümüzde yakıt ve enerji üretimi fosil kaynaklara bağlıdır. Enerji ve yakıt için fosil kaynakların kullanılmasında önemli hususlar bulunmaktadır. Bu hususlardan ilki; fosil kaynakların sonlu olması yani yenilenebilir olmamasıdır. Enerji talebinin her geçen gün artması ile mevcut kaynaklar tükenmeye başlamaktadır. Buna bağlı olarak da petrol fiyatlarındaki artış gün geçtikçe büyümektedir. İkinci önemli husus, CO₂ oranının artmasından dolayı atmosferde küresel ısınma ve iklim sorunları ortaya çıkmaktadır. Üçüncü önemli husus, fosil yakıt rezervleri dünya üzerinde eşit bir dağılıma sahip değildir. Dördüncüsü önemli husus ise, dünya genelinde siyasi, ekonomik ve güvenlik konularının temeli olmasından kaynaklanmaktadır. Burada özetlenen önemli hususlar ve olumsuzluklar, toplumun yenilenebilir ve sürdürülebilir kaynak arayışını artırmıştır.

Fosil yakıt kaynaklarına alternatif olan kaynaklar, sürdürülebilir ve çevre dostu olması ile umut sağlamaktadır. Bu kaynakların geliştirilmesi için birçok yol vardır ve çalışmalar her geçen gün artmaktadır.

Yakıt ve enerji üretimi için çok çeşitli kaynaklar mevcuttur. Bunun yanı sıra kimyasal üretimi için alternatif kaynak seçeneği değişmektedir. Kimyasal üretiminde alternatif kaynak olarak biyokütle gösterilebilir. Biyokütle sentezlenebilir, sürdürülebilir ve yenilebilir olması ile kimyasal üretimine seçenek oluşturmaktadır. Biyokütle, endüstriyel toplumumuz için organik karbon kaynağıdır (Quo, 2005).

2.1.3. Biyokütleden kimyasal sentezi

Alternatif kaynakların yenilenebilir ve sürdürülebilir olması sebebi ile biyokütleden kimyasal üretimi üzerinde büyük bir etki yapması beklenmektedir. Biyolojik bazlı birçok yığın, kimyasal için geniş bir kaynak oluşturacaktır. Polisakkaritlerin (selüloz, hemiselüloz) veya şekerlerin dönüştürülmesi teknolojileri ile platform kimyasallarının sentezi henüz başlangıç aşamasındadır (Simonetti, vd., 2008; Goswami, vd., 2007).

Hidroliz prosesi ile selülozun glikoza dönüşümü biyokütleden kimyasal üretimine bir örnektir (Yamaguchi, vd., 2009; Takagaki, vd., 2008). Glikoz ve fruktoz, su veya organik ortamda katı asit katalizörler kullanılarak 5-Hidroksimetilfurfural'a dehidrate olabildiği gibi selüloz hidrolize olmakta, aynı zamanda kimyasal işlem görmemiş biyokütle ürünlerinden de platform kimyasalları sentezlenmektedir. Diğer gelişmekte olan kimyasal yöntemler ise yağ asitlerinden polimer yapı taşlarının üretilmesidir.

2.2. Biyorafineri

Biyorafineri, yakıt, enerji ve kimyasalların üretilmesi için biyokütle dönüştürme prosesleri ve ekipmanlarını içeren tesistir. Amaç, bu prosesleri uygulayarak biyokütle kaynaklarının değerlendirilmesini sağlamaktır (Perlack, vd., 2005). Biyorafineri kavramı, yakıt ve petrol ürünlerinin üretildiği petrol rafinerileri ile benzerdir. Termal, kimyasal ve biyolojik süreçleri içermektedir.

Lignoselülozik biyorafineride genel olarak ağaç, sap, saman gibi kuru lignoselülozlar tercih edilmektedir. Bu hammaddeler bir dizi işlemlere sokulmaktadırlar. Bu işlemler sonucunda enerji, kimyasallar ve biyolojik türevli

ürünlere dönüşürler. Petrol türevi ürünler ile karşılaştırıldığında, kirlilik oluşturmeyen, toksik olmayan, çevre dostu olan, sağlığa zararlı olmayan ve sürdürülebilir olan ürünlerdir. Biyorafinerinin ekonomik olması için geniş bir üretim hacmine sahip olması beklenmektedir ve ayrıca biyokütle taşınması da pahalı olmaktadır.

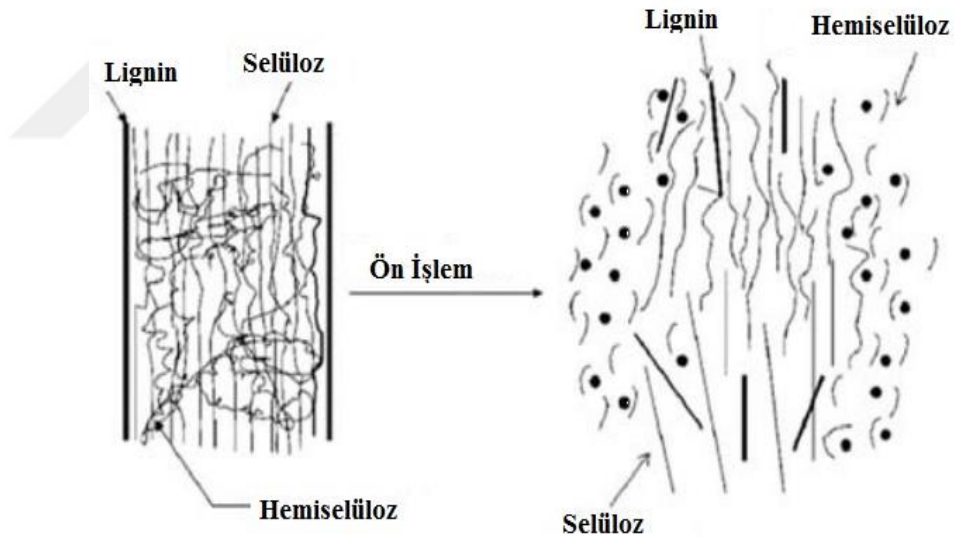
Literatürde 3 çeşit biyorafineri bulunmaktadır. Bunlardan birincisi, tek bir hammadde ve tek bir ürünün üretilmesi için kullanılan procestir. İkincisi, tek bir besleme stoğu ile birden fazla kimyasal, enerji ve biyomateryalin üretilmesi için birçok prosesin kullanılmasıdır. Üçüncüsü ise, çeşitli hammadde ve işleme prosesleri kullanılarak birden ve fazla ürünün elde edilmesidir. Bazı yan ürünler de meydana gelebilmektedir. Birden fazla ürün üretilmesinde en karlı prosesin tespiti yapılabilmektedir.

3 aşamalı biyorafineri sisteminin 1. aşamasında, biyokütle bileşenlerine ayrılır. De-polimerizasyon ünitesinde biyokütle, selüloz, hemiselüloz, lignin, proteinler, aminoasitler, mineraller, ince kimyasallar ve farmasötik bileşiklere ayrılmaktadır. Birinci aşamada genel olarak; filtrasyon, çözücü ekstraksiyonu ve damıtma yapılmaktadır. İkinci aşama, ara ürünlerin değerli nihai ürünlere ve kimyasal ara ürünlere dönüştürülmesidir. Bu sayede ikincil rafine gerçekleştirilmiş olmaktadır. Kimyasal ara ürünler, alkoller, asitler, glikoz, ksiloz ve HMF gibi platform kimyasallarıdır. İkinci aşamada, gazlaştırma, sıvılaştırma gibi termokimyasal işlemler ve fermentasyon gibi biyokimyasal işlemler uygulanmaktadır. Üçüncü aşamada ise, kimyasal ara ürünlerin daha yüksek katma değere sahip ürünlere dönüştürülmesidir.

Farklı ürün oluşumlarının desteklenmesi için iki farklı biyorafineri platformu bulunmaktadır. Bunlardan ilki şeker platformudur. Burada, biyokütle hammaddelerinden ekstrakte edilen şekerlerin hidroliz ve kemokatalitik yollarla fermentasyonudur. İkincisi ise, sentez platformudur. Bu da, termokimyasal dönüştürme süreçleri, biyokütle besleme stoklarının gazlaştırılması ve dönüşüm proseslerinden gelen yan ürünlere odaklanmasıdır (Sahu, 2011).

2.3. Lignoselülozik Biyokütle Bileşenleri

Lignoselülozik biyokütle, düşük maliyetli ve yaygın olarak bulunan yenilenebilir ve en umut verici karbon kaynağıdır. Şekil 2.1’de gösterildiği üzere lignoselülozik biyokütle; selüloz, hemiselüloz ve lignin olmak üzere 3 ana bileşenden oluşmaktadır. Yapısında ekstraktif maddeler ve küller de bulunmaktadır. Selüloz, lignoselülozik biyokütlenin %40-50’sini içermektedir ve homopolimerdir. Hemiselüloz, lignoselülozik biyokütlenin %15-30’unu oluşturmaktadır. Selüloza göre, düşük polimer derecesine sahip amorf ve dallı bir polimerdir. Hemiselülozun yapısı lignoselülozun yapısına bağlı olarak değişmektedir. Pentozlar, heksozlar ve üronik asitlerden oluşabilmektedir. Lignin, lignoselülozik biyokütlenin %15-30’unu oluşturmaktadır. Aromatik işlevsellik açısından zengindir. 3 ana monomerden oluşur (Alonso, vd., 2012). Çizelge 2.1’de gösterildiği üzere çeşitli lignoselülozik biyokütlelerin bileşenleri farklı oranlardadır.



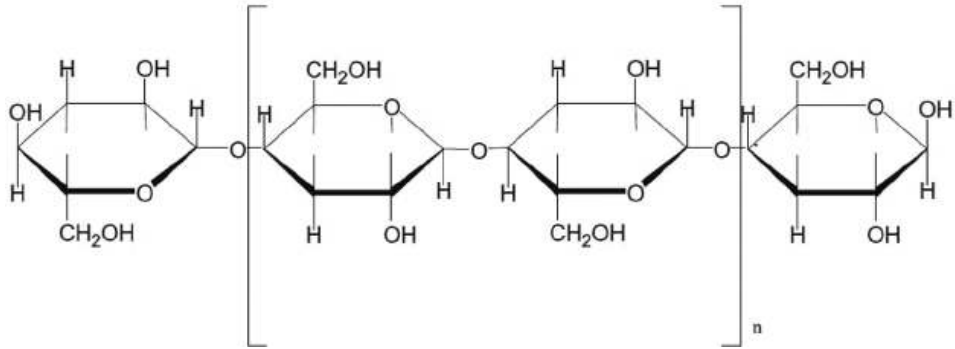
Şekil 2.1. Lignoselülozik biyokütlenin yapısı ve ön işlem sonrasındaki yapısı (Bhatia, vd., 2012).

Çizelge 2.1. Çeşitli lignoselülozik biyokütlelerin bileşenleri (Taarning, vd., 2010).

Lignoselülozik biyokütle	Selüloz (%)	Hemiselüloz (%)	Lignin (%)
Mısır Koçanı	45	35	15
Buğday Samanı	30	50	15
Çeltik Samanı	32	24	18
Küspe	33	30	19
Mısır samanı	45	31	12

2.3.1. Selüloz

Selüloz, glikoz birimlerinden oluşan doğrusal bir kristalimsi polimerdir. Yüksek kristallliğe sahip olması nedeni ile glikoza hidroliz edilmesi zordur. β -(1-4)-glikosidik bağları ile bağlanan glikoz monomerlerden oluşur. Selüloz, hem kristalin hem de amorf yapıda bulunabilmektedir. Kristaline göre amorf formdaki selüloz enzimatik bozunmaya daha duyarlıdır (Alonso, vd., 2012). Selüloz molekülünün yapısı Şekil 2.2’de gösterilmiştir.

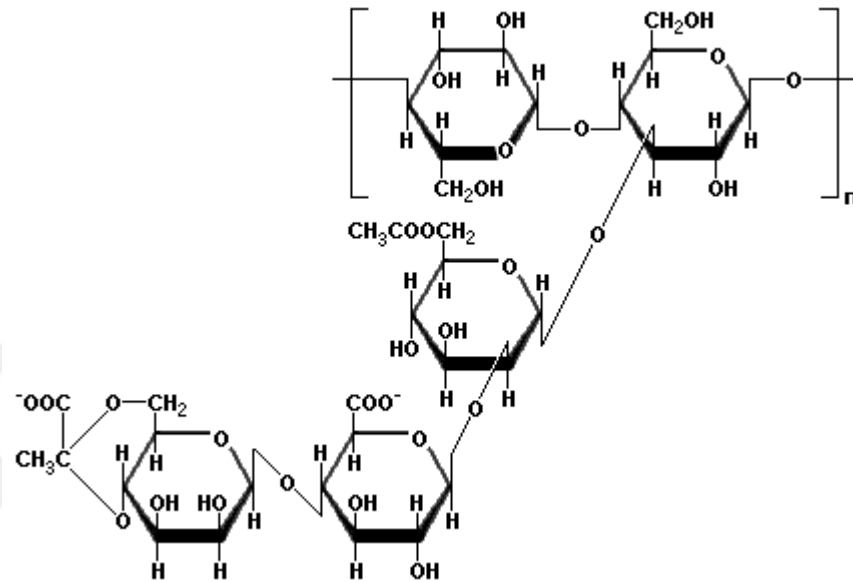


Şekil 2.2. Selülozun molekül yapısı (Thakur, vd., 2014).

2.3.2. Hemiselüloz

Hemiselüloz, β -(1,4)-glikosidik bağlarla ve bazen β -(1,3)-glikosidik bağlarla bağlanmış kısa dalları olan bir homopolimer veya bir heteropolimerdir. Hemiselüloz, farklı şeker türlerinden oluşan kısa yanıl zincirli dallara sahiptir. Bu monosakkaritler arasında pentozlar (ksiloz, ramnoz ve arabinoz), heksozlar (glikoz, mannoz ve galaktoz)

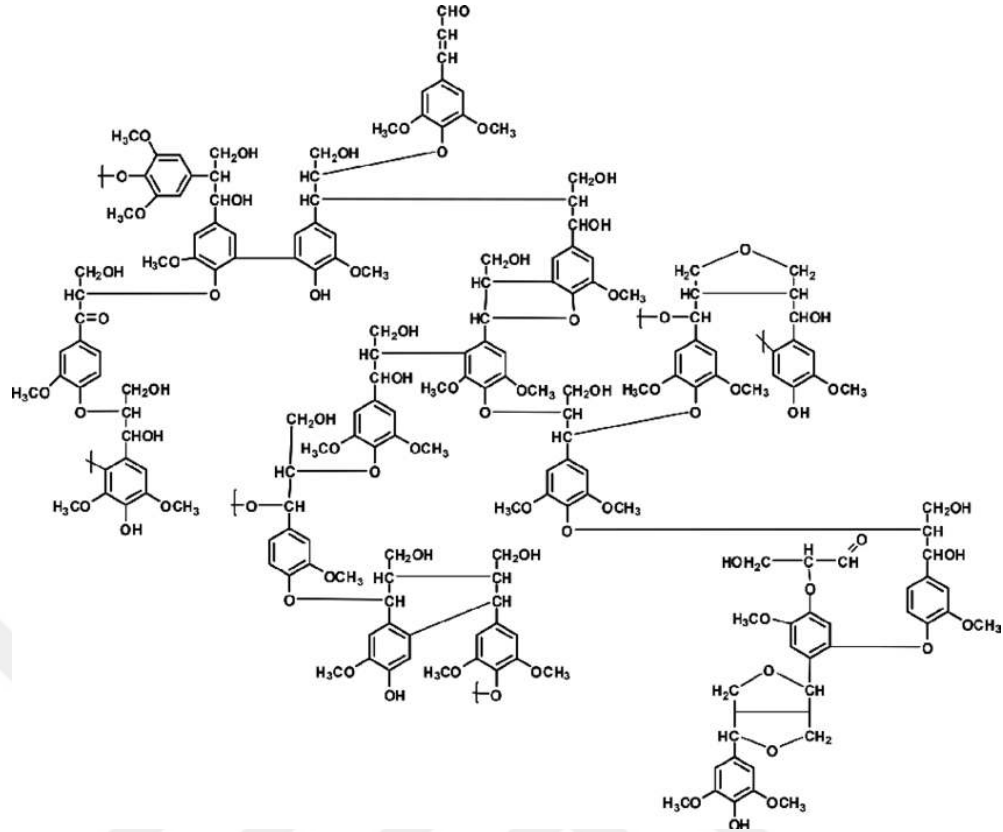
ve üronik asitler (4-O-metilglukuronik, D-glukuronik ve D-galaktouronik asitler) bulunur. Hemiselülozlar, selülozla kıyasla daha düşük molekül ağırlığına ve kolayca hidrolize edilebilen kısa yanıl zincirli dallara sahiptir (Saha, 2003). Hemiselüloz molekülünün yapısı Şekil 2.3'te gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Hemiselülozun molekül yapısı (Kulkarni, vd., 2012).

2.3.3. Lignin

Lignin, doğadaki en bol polimerdir. Fenolik monomerlerin çapraz bağlı polimerlerini içeren karmaşık, geniş bir moleküler yapıdır. Lignin monomeri 3 fenil propiyonik alkolden oluşur. Bu alkoller, koniferil alkol, kumaril alkol ve sinapil alkolden oluşur. Genel olarak, otlar gibi otsu bitkiler en düşük lignin içeriğine, yumuşak ağaçlar ise en yüksek lignin içeriğine sahiptir (Hendricks, vd., 2009). Lignin genellikle farklı yapışkanları birbirine bağlayan 'tutkal' olarak kabul edilir. Lignin molekülünün yapısı şekil 2.4'te gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Ligninin molekül yapısı (Machado, vd., 2016).

2.4. Platform Kimyasalları

Biyokütle dönüşümünde değerli ürünler meydana gelmektedir. Dönüşüm işlemleri sırasında meydana gelen moleküllere platform molekülleri denilmektedir. Bu platform kimyasalları, yakıtlar, çözücüler, monomerler, farmasötikler ve tarımsal kimyaya kolayca dönüştürülebilecekleri için ABD Enerji Bakanlığı tarafından bu amaçla çok yönlü kimyasallar olarak tanımlanmıştır (Bozell, vd., 2010). Platform kimyasalları, şeker molekülleri (glikoz, ksiloz), polioller (sorbitol, ksilitol, gliserol), furanlar (furfural, HMF) ve asitler (süksinik ve levulinik asit) şeklindedir.

Biyokütle dönüşümü, biyorafineri işlemleri ile yapılmaktadır. Biyorafineri tesislerinde bir dizi işlemler sonucu biyokütle yakıtlara ve değerli kimyasallara dönüşmektedir. Birçok üründen değerli ürün elde eden biyorafineri yaklaşımı, hem sürdürülebilir hem de düşük maliyetlidir. Bununla birlikte, levulinik asit ve furanik gibi platform kimyasallarının, ekonomik olarak üretilmesinde sınırlı sayıda teknolojik zorluklar bulunmaktadır:

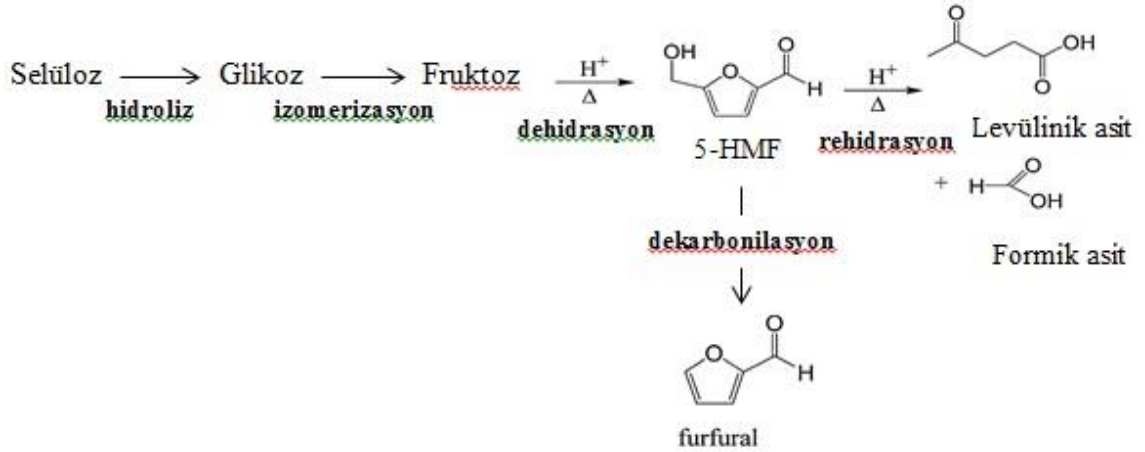
- Düşük maliyetli lignoselülozik hammaddelerden elde edilen verimlerin düşük olması: Tipik mineral katalizörlerin seçici olmayan doğası istenmeyen yan reaksiyonlara neden olur (Bozell, vd., 2010).
- Verimli olmayan ürün ayırımının olması: Distilasyon sistemleri, tipik olarak ayırma ve geri kazanım için kullanılır. Bu sistemler, ürünlerin kaynama noktalarının geniş olması nedeniyle ekonomik olmamaktadır.
- Atık bertarafı ve korozyon sorunlarının çıkması: Mineral asit katalizörlerinin ağırlıklı kullanımı, hem reaktör hem de asit geri kazanım tesisi için pahalı inşaat malzemeleri gerektirmektedir. Bu nedenle, atık bertaraf etme sorunları ve korozyon sorunları ortaya çıkmaktadır (Rackemann, vd., 2012).

2.4.1. Glikoz

Altı karbon atomu ve bir aldehit grubuna sahiptir. Aldoheksoz olarak sınıflandırılan en önemli karbonhidratlardandır. Molekül formülü $C_6H_{12}O_6$ şeklindedir. Molar kütlesi 180,156 g/mol, yoğunluğu $1,54 \text{ g/cm}^3$ ve erime noktası 146°C şeklindedir. Su ve asetik asitte çözünebilmektedir.

Glikoz doğada en çok bulunan heksoz şekerdir. Biyokütlede nişasta ve selüloz olarak polisakkarit formunda ve sakkaroz olarak disakkarit formunda bulunmaktadır. Diğer doğal olarak oluşan heksozlar, galaktoz ve mannoz, hemiselüloz bileşiminde bulunur (Rackemann ve Doherty, 2011).

Glikozun çözündürülmesinden sonra glikonik asit (oksidasyon), sorbitol (hidrojenasyon), H_2 (sulu faz reformingi), polioller (hidrojenoliz) ve furanlar (hidroliz) gibi çeşitli kimyasallar farklı yollarla elde edilebilir. Bunların yanı sıra HMF, levulinik asit ve birkaç değerli kimyasalların elde edilmesi de sağlanır. HMF üretimi ketoheksozlardan (fruktoz) ve aldoheksozlardan (glikoz) seçici olarak gerçekleşmektedir. Şekil 2.5'te gösterildiği gibi glikoz izomerizasyon ile fruktoza, fruktoz dehidrasyon ile HMF'ye dönüşmektedir (Wettstein, vd., 2012).

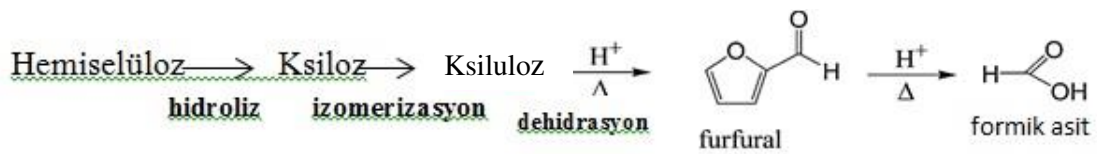


Şekil 2.5. Selülozun glikoz, HMF ve diğer yan ürünlere dönüşüm mekanizması.

2.4.2. Ksiloz

Ksiloz, 5 karbon atomu içerir ve odun şekeri olarak bilinir. Aldopentoz türünde monosakkarit olarak sınıflandırılmaktadır. Molekül formülü $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ şeklindedir. Molar kütlesi 150,13 g/mol ve yoğunluğu ise $1,52 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Suda çözünebilir.

Hemiselülozun parçalanması ile monosakkarit karışımı oluşur. Bu karışımda birincil bileşen ksilozdur. Ksilitol ve etanol, biyolojik yollarla elde edilen iki önemli kimyasaldır. Ksilozdan elde edilen kimyasallar arasında furfural üretimi, katma değerli kimyasal olarak kullanılmasından dolayı dikkat çekmektedir. Ksiloz, furfural ve ara moleküller arasındaki çapraz polimerizasyon reaksiyonları ve furfuralın reçine reaksiyonları; çözünebilir polimerlerin ve çözünmeyen huminlerin oluşumuna yol açmaktadır. Bunlara ek olarak furfural, formik asit, formaldehit, asetaldehit ve laktik asit gibi birkaç molekülü oluşturmak için parçalanabilmektedir. İzomerize edilen keto şeker izomerleri, dehidrasyon reaksiyonlarında reaktan olarak kullanılır ve dehidrasyon aktivitesi için önemlidir. Şekil 2.6'da gösterildiği gibi ksiloz izomerize olarak ksiluloza dönüşmektedir. Ksiluloz da dehidrasyon ile furfurala dönüşmektedir (Wettstein, vd., 2012).



Şekil 2.6. Hemiselülozun ksiloz, furfural ve diğer yan ürünlere dönüşüm mekanizması.

2.4.3. HMF

HMF açılımı, Hidroksimetilfurfural'dır. Diğer isimleri ise, 5-(hidroksimetil)-2-furankarboksaldehit ve 5-(hidroksimetil)-2-furaldehit şeklindedir. Araştırmacılar tarafından yüzyıllardır araştırılan önemli bir kimyasal hammadDEDİR.

Koyu sarı renkte sıvı ya da toz şeklindedir. Nem emme ve kolay sıvılaşma özelliğine sahiptir. Bu nedenle ışıksız ortamda saklanmalıdır. Bağlı moleköl kütlesi 126,1116, kaynama noktası 114-116 °C, erime noktası 32-35 °C ve bağli yoğunluğu 18°C'lik bir sıcaklıkta 1,2062'dir. HMF; alkaliler, güçlü oksidanlar veya kuvvetli indirgeyici ajanlarla birlikte bulunmazlar. Su, metanol, etanol, aseton, etil asetat, metil izobutil keton veya dimetilformamid'de kolaylıkla çözünür. Eter, benzen ve kloroformda az çözünür ve az miktarda tetraklorürde de çözünür ancak petrol eterinde çözünme göstermez. 5-HMF'nin yenilenebilir kaynaklardan kolaylıkla sentezlenebilen az sayıdaki petrol türevi olan kimyasallardan biridir (Zheng, vd., 2016).

HMF'deki aldehit grubu ve hidroksi metil grubu, hidrojenasyon, oksidatif dehidrojenasyon, esterifikasyon, halojenleme, polimerizasyon, hidroliz ve diğer kimyasal reaksiyonların oluşmasını sağlar. HMF, ilaçlar, reçine plastikleri, dizel yakıt katkı maddeleri ve diğer malzemeler gibi birçok yararlı bileşiğin sentezlenmesinde kullanılır. HMF'nin bir diğer türevi 2,5-furandikarbaldehit (FDC)'dir ve makrosiklik bileşiklerin sentezi için yararlı olmasıdır. HMF'nin oksitlenmesi ile FDCA oluşur ve bu poliestер materyallerin sentezi için başlangıç materyali olarak HMF kullanılabilir. Buna ek olarak HMF, etoksimetilfurfural, 5-hidroksimetilfüroik asit, 2,5-di (hidroksimetil) furan (DHMF), furfuril alkol, dimetilfuran (2,5-DMF) 2-Metilfuran, 2,5-diformilfuran (DFF) ve 2,5-di (hidroksimetil) tetrahidrofuran (DHM-THF) bileşiklerinin üretiminde bir ara madde olarak kullanılmaktadır (Zheng, vd., 2016).

Selülozun HMF'ye dönüşümünde bir dizi sıralı reaksiyonlar bulunmaktadır. Bunlardan ilki hidroliz reaksiyonudur. Selüloz öncelikle glikoza hidrolize olur. Glikoz izomerizasyon reaksiyonu ile fruktoza dönüşür. Son olarak fruktoz, dehidrasyon reaksiyonu ile HMF'ye dönüşür (Deng, vd., 2015).

2.4.4. Levulinik asit

Levulinik asit, HMF'nin sulu çözeltide hidrolize olması ile meydana gelir. Aynı zamanda HMF'nin hidrolize devam etmesi ile formik asit de meydana gelmektedir.

Levulinik asit, ABD Enerji Bakanlığı Biyokütle Programı tarafından 2004 yılında biyokütle kaynaklı en umut verici katma değerli kimyasallardan biri olarak listelenmiştir ve en önemli biyorafine ürünlerinin son incelemelerinde oldukça yer almıştır.

Levulinik asit, ayrıca 4-oksidasyon valerik asit, LA veya levulinat olarak bilinir ve suda, eterde, alkolde çözünür. Bir karbonil grubu ve bir karboksil grubu içerdiğinden iyi bir reaksiyon özelliklerine sahiptir. Esterifikasyon, oksidasyon ve indirgeme, yer değiştirme, yoğunlaştırma ve diğer reaksiyonlara katılabilir. Bu özelliklerden dolayı LA, kiral reaktifler, biyolojik aktif maddeler, reçineler, yağlayıcılar, adsorbanlar, boyalar, mürekkepler, piller, elektronik malzemeler ve diğer ürünlerin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. LA ayrıca böcek ilacı ve boyalarının bir ara maddesi olarak da kullanılmaktadır. Aynı zamanda bazı seçkin kimyasallar, LA'dan ve diğer potansiyel uygulamalardan üretilmektedir. Bunlar; diphenolik asit, süksinik asit, δ -aminolevulinik asit (DALA), metiltetrahidrofuran, etil levulinat yakıt katkısı, γ -valerolakton (GVL), LA'nın farklı esterleri, α -angelicalactone, sodyum levulinate, kalsiyum levulinate, 1,4-butandiol ve valerik (pentanoik) asittir (Zheng, vd., 2016).

Levulinik asit, polimer, çözücüler ve yakıt katkı maddeleri olarak kullanılabilir. LA, ham maddeler pahalı olması nedeniyle ticari niceliklerde üretilmemiştir. Bu problem şu anda şekerlerin uygun kaynağı olarak lignoselülozik maddeler ve belediye katı atıkları gibi selülozik hammaddelerin kullanılması ile çözülebilir. Düşük üretim oranı, ekipman maliyetleri, yüksek sıcaklıklar, atık bertaraf etme sorunları veya katalizör geri kazanımında yüksek işletme maliyetleri, LA'nın sınırlı üretiminin diğer nedenleri arasındadır. LA üretimi, hammadde ve işleme koşullarına bağlıdır. Mükemmel özelliklere sahip, yeni yeşil bir platform bileşeni olan LA, ticari üretim için uygun yöntemler arayan araştırmacılar tarafından dünya genelinde büyük ilgi görmüştür (Zheng, vd., 2016).

2.4.5. Furfural

Furfural, 2-formilfuran, furan-2-aldehid, 2-furankarboksaldehit, 2-furil-metanal, piromusik aldehit, 2-furanaldehit, 2-furankarbonal, karboksilik aldehit, furan- 2-karbaldehit, furankarbonal, 2- furaldehit veya 2-furfural olarak da bilinmektedir. Bir heteroaromatik furan halkası ve bir işlevsel aldehit grubu içerir. Kaynama noktası 162°C, yoğunluğu 1,16 g/cm³'tür.

1922'den beri endüstriyel olarak üretilmektedir. Günümüzde furfural, seçici bir ekstraksiyon ajanı olarak (petrol buharının parçalanarak veya petrolün rafine edilerek bütadien'in geri kazanılmasında, yağlayıcılar ve bitkisel yağlar), bir solvent (antrasen veya reçineler için), vulkanizasyon için bir ajan, bir nematisit ve mantar öldürücü olarak, çeşitli gıda ürünlerinde ve alkollü - alkolsüz içeceklerde aroma maddesi olarak ve böcek öldürücü ilaçlar, böcek öldürücüler, antiseptikler, dezenfektanlar ve pestisit gidericilerinin bir bileşeni olarak kullanılmaktadır. Furfural ayrıca farmasötik, kozmetik, parfüm ve reçinelerin imalatına hem de ev temizleyicileri ve deterjanlar gibi diğer ürünlere katılmaktadır (Peleteiro, vd., 2015).

Furfural, biyolojik temelli, sürdürülebilir kimyasalların yenilerini üretmek için uygun ve zengin bir kimyaya sahip yenilenebilir bir platform kimyasal maddesidir. Önemli furfural türevi ürünler, furfuril alkol, tetrahidrofurfuril alkol, furan, tetrahidrofuran, dihidropiran, asetilfuran, furfurilamin ve furoik asittir. Furfural, metilfuran, metiltetrahidrofuran, valerat esterleri, etilfurfuril ve etiltetrahidrofurfuril eterler ve C10-C15 bağlantı ürünleri gibi yeşil yakıtlara dönüştürülmektedir (Peleteiro, vd., 2015).

Furfural, ABD Enerji Bakanlığı tarafından hazırlanan bir raporda biyokütle dönüşümünde ilk 30 katma değerli kimyasala dahil edilmiştir (Peleteiro, vd., 2015).

Glikoz, ksiloz ve C5 ve C6 diğer şekerleri, dehidrasyon yoluyla asit katalizörler kullanılarak 5-HMF, levulinik asit ve furfural gibi yapı bloklarına dönüştürülebilmektedir. Pd, Au, Pt ve Ru gibi soy metal bimetal katalizörleri daha verimli olmakla birlikte farklı katı asit katalizörler ve birmetalik katalizörler ile 5-HMF, levulinik asit ve furfural önemli yapı blokları sentezlenmeleri yapılmıştır (Alonso, vd., 2012).

2.5. Katalizör Kullanımı ve Önemi

Katalizör, reaksiyonun en uygun termodinamik rejim altında yürümesini sağlar. Aynı zamanda düşük sıcaklık ve basınç altında reaksiyonun hızlanmasında yardımcı olmaktadır. Buna bağlı olarak katalizörler, bir kimyasal prosesin hem yatırım hem de işletme maliyetlerini düşürmede önemli faktördür. Ağır metaller ve ince kimyasallar için iyi bir ürün yelpazesi oluşturmak üzere kullanılmaktadırlar. Katalizör tepkimeleri

daha verimli ve seçici olmayı sağlamaktadır. Bu sayede yan ürün ve diğer atıkların azalmasında ve ortadan kalkmasında yardımcı olmaktadır (Gupta, vd., 2014).

Katalizörler, homojen ve heterojen katalizörler olarak ikiye ayrılmaktadır. Biyorafineri işlemlerinde heterojen katalizör kullanımı daha avantajlıdır. Kısaca homojen katalizörler, reaktanlar ile aynı fazda yer alıyorsa bunlara verilen isimdir. Homojen mineral asit katalizörler, kimya imalatının tüm sektörlerinde kullanılan önemli katalizörlerdir. Sıvı faz endüstriyel reaksiyonlarda H_2SO_4 ve HF gibi mineral asitleri ve $AlCl_3$ ve BF_3 gibi Lewis asitleri kullanılır. Bu asitler işlemler sırasında zararlıdır. Bitkiyi aşındırır ve ayırma işlemleri sıkıntılıdır. Bu reaktiflerin girdiği reaksiyonlar sonucunda, atık hacmi ürün hacminden daha fazla olmaktadır. Zehirli ve çevreye zararlı maddelerdir, maliyet konusunda da avantajlı değildirler (Gupta, vd., 2014).

2.5.1. Katı asit katalizörler

Katı asit katalizörler, heterojen katalizörlerdendir. Homojen katalizörler için iyi bir alternatiftir. Seçici ve kolay yapısı nedeniyle çevresel avantaj sunar. Kolayca ayrılabilen ve geri dönüştürülebilen bu katalizörler, düşük korozyon etkiye ve düşük maliyetlere sahiptirler. Ayrıca; güvenli, sürdürülebilir ve prosesden kolayca ayrılabilirler (Rackemann, vd., 2011).

Katı asit katalizörler, heterojen alkalın katalizörlere ve tekrar edilemeyen homojen asit ve baz katalizörlere oldukça iyi bir alternatif niteliğindedir ve heterojen baz katalizörleri ile mineral asitlerin avantajlarını birleştirir. Eş zamanlı esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonlarının oluşmasını sağlar. Yıkama aşamasının elimine edilmesinde ve sürekli akış proseslerin uygulanabilirlik açısından avantajlıdır. Aynı zamanda hidrofobik yüzeyi sayesinde, yağlı hidrofobik moleküllerin katalizör yüzeyine seçici olarak adsorpsiyonunu arttıran aktif yan ürünlerdeki (su ve gliserol) polar yan ürünlerini önler (Sani, vd., 2013).

Lewis ve Bronsted asitliği açısından tanımlanan katı asit katalizörler, bu asitlik alanlarının gücü ve sayısına ve de destek malzemesinin morfolojisine bağlıdır. Yüksek ürün seçiciliğine sahip olması nedeni ile özelliklerinin hassas bir şekilde ayarlanmasında yardımcı olur. Lewis asitlik ve Bronsted asitlik alanları farklı reaksiyonlarda aktiflik gösterirler (Rackemann, vd., 2011).

Katı asit katalizörlerin sayısız avantajlarının olmasının yanı sıra dezavantajları da bulunmaktadır. Katalizörün suda çözünmemesi biyokütle ile etkileşiminin düşük olmasını sağlar. Bronsted ve Lewis asitlerin aktif alanları reaktana ulaşamayabilir ve böylelikle reaksiyonun aktivitesi düşük olur. Katalizör üzerine adsorplanmış yapışkan kalıntıları da reaksiyon veriminin düşük olmasında etkindir (Zhou, vd., 2011).

Biyorafineri reaksiyonlarında, çok çeşitli katalizörler kullanılmaktadır. Bu katalizörler genel olarak, katyon değişim reçineleri, metal oksitler, H-form zeolitler, heteropoli asitler, fonksiyonlandırılmış silikalar ve destekli katı asit katalizörler kullanılmaktadır (Mukherjee, vd, 2015).

2.5.2. Destekli katalizörler

Destekli katalizörler, destek malzemesi üzerine metallerin bağlandıkları katalizörlerdir. Bağlanmalar ile büyük yüzey alanına sahip olan destekli katalizörler, 3 ana bileşene sahiptirler. Bu bileşenler, yükseltici, aktif faz ve destek şeklindedir. Katalizörde destek kullanımı maliyeti düşürür. Bu yüzden oldukça uygundur ve çeşitli endüstri dallarında önemli bir rol oynamaktadır. Destek malzemesi ile aktif faz arasında elektronik etkileşim bulunmaktadır ve bu da katalitik aktivitenin artmasını sağlamaktadır. Gözenekli yapıya sahip olurlar. Gözenekler sayesinde maddeler (reaktifler/ürünler) kolayca difüze olabilirler. Bu nedenle, katalitik aktivite, katalizör desteğinin gözeneklerinin boyutuna, niteliğine ve sayısına bağlıdır (Hanif, vd., 2017).

Destekli katalizörlerin hazırlanmasında katalitik türlerin tespitine yönelik olarak modifiye edilmektedir. Asit katalizörün aktif fazı, yüksek oranda konsantre edilir ve destek maddesinin yüzeyi üzerine dağılır. Katalizörün seçiciliği, kararlılığı ve etkinliği, katalizörün aktif fazının doğru dağılmasıyla belirlenir. En çok kullanılan katalizör destekleri, büyük gözenek boyutu ve hacmi, yüksek termal kararlılık, yüksek oranlar gibi özelliklerinden ötürü alüminyum oksitler, magnezyum oksit, silis jel, titanyum oksit, alumino silikatlar ve zirkonyum dioksit (ZrO_2) gibi metal oksitlerdir. Aynı zamanda bunlar, mekanik stabilite ve yüksek spesifik yüzey alanına da sahiptirler. Aktif karbon, zeolitler ve seramik gibi katalizörleri desteklemek için diğer destekleyici malzemeler de kullanılır (Hanif, vd., 2017).

2.5.3. Bimetalik katalizörler

Desteklenmiş silis ve alüminyum metalik katalizörler için bimetalik küme terimi 1980'de John H. Sinfelt tarafından kullanılmıştır. Daha sonraları araştırmalar sürmüş ve bilim adamları, metalik elektronik konfigürasyon ve katalizör aktivitesi arasındaki ilişkiyi araştırmışlardır. Bunların sonucunda bimetalik katalizörler, heterojen katalizörlerin önemli bir kategorisi haline gelmiştir.

Reaksiyonlarda genel olarak, ürün verimlilikleri (etkinlik ve seçicilik), reaksiyon koşulları ve kullanılan reaktan tarafından belirlenmektedir. Aynı zamanda kullanılan katalizör modifikasyonu da (kullanılan destekler, hızlandırıcılar ve hazırlama yöntemi) hem verimi artırabilir hem de seçiciliği başka bir ürüne değiştirebilir. Buna bağlı olarak, katalizörde ikinci bir metal kullanılması yükseltici etki sağlar ve verimi yükselmesi istenen ürünün seçiciliğinin maksimum olmasında yardımcı olur. Bimetalik katalizör kullanımı birçok nedenden dolayı ilginç bir stratejidir. İkinci bir metal ilavesi 3 ana nedene bağlı olarak sınıflandırılabilir. Bunlar, katalitik aktiviteyi artırmak, seçiciliği değiştirmek ve katalizör kararlılığını geliştirmektir. Aynı zamanda ikinci metal ilk metalin indirgenmesine veya yükseltgenmesine de yardımcı olabilir. Bunun yanı sıra karmaşık metal etkileşimleri de meydana gelebilmektedir. Bunlar:

- i. Geometrik etkiler; katalizöre metal hızlandırıcı yani ikinci bir metal eklenmesi, katalitik olarak aktif metali içeren aktif bölgelerin geometrisini değiştirir.
- ii. Elektronik etkiler; ikinci metal ilavesi ile metaller arasındaki elektron transferi nedeniyle katalitik olarak aktif metali içeren aktif bölgelerin elektronik özellikleri değişir.
- iii. Stabilize edici etkiler; metal hızlandırıcı ilavesi, katalitik olarak aktif metalin stabilitesini artırır. Stabilitenin artmasına örnek olarak, sinterleme proseslerinin inhibe olması, katalizör üzerindeki karbonlu çözelti oluşumunun baskılanması gibi.
- iv. Sinerjik etkiler; her metal türü de kimyasal bağları ile reaksiyon ara ürünlerine ve geçiş evrelerine katılırlar.
- v. Çift işlevli etkiler; her bir metal türü reaksiyon içerisinde farklı bir fonksiyona sahip olmaktadır. Örnek olarak, bir metal hidrojenasyon ve

dehidrojenasyon reaksiyonlarını katalize ederken, diğer metal de C-O hidrojenoliz reaksiyonlarını katalize eder.

Geometrik ve elektronik etkiler, katalitik aktivite ve seçiciliği geliştirir. Stabilize edici etkiler ise katalizör kararlılığını geliştirir. Sinerjik ve çift işlevli etkiler, normal olarak reaksiyon hızlarında iyileşme sağlamasına karşın, aynı zamanda yeni reaksiyon yollarının oluşmasına da yol açabilir (Alonso, vd., 2012).

İkinci metal, metal olarak davranmayıp katalizöre ikinci bir işlevsellik getirdiğinde katalizör açısından kazanç sağlanmış olur. Bimetalik katalizörler ile çift fonksiyonlu katalizörlerin arasındaki fark zor ayırt edilebilmektedir. Biyokütleyi, kimyasallara ve yakıtlara yükseltmek için birçok bimetalik katalizör önerilmektedir ve bimetalik katalizörleri kullanmanın avantajları bulunmaktadır. Bununla birlikte, bu gelişmelerden sorumlu mekanizmalar hakkında hala bilgi eksikliği bulunmaktadır. Moleküler ve elektronik seviyelerdeki sonuçlarla katalizör modifikasyonları arasında korelasyonlar oluşturmak için daha fazla çalışma gerekmektedir.

Hidrokarbon reaksiyon çalışmalarından elde edilen sonuçlara göre, biyokütle için farklı yükseltme stratejileri nedeniyle bimetalik katalizörlerin biyokütleyle mutlaka doğrudan uygulanamayacağı düşünülmektedir. Biyokütle ile ortaya çıkan reaktifler ve safsızlıklar olması ve bunların katalizörlerle olan etkileşimleri iyi bilinmemektedir, çünkü gerçek biyokütle varlığında çok az çalışma yapılmıştır (Alonso, vd., 2012).

2.5.3.1. Bimetaliklerin yapısı

Bimetalik katalizörler genellikle 6 farklı yapıda bulunmaktadırlar. Bunlar, taç-mücevher yapısı, içi boş yapı, hetero-yapı, çekirdek-kabuk yapısı, alaşımlı yapı ve gözenekli yapı şeklindedir (Liu, vd., 2012).

Taç-mücevher yapısı, bir elementin atomlarının, özel pozisyonlarda diğer metal yüzeyinde kontrol edilebilir şekilde monte edilmesi anlamına gelmektedir. Bu yapı pahalı metaller için kullanılır. Pahalı metallerin atomlarının, ucuz metalin tacıyla mücevheratı şeklinde kullanılmasıdır. İki önemli avantajı vardır. Bunlar, değerli bir metalin etkin kullanılması ve katalitik aktivitenin geliştirilmiş olmasıdır. Atom seviyelerine dikkat edilerek sentezleme yapılması gerekmektedir. Bu yüzden sentezi kolay değildir. Bu yapı için genel olarak sentezleme yöntemlerinden kimyasal buhar biriktirme yöntemi kullanılmaktadır (Liu, vd., 2012).

İçi boş yapı da, yüzey/hacim oranının yüksek olması nedeni ile son günlerde daha fazla dikkat çekmektedir. Dikkat çekmesinin sebebi de, iç boşluk yapısının aktif bileşenleri çevrelemesi ve reaksiyonlar için uygun yer sağlamasıdır. İçi boş yapı, katı katalizörlerden farklı katalitik özellik gösterir ve aynı zamanda düşük yoğunluğu vardır, bu da malzemelerden tasarruf edilmesine ve maliyetin düşmesine neden olur. Şablonlamaya dayalı yaklaşım ile sentezlenmektedir (Liu, vd., 2012).

Hetero-yapılarda, Pt bazlı hetero nanokatalizörlerin diğerlerine oranla veriminin daha fazla olduğu görülmüştür. Bunlar, heterojen tohumlu büyüme kullanılarak üretilir.

Çekirdek-kabuk yapısı, metal bir destek ile aktif metal gövdeden yapılmaktadır ve yüksek katalitik verim vaat etmektedir. Kimyasal reaksiyonların çoğu katalizör yüzeyinde gerçekleşir, iç atomlar genellikle boşta kalır. Bu nedenle çekirdek-kabuk yapısının iç kısmı ucuz metalden yapılmaktadır. Çekirdek kabuğu yapısını oluşturmak için tek kaplı ortak redüksiyon veya tohum aracılı yaklaşım kullanılmaktadır.

Alaşımlı yapıda, metal parçacıklar homojen dağılım gösterirler. Sertleştirilmiş, kontrollü, reaksiyon kinetikli, ıslak kimyasal sentez yaklaşımı, alaşımlı yapının üretimi için kullanılmaktadır.

Gözenekli yapılar, yüksek yüzey alanı sunar. Bu kimyasal katalitik reaksiyonlarda önemli bir faktördür. Son yıllarda araştırmacılar yüksek yüzey alanlı çalışmalara yönelmişlerdir. Raney Nikel gözenekli bimetalik katalizörlerin en iyi örneklerindendir (Liu, vd., 2012).

2.5.3.2. Bimetalik katalizörleri hazırlama yöntemleri

Emdirme yöntemi, destekli bimetalik katalizörleri sentezlemede en çok kullanılan yöntemlerden bir tanesidir. Bu teknikte, metaller desteğe bir çözelti ile temas ettirilir. Daha sonra bu çözelti kurutulur ve kalsine edilir. İki çeşit emdirme yöntemi vardır. Bunlar, başlangıçtaki çözelti miktarına bağlı olarak ıslak veya kuru olmasıdır. Sıcaklık, ısı süresi, nihai sıcaklık ve destek malzemesi gibi ön hazırlık koşulları katalizörün özelliklerini oluşturur (Meille, 2006).

Birikme-çöktürme yöntemi, desteklenen aktif fazın çözünmeyen bir formda üretilmesi ile olur ve çözeltideki bu aktif faz çökelti, desteğe bağlıdır. Destekli altın katalizörlerin desteklenmesi için uygun bir yöntemdir.

Birlikte çöktürme yöntemi, metal iyonları genel olarak asidik su çözeltisinde çözünür ve hidroksit formunda çökeler. Bu şekilde çökmesi baz metal oksitlerini oluşturur. Kalsinasyon sonrasında bu hidroksitler susuz oksite dönerler. Baz metal katyonlarının birlikte çökeltmesi sağlanmış olur. Çökeltme nihai üründe kontaminasyona neden olur. Bunun engellenmesi için de kompleks yıkamanın yapılması gerekmektedir.

Sol-immobilizasyon yöntemi ile, biriken kimyasal bir ön maddenin çarpışması ve dağılımıdır. Sol çökeltisinin birkaç dakika veya bir hafta kadar sürede immobilize edilmesidir. Polimerizasyon işlemi nedeniyle hareketsizlik meydana gelir ve çözücü buharlaştırma ile giderilir. Başlangıçta bu yöntem, silika jel ve diğer silis esaslı malzemeleri hazırlamak için kullanılmıştır. Şimdilerde ise bu yöntem, birçok metal oksitin jelleştirilmesi için de kullanılmaktadır. Bu teknik genellikle yüksek sıcaklıklarda bimetalik katalizörlerin üretim maliyetini düşüren tekniktir (Debecker, vd., 2012).

2.6. Killer

Killer yaygın, kolay erişilebilir ve düşük maliyetli kimyasal maddelerdir. Çeşitli kimyasal reaksiyonları katalize eden çok yönlü malzemelerdir ve destek malzemeleri olarak katalizör sentezlemelerinde kullanılmaktadır.

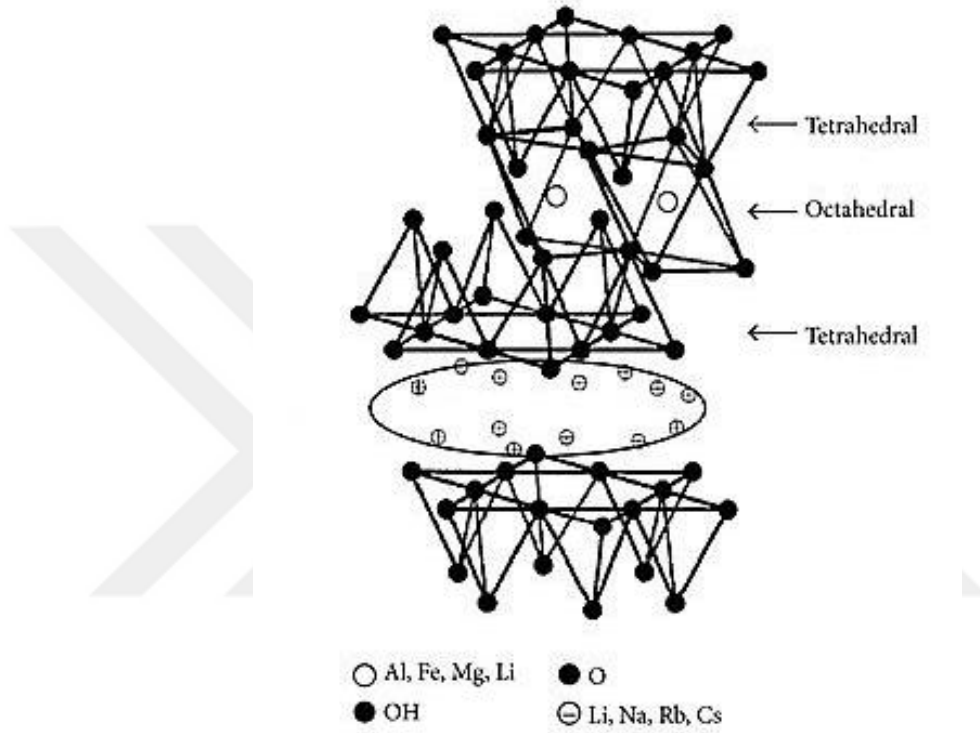
Killer katmanlı yapılara sahip nanoparçacıklardır. Tabakalar, interlaminer alanı kaplayan Na^+ , K^+ , Ca_2^+ gibi katyonlar tarafından nötralize edilen net negatif yüke sahiptirler. Moleküller, katman atomlarına kovalent bağlanabilir ve kolayca değiştirilebilirler. Bu sayede de asitlik, gözenek boyutu, yüzey alanı ve polarite gibi özellikleri değişmiş olur. Bu da katalizör için avantaj sağlar.

Killer katalizör olarak ve organik reaksiyonlarda destek olarak uzun bir geçmişe sahiptir. Killer üzerinde yapılan çalışmaların çoğu, "normal" smektitlerin, çoğunlukla ticari olarak temin edilebilen K10 ve KSF'nin veya Brønsted veya Lewis asit bölgelerinin bulunduğu yerli çeşitlerin kullanımına odaklanır. Gözenek boyutu, yüzey alanı ve kararlılığın artırılması ile katalitik performans artar (Nagendrappa, 2011).

2.6.1. Montmorillonit

Montmorillonit yani MMT, bentonit kilinin bir mineralidir. Aynı zamanda smektit yani geniş kafes yapıları killerin bir üyesidir. Genel olarak, $\text{Mx}(\text{Al}_2-$

$x\text{Mgx})(\text{Si}_4)\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ molekül formülüne sahiptir. Kimyasal yapısı ise alüminyum hidrosilikatlardan meydana gelmektedir ve 3 tabaka halindedir. Şekil 2.7.'de görüldüğü gibi, ortada oktahedral tabaka ve burada alüminyum iyonları yer almaktadır. Uçlarda da tetrahedral tabakalar bulunmaktadır ve buralarda da silisyumdioksitler mevcuttur. Bu tabakalar arasındaki bağlar kuvvetli olsa da kil minerallerinin birbirleri ile yaptığı bağlar zayıftır.



Şekil 2.7. Montmorillonit kilinin yapısı (Tcherbi-Narteh, vd., 2013).

MMT'de bulunan negatif yüklü silikat tabakaları değiştirilebilen katyonik yükler bulunmaktadır. Bu değişme, Si atomunun Al atomuyla, Al atomunun ise Mg atomu ile yer değiştirmesi ile gerçekleşmektedir. Aynı zamanda geniş yüzey alanları ile adsorplama da yapabilmektedirler. Normal şartlarda bir kilin termal kararlılığı 200°C, yüzey alanı 30-70 m²/g, tabakalar arası uzaklığı 10-20 Å ve asitliği ise 30 mmol/100g'dır (Bahranowski, vd.,2000).

Killer katalitik aktivite, Bronsted veya Lewis asit bölgeleri ile sağlanmaktadır. Isıl işlem uygulandığında Bronsted asitlikler azalır ve Lewis asitlikler artar. Yüksek sıcaklıklarda yapılarındaki su tamamen uzaklaştırıldığından metal hidroksitlere dönüşür ve bu sayede Lewis asitlikleri artar.

Killerin katalizör olarak kullanılmasının birçok avantajı bulunmaktadır. Bunlar ise, ucuz olmaları, tekrardan kullanılabilir olmaları, zehirli olmamaları, çevre dostu olmaları, korozyon olmamaları, seçiciliklerinin yüksek olması, kolay sentezlenmesi ve kullanımı, termal kararlılıklarının yüksek olması ve reaksiyon sonucunda kolaylıkla ayrıştırılabilmeleridir (Yadav, vd., 2004).

2.7. Geçiş Metallerinin Kullanılması

Destekli katalizörlerde, yüklenecek metal olarak genellikle geçiş metalleri tercih edilmektedir. Bu, bimetalik katalizörlerde de aynı şekildedir. Bimetalik katalizörlerde kullanılan metaller değerli ve değerli olmayan geçiş metallerinden tercih edilir. Bu metallerin elektronik konfigürasyonlarını tamamlamamış olan d orbitallerinin olması dolayısı ile tercih edilmektedir. Bimetalik katalizörde d orbitalinin tamamlanması ikinci bir metalin, ligand etkileri yoluyla birinci metalin özelliklerini etkilemektedir. Bu da genellikle birinci metalin d-band yoğunluğunun kayması şeklinde yorumlanmaktadır (Robinson, vd., 2016).

d orbitalleri sayesinde katalizörün aktifliği ve hızlanması sağlanmış olur. Bunun sonucunda C-C, H-H ve C-H bağları kopar veya oluşur. Çeşitli geçiş metalleri bimetalik katalizör elde etmede kullanılmaktadır. Bunlardan değerli olanlar; Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Re, W, Au gibi metallerden elde edilen bimetalik katalizörlerin aktiviteleri ve seçicilikleri yüksek olmaktadır. Az bulunmaları, pahalı olmaları ve geri dönüşüm süreçlerinin maliyetli olması büyük bir dezavantajdır. Geçiş metallerinden değerli olmayan metaller; Fe, Cu, Ni, Co, Cr gibi metaller ile bimetalik katalizörler elde edildiğinde, yüksek sıcaklık ve basınçta tercih edilebilen katalizörler oluşur. Fakat seçicilikleri düşüktür. Bunun geliştirilmesi için de günümüzde çeşitli çalışmalar devam etmektedir (Chen vd., 2017). Seçilen geçiş metallerinin değerliklerinin +2,+3 şeklinde olması gerekmektedir. Bunlar içerisinde, Ni (+2), Fe (+2, +3), Cu (+1, +2), Al (+3), Zn(+2) ve Cr(+3) metalleri mevcuttur.

2.8. Humin Oluşumu

Humin, bazı biyokütle dönüşüm reaksiyonları sonrasında meydana gelebilen istenmeyen yan üründür. Katalizörün verimini düşürmesinden dolayı oluşması istenmez. Huminler, koyu renkli, katranlı yapılardır ve suda çözünmezler. Asit katalizli hidrolizin, özellikle enzimatik işlemlerle karşılaştırıldığında önemli bir eksikliği,

istenmeyen yan reaksiyonların da oluşmasıdır. Eğer humin oluşumu ortadan kaldırılabiliirse asit katalizli hidroliz, selülozik biyokütleyi yakıtlara ve kimyasal maddelere dönüştürmek için cazip bir seçenek olacaktır. Çeşitli etkenlere bağılı olarak humin yapısı değışebilmektedir. Araştırmacılar bu oluşumun engellenmesi için çalışmalar yürütmektedir (Patil, vd., 2012)



3. LİTERATÜR ÖZETİ

Glikoz, ksiloz, selüloz ve çeşitli biyokütlelerin dönüşümü üzerine birçok çalışma mevcuttur. Bu çalışmaların bazıları hidrotermal ortamda olmakla birlikte, verimin ve seçiciliğin artırılması için bazıları da katalizör ile yapılmıştır. Katalizörler, her geçen gün biraz daha geliştirilmeye çalışılmıştır. Geliştirilen katalizörlerden biri de bimetalik katalizörlerdir. Bu katalizörler, verimin ve seçiciliğin artmasında yardımcı olur. Glikoz ve ksilozdan, HMF ve furfural üretiminde bimetalik katalizörlerin kullanımı için çok fazla çalışma bulunmamaktadır. Çalışmalarda genellikle değerli metaller tercih edildiği için, HMF ve furfuralın türevlerine dönüşümü için bimetalikler tercih edilmiştir. Burada bu konulara benzer bazı çalışmaların özetleri sunulacaktır.

Yapılan bir çalışmada, glikozdan HMF dönüşümünde Sn'nin izomorf substitüsyonuyla hazırlanan Sn-Al/Beta katalizörleri araştırılmıştır. Buradaki Al miktarı, konsantrasyon ve asit işleme süresi değiştirilmesi ile ayarlanmıştır. Sn ise, SnCl₄ buharı muamele süresinin değiştirilmesi ile ayarlanmıştır. Elde edilen katalizörde Al, Bronsted asit bölgelerini Sn ise Lewis asit bölgelerini içermektedir. Bu sayede çift fonksiyonlu katalizör elde edilmiştir. Uygun bir Sn/Al molar aralığında, %60'lık glikoz dönüşümü, %62.1'lik 5-HMF seçiciliği elde edilmiştir (Li, vd., 2015).

Propanal, ksiloz ve furfural için çeşitli bimetalik katalizörlerin (Pd-Ni, Pd-Co, Pd-Fe, Ru-Ni, Ru-Co, Ru-Fe, Pt-Ni, Pt-Co ve Pt-Fe) sulu faz hidrojenasyonu incelenmiştir. Bu incelemede elde edilen sonuçlar, bimetalik katalizörlerin bir karbonil grubunun hidrojenasyonu için etkinliğinin monometalik katalizörlerden 110 kat daha yüksek olabileceğini göstermiştir. Fe'nin bir Pd katalizörüne ilavesi, propanal, ksiloz ve furfuralın hidrojenasyonu için aktiviteyi artırmıştır. Pd-Fe katalizörü test edilen tüm katalizörler arasında propanal APH için en yüksek reaksiyon oranına sahip olduğu gözlemlenmiştir. Fe'nin Pd katalizörüne eklenmesi, monometalik Pd katalizörüne kıyasla, ksiloz hidrojenasyonu için reaksiyon hızını bir faktör arttırmıştır. Bununla birlikte, bu çalışmada test edilen bimetalik katalizör, ksilozun hidrojenasyonu için monometal Ru katalizöründen daha aktif değildi. Pd-Fe katalizörü, furfural APH için Pd katalizörü oranından 9 kat daha yüksek reaksiyon oranına sahip olduğu belirlenmiştir. Fe'nin Pd katalizörüne eklenmesi, C-C bölünme reaksiyonlarının hızını artırmış ve sorbitolün HDO'sundaki sorbitan ve izosorbid dönüşümünü teşvik ettiği gözlemlenmiştir (Lee, vd., 2014).

Biyokütle, selüloz, hemiselüloz ve lignin olmak üzere üç sınıftan oluşur. Yapılan bir çalışmada, glikolaldehit, furfural ve asetaldehit, biyokütle türevlerinin üç sınıfının model bileşikler olarak seçilmiş ve incelenmiştir. Monometalik Ni (111) ve tek katmanlı Fe/Ni(111) bimetalik yüzeyler, üç biyokütle türevinin reaksiyon katalizörleri için incelenmiştir. Fe/Ni(111) yüzeyi, yoğunluk fonksiyonel teori hesaplamaları ve sıcaklık programlı desorpsiyon deneylerinin birleşik sonuçlarından biyokütle türevlerinin dönüştürülmesi için verimli bir yüzey olarak tanımlanmaktadır. Optimize edilmiş adsorpsiyon geometrisi ile deneysel reaksiyon yolları arasında bir korelasyon da oluşturulmuştur. Bu sonuçlar, biyokütlenin iyileştirilmesi ve dönüştürülmesi için katalizör tasarımında yararlı bilgiler sağlamalıdır (Yu, vd., 2015).

Biyokütle türevlerinin hidredeoksijenasyon (HDO) aktivitesini ve seçiciliğini kontrol etmek, kimyasallar ve yakıtlar için yenilenebilir kaynak olarak biyokütle kullanımı için kritik önem taşır. Hemiselülozdan, ksilozun hidrolizi ve dehidrasyonu ile üretilen furfural, 2-metilfuran gibi önemli biyoyakıt üretmek için umut verici bir biyokütle türevidir. Fe/Ni (111) modeli yüzeyleri üzerinde yoğunluk fonksiyonel teori (DFT) hesaplamaları ve yüzey bilimi ölçümlerinin bir kombinasyonunu kullanılarak sonuçlar elde edilmiştir. Furfural bağlarının esas olarak, furan halkasıyla C=O bağı vasıtasıyla ara madde olarak tanımlanan furfuril alkol, HDO reaksiyonu yoluyla 2-metilfuran üretimine götürür. C=O grubunun furan halkası üzerindeki benzer etkileşimi de SiO₂-destekli Fe-Ni bimetalik katalizörler üzerinde uygulanmıştır. Model yüzeyleri ve destekli katalizörler üzerinde gözlemlenen benzer eğilimler, tekli kristal yüzeylerin biyokütle dönüşümünde değerli metal içermeyen bimetalik katalizörleri tanımlamadaki fizibilitesini ortaya koymuştur (Yu, vd. 2014).

Farklı Co⁺²/Al⁺³ oranlarına sahip yeni bir Co-Al/hidrotalkit katalizörü, modifiye bir çökeltme yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Ortaya çıkan Co-Al/hidrotalkitin karakterize edilmesi için X-ray difraksiyon (XRD), Fourier transform-infrared (FT-IR) spektroskopisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı X-ışını (EDX) gibi farklı teknikler kullanılmıştır. Yüksek kristallik ve iyi bir bileşime sahip tek fazlı, katmanlı bir yapının üretildiği belirtilmiştir. Sonuç olarak ortaya çıkan Co-Al/hidrotalkit katalizörleri ve iki karşılaştırmalı hidrotalkit (Zn-Al/HT ve Ni-Al/HT) ile karşılaştırılmıştır. D-fruktozun, biyoyakıtların ve katma değerli kimyasalların üretilmesi için uygun ara madde olan platform kimyasal 5-hidroksimetilfurfural

(HMF)'a seçici olduğu bulundu. $\text{Co}^{+2}/\text{Al}^{+3}$ oranlarındaki metal değişiminin ve reaksiyon sıcaklığının, katalitik aktiviteler üzerinde net bir etkisi olduğunu göstermiştir. Ayrıca, harcanan Co-Al/hidrotalkit katalizörleri kolayca geri dönüştürülmüş ve üç ardışık çalışma boyunca yüksek katalitik stabilite gösterdiği gözlemlenmiştir (Yan, vd., 2014).

Literatür araştırıldığında, bimetalik katalizörlerin genellikle HMF ve furfuralın türevlerinin eldesinde kullanıldığı görülmektedir. Glikoz ve ksilozun, HMF ve furfurale dönüşümünde bimetalik katalizör kullanımı pek bulunmamaktadır. HMF ve furfural türevlerinin eldesinde de genellikle, değerli metallerden (Au, Pb, Pt, Ru, W, Ir, Hg, Ag, Rh, Re, Os) sentezlenen bimetalik katalizörlerin kullanıldığı görülür. Bu değerli metal bimetaliklerinin, HMF ve furfural türevleri verimlerini artırdığı literatürde görülmektedir. Bunun dışında yapılan birkaç değersiz metal bimetalik çalışmaları da mevcuttur. Bunlar kısaca aşağıda sunulmuştur;

DMF, potansiyel ve rekabetçi yenilenebilir ulaşım yakıtları veya katkı maddeleri olarak kullanılabileceğinden, 5-hidroksimetilfurfural (HMF) 'nin 2,5-dimetilfuran (DMF)' ya katalitik olarak dönüştürülmesi yoğun araştırma ilgi alanlarına sahiptir. Burada, aktif karbon bir nikel-kobalt katalizörüne destek olarak kullanılmış, hidrojenasyon ve hidrojenoliz için geliştirilmiş etkinliğe sahip asil olmayan bir bimetalik katalizörü sentezlenmiştir. Katalizörün karakterizasyonları, Ni ve Co metallerinin emdirme yöntemi vasıtasıyla aktif karbon üzerinde düzgün bir şekilde dağılmış olduğunu göstermiştir. Reaksiyon sıcaklığı ve hidrojen basıncının etkileri sistematik bir şekilde araştırılmış ve karbon destekli Ni-Co bimetalik katalizör ile belirlenen koşullarda (130 °C ve 1 MPa H_2) mükemmel bir verim (% 95'e kadar) DMF elde edilebilmiştir. Yüksek katalitik aktivite, Ni ve CoO_x türleri arasındaki sinerjik etkiden, katalizörün yüksek BET yüzey alanından ve Ni ve Co türlerinin aktif karbon üzerindeki düzgün dağılımından kaynaklanmaktadır. Katalizör, aktivite kaybı olmaksızın 5 kez tekrar kullanılmıştır. Ayrıca, sabit yataklı bir reaktör üzerinde HMF'nin DMF'ye dönüştürülmesi de araştırılmış ve akışta 71 saat süreyle %2 Ni-20 Co/C katalizör, mükemmel bir DMF verimi (>% 90) vermiştir (Yang, vd., 2016).

Karbon oksijen bağlarının hidrojenolizi, biyoyakıt kaynaklı furanik bileşiklerin ulaşım yakıtlarına yükseltilmesinde önemli bir model reaksiyondur. Bu model reaksiyonlardan biri, yani 5-hidroksimetilfurfural (HMF) benzin katkısı 2,5-

dimetilfuran'a (DMF) dönüştürülmesi özellikle caziptir. Bu çalışmada, HMF'nin DMF'ye seçici hidrojenolizi için CeO_2 , ZrO_2 ve Al_2O_3 bileşikleri ile desteklenen bimetalik Cu-Co katalizörleri kullanılmıştır. Yeni ve kullanılan katalizörlerin yapıları, X-ışını kırınımı, Brunauer-Emmett-Teller yöntemi, transmisyon elektron mikroskopisi, H_2 ile sıcaklık programlı indirgeme, NH_3 ile sıcaklık programlı desorpsiyon ve CHNS analizi ile incelenmiştir. Yapılar katalitik aktivitelerle ilişkilendirilmiştir. Cu-Co/ CeO_2 katalizörü, büyük Cu parçacıkları üzerinde C=O bağlarının indirgenmesi yoluyla ağırlıklı olarak 2,5-bis (hidroksimetil) furan üretilmiştir. Cu-Co/ Al_2O_3 katalizörü, yüksek oranda dağılmış Cu, karışık bakır-kobalt oksitler ve uygun zayıf asitli bölgelerin kombinasyonu sonucunda DMF için en iyi seçiciliği vermiştir. Cu-Co/ ZrO_2 , DMF için düşük seçiciliğe sahiptir ve 2,5-dimetiltetrahidrofuran ve 5,5-oksbis (metilen)-bis (2-metilfuran) dahil olmak üzere çeşitli hidrojenoliz ürünleri kombinasyonu üretmiştir. Cu-Co/ Al_2O_3 katalizörü üzerinde HMF'nin DMF'ye seçici olarak dönüştürülmesini sağlamak için, reaksiyon yolları ve çeşitli çalışma parametrelerinin, sıcaklık, H_2 basıncı ve zamanın etkileri incelenmiştir (Srivastava, vd., 2017).

Cu/ Al_2O_3 , Ni/ Al_2O_3 ve Ni-Cu/ Al_2O_3 katalizörleri ile furfuralın 2-metilfurana dönüştürülmesi, hidrojen verici olarak formik asit ile araştırılmıştır. Ni/ Al_2O_3 yüksek bir katalitik aktivite göstermesine karşın 2-metilfuran'a orta düzeyde bir seçicilik göstermiştir. Buna karşılık, Cu/ Al_2O_3 düşük bir katalitik aktivite göstermesine karşın karbonil indirgeme için yüksek bir seçicilik göstermiştir. Ni-%10Cu/ Al_2O_3 , bimetalik katalizörler üzerinde, Ni içeriğini arttırarak, daha fazla furfurala karbonilin indirgenmesi ile dönüştürülmüştür. Reaksiyon çözeltisi ve formik asit fraksiyonu da incelenmiştir. Sonuç, izopropanol çözeltisinin transfer hidrojenasyon prosesi yoluyla %96 seçicilik ile furfuril alkol oluşumuna katkıda bulunabileceğini göstermiştir. Son olarak, %10Ni-%10Cu/ Al_2O_3 üzerinde %100 dönüşüm ve %92 mol verim 2-metilfuran elde edilebilir (Fu, vd., 2017).

Farklı metal yüklemeleri ile CNT ile desteklenen bir dizi Ni, Cu ve bimetalik CuNi katalizörü, furfural ile tetrahidrofurfuril alkolün (THFA) sıvı faz hidrojenasyonu için emdirme yöntemi ile hazırlanmıştır. Hem monometal hem de bimetalik katalizörler üzerinde reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, hidrojen basıncı, farklı destekler ve farklı yükleme miktarı gibi reaksiyon parametrelerinin çeşitli etkileri tam olarak çalışılmıştır. İncelenen katalizörler arasında, ağırlıkça %10 Ni/CNT ve bimetalik CuNi katalizörleri,

furfural ve THFA'ya karşı seçicilik açısından yüksek bir dönüşüm göstermiştir. Bimetalik CuNi katalizörleri 130°C, 40 bar hidrojen ve 10 saatlik reaksiyon süresinin hafif koşullarında THF'ye karşı %100 oranında furfural dönüşümü ve %90,3'e kadar seçiciliğin en iyi katalitik performansı elde edilmiştir. CuNi bimetalik sinerjik etkisi XPS ölçümü ile yorumlanmıştır ve olası bir hidrojen transfer mekanizması önerilmiştir. CNT ile desteklenen katalizörlerin özellikleri XRD, XPS, TEM, H₂-TPR ve N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi vasıtasıyla araştırılmıştır. Bu çalışmada hazırlanan Ni ve bimetalik CuNi katalizörleri ucuz ve basittir, bu da onları furfuralın THFA'ya dönüştürülmesi için umut verici bir aday haline getirmiştir (Liu, vd., 2016).

Levülinik asitin (LA) γ -valerolakton'a (GVL) hidrojenasyonu, biyokütlenin ince kimyasallara ve sıvı nakil yakıtlarına dönüşümü alanında en umut verici reaksiyonlardan biridir. Bu çalışmada, ZrO₂ ve γ -Al₂O₃ ile desteklenen bimetalik Ni-Pt ve Ni-Ru katalizörleri, levulinik asidin (LA) çözücü içermeyen hidrojenasyonu için yüksek derecede aktif ve GVL'ye seçici katalizörler olarak başarıyla kullanılmıştır. Mikrodalga ısınlama altında hem tek hem de bimetalik katalizörler kullanılarak GVL'ye %100 seçicilik sağlanmıştır. γ -Al₂O₃ ile desteklenen bimetalik Ni-Ru, çalışılan katalizörler arasında en yüksek LA dönüşümünü (%71) göstermiştir. Bu yüksek etkinlik, ZrO₂'ye kıyasla γ -Al₂O₃ yüzeyinde daha büyük bir Ru konsantrasyonuna ve aynı zamanda γ -Al₂O₃'ün (yani, yüzey asiditesi, spesifik yüzey alanı) dokusal özelliklerine atıfta bulunmaktadır. Buna karşılık ZrO₂ bazlı katalizörler, ardışık dört ardışık reaksiyondan sonra γ -Al₂O₃ bazlı olarak daha yüksek bir kararlılık sergilemektedir (Al-Naji, vd., 2016).

4. MATERİYAL VE METOTLAR

Bu kısımda, çalışmada kullanılan materyaller ve deneysel yöntemler hakkında bilgi verilmiştir.

4.1. Materyal

Bu çalışmada, katalitik dönüşüm işlemlerinde kullanılan fındık kabukları Trabzon'un Beşikdüzü ilçesinden, haşhaş sapları Afyon alkoloit fabrikasından, ayçiçek sapları ise Trakya bölgesinden alınmıştır. Ksiloz, K10 montmorillonit, bakır (II) nitrat trihidrat, çinko nitrat heksahidrat, demir (III) nitrat nonahidrat, nikel (II) nitrat heksahidrat, kalsiyum karbonat ve sülfürik asit Sigma Aldrich'den, selüloz Merck'ten, glikoz ve alüminyum hidrat nonahidrat Fluka'dan, krom (III) nitrat nonahidrat Acros Organics'ten satın alınmıştır.

4.2. Yöntem

Bu kısımda, hammadde ve katalizör hazırlığı, karakterizasyon yöntemleri açıklanmıştır.

4.2.1. Hammadde hazırlanması

Temin edildikten sonra kurutulan fındık kabukları, haşhaş ve ayçiçek sapları Retsch marka (Haan/Almanya) öğütücüde öğütülüp belirli mesh numaralarına göre Retsch marka (Haan/Almanya) elek cihazından geçirilip elenmiştir. 0,224-0,850 mm boyutlu elek aralığında kalan örnekler cam kavanozlara ayrılıp saklanmıştır. Ortalama parçacık boyutu Eşitlik 4.1'e göre hesaplanmış ve 0,519 mm bulunmuştur.

$$D_w = \sum_{i=1}^n X_i D_{pi} \quad (4.1)$$

Bu eşitlikte D_w kütleli ortalama parçacık boyutunu, x_i elek aralıklarındaki maddenin ağırlıkça yüzdesini, n elek sayısını, D_{pi} ise elek aralıklarındaki en büyük ve en küçük parçacık boyutlarının aritmetik ortalamasını simgelemektedir (Mc Cabe, vd., 1993).

4.2.2. Katalizör hazırlanması

Başlangıç çalışmaları sırasında kullanılmak üzere, montmorillonit destekli %5 oranında çeşitli geçiş metalleri (bakır, nikel, demir ve alüminyum) ve krom ile birlikte yüklenmiş bimetalik katalizörlerin, demir ile birlikte yüklenmiş (bakır, nikel, krom ve alüminyum) bimetalik katalizörlerin ve çalışmanın devamında kullanılmak üzere montmorillonit destekli ağırlıkça farklı oranlarda (%5-5, %1-5, %5-1 oranında) nikel-bakır ve demir-çinko metali içeren bimetalik katalizörlerin sentezlenmesi amacıyla ıslak emdirme yöntemi kullanılmıştır. Kullanılan geçiş metallerinin nitrat formları ile sentez işlemleri gerçekleştirilmiştir. %5 metal içeren katalizör sentezlemek amacıyla, 0,5 g metal içerecek şekilde tartımı alınan metal nitrat 20 ml %50-50 (h/h) etanol-su karışımında çözüldükten sonra üzerine 10 g K-10 montmorillonit ilave edilmiştir. %1 oranında sentez yapmak için de aynı hesaplama yöntemi kullanılmıştır. Montmorillonit ilavesinden sonra hazırlanan karışım oda sıcaklığında 24 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Karışma işleminin ardından elde edilen katı deiyonize su ile kalan sıvı berraklaşınca kadar yıkanmıştır. Yıkanan katı vakumlu etüvde kurutulmuş ve ardından kül fırınında 1 °C/dk ısıtma hızıyla 400 °C'de 4 saat boyunca kalsine edilerek kullanıma hazır hale gelmiştir.

4.2.3. Katalizörün karakterizasyonu

Katalizörün özelliklerinin belirlenmesi amacıyla, Brunauer-Emmett-Teller (BET) ve X ışını kırınım (XRD) ve sıcaklık programlı amonyak desorpsiyonu (TCD) analizleri yapılmıştır.

Katalizörlerin yüzey alanı ve gözenek karakteristik özellikleri BET analizi ile 77 K'de azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinden tüm bağıl basınçlar boyunca Micromeritics marka TriStar II Plus modeli ile elde edilmiştir. Yüzey alanı, gözenek hacmi, gözenek çapı bu izotermeler kullanılarak BET teorisi ile hesaplanmıştır.

Yapısal özellikleri (mineral içeriği, safsızlık ve faz tayini) Rigaku Ultima III marka XRD cihazı ile belirlenmiştir. XRD 40 kV 15 mA'de tarama hızı 4 °C/dak ve tarama aralığı 0,02 olmak üzere çekimler yapılmıştır.

Sıcaklık programlı amonyak desorpsiyonu, Micromeritics Chemisorption 2720 cihazında TCD detektörü ile yapılmıştır. Temiz ve kuru olan katalizörler yaklaşık olarak 75mg tartılarak U-şekilli kuvars tüplere yerleştirilmiştir. Numuneler 1 saat He

ile kalsine edilmiştir. Sonrasında NH_3 ile doyurulmuştur. 40 L/dk He akış hızında 800°C sıcaklığa çıkılarak TCD detektörü ile desorbe edilen amonyak hesaplanmıştır.

4.2.4. Analitik yöntemler

Bu kısımda, kullanılan biyokütlelere ait nem miktarı, kül, ekstraktif ve kimyasal kompozisyon tayin yöntemleri ile reaksiyon sıvısının analizi hakkında bilgi verilmiştir.

4.2.4.1. Biyokütlelerin nem miktarının belirlenmesi

Biyokütlelerin nem miktarının belirlenmesi için yaklaşık olarak 0,5 gram numune Mettler Toledo marka (Liebestrasse-İsviçre) nem tayin cihazının alüminyum tartım kefesine konulmuştur. Cihaz 105 °C kurutma sıcaklığına programlandıktan sonra nem miktarı cihazın üzerindeki dijital göstergeden yüzde olarak okunmuş ve numunelerin nem içerikleri tayin edilmiştir.

4.2.4.2. Biyokütlelerin kül miktarının belirlenmesi

Kül tayini için sabit tartıma getirilmiş porselen krozelere 2 şer gram kuru hammadde tartılmıştır. Krozeler önceden ısıtılarak 600 °C'ye getirilen kül fırınında 2 saat boyunca yakılmıştır. Yakma işlemine sabit ağırlık veya açık gri kül elde edilene kadar devam edilmiştir. Yakma işlemi biter bitmez krozeler desikatöre alınarak soğutulduktan sonra tartılmış ve kül miktarı Eşitlik 4.2 kullanılarak hesaplanmıştır (Slutier, vd., 2008a).

$$\text{Kül miktarı (\%)} = \frac{\text{Kül ağırlığı (g)}}{\text{Örnek ağırlığı (g)}} \times 100 \quad (4.2)$$

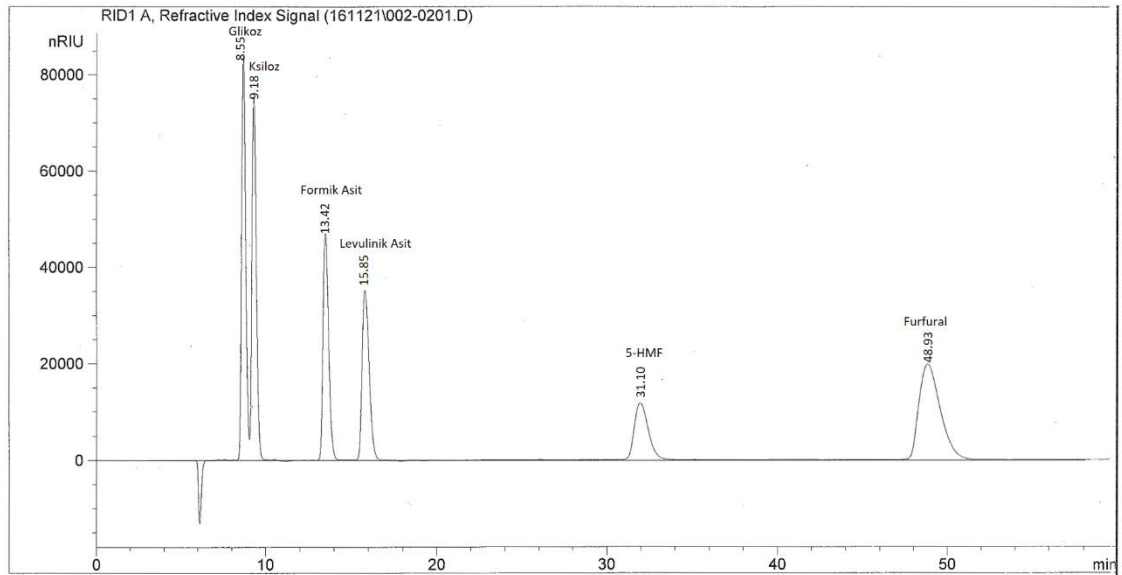
4.2.4.3. Biyokütlelerin ekstraktif madde miktarının belirlenmesi

Hammaddenin içermiş olduğu ekstraktif maddelerin belirlenmesi için biyokütlelere sekiz saat boyunca etanol su karışımı ile Soxhlet ekstraksiyonu uygulanmıştır. Ekstre edilen katı madde 105 °C etüvde kurutulduktan sonra kalan katı madde miktarı tartılmış ve ekstraktif madde yüzdesi eşitlik 4.3'e göre hesaplanmıştır (Slutier, vd., 2008c).

$$\text{Ekstraktif miktarı (\%)} = \frac{\text{ekstre edilen miktar (g)}}{\text{örnek miktarı (g)}} \times 100 \quad (4.3)$$

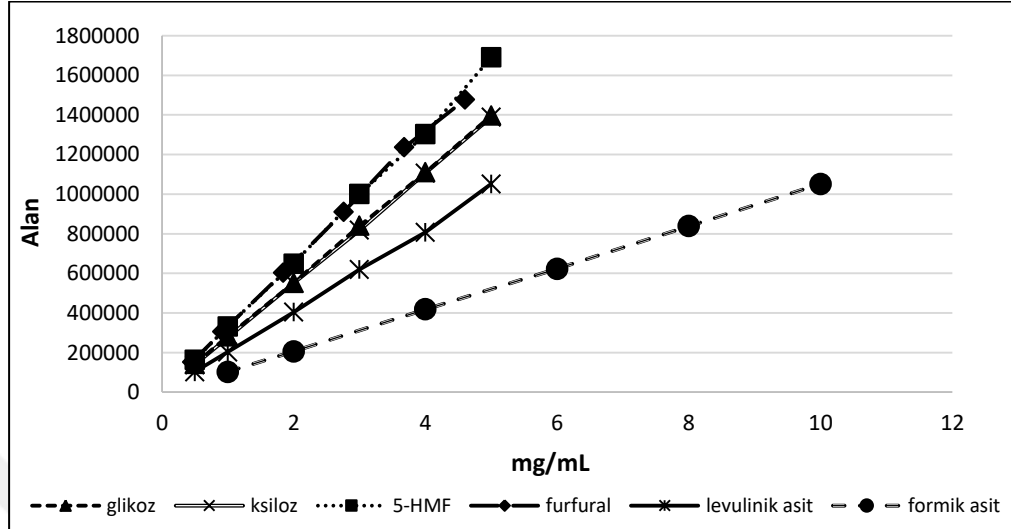
4.2.4.4. Reaksiyondan elde edilen sıvının yüksek basınçlı sıvı kromatografi (YBSK) yöntemi analiz edilmesi

Reaksiyondan elde edilen sıvının yüksek basınçlı sıvı kromatografi (YBSK) yöntemi analiz edilmesi amacıyla dörtlü pompa, refraktif indeks dedektör, otomatik enjeksiyon ünitesi ve kolon fırınından oluşan Agilent 1100 serisi YBSK sistemi kullanılmıştır. Ayırımlar 60 °C’de Aminex HPX 87H kolonda (Biorad, Hercules/USA) gerçekleştirilmiştir. Hareketli faz olarak 0,6 mL/dak akış hızında 0,05 M sülfürik asit kullanılmıştır. Miktar tayinleri ticari olarak sağlanan standartlar ile (glikoz, ksiloz, 5-HMF, furfural, levulinik asit ve formik asit) kalibrasyon eğrileri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Örnekler kolona verilmeden önce naylon membran (40 µm) filtrelerden süzölmüştür. Kromatogramdan elde edilen bileşiklere ait piklerin belirlenmesi, standart bileşiklerin alıkonma zamanları (t_R) ile karşılaştırılarak yapılmıştır. C5, C6 şekerleri ve üretilmesi hedeflenen değerli kimyasallara ait örnek bir kromatogram Şekil 4.1’de gösterilmiştir. Glikoz, ksiloz, 5-HMF, furfural, levulinik ve formik aside ait kalibrasyon doğruları Şekil 4.2 ’de ve kalibrasyon doğrularına ait denklemler de Çizelge 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1. C5, C6 şekerleri ve değerli kimyasalların YBSK ile ayrılması.

YBSK ile glikoz, ksiloz, 5-HMF, furfural, levulinik ve formik asit miktarları saf çözeltiler kullanılarak hazırlanmış ve mg/ml çözelti-alan kalibrasyon grafikleri kullanılarak belirlenmiştir.



Şekil 4.2. YBSK analizi sonucu C5, C6 şekerleri ve değerli kimyasallara ait kalibrasyon doğruları.

Çizelge 4.1. YBSK analizi sonucu standart şeker bileşiklerinin kalibrasyon doğrularının denklemleri.

C5, C6 şekerleri ve değerli kimyasallar	Denklem	r^2
Glikoz	$y = 278351x + 1087,4$	0,9999
Ksiloz	$y = 277170x - 3589,1$	0,9999
5-HMF	$y = 335694x - 11268$	0,9991
Furfural	$y = 324944x + 8283,1$	0,9987
Levulinik asit	$y = 208597x - 7988,1$	0,9990
Formik asit	$y = 105389x - 4955,5$	0,9999

4.2.4.5. Biyokütlelerin lignin, selüloz ve hemiselüloz içeriklerinin belirlenmesi

Lignin tayini için, analizi yapılacak hammaddeden 300 mg (m_0) tartılarak erlenlere konulmuş, üzerine 3 mL %72'lik sülfürik asit eklenmiş ve 1 dakika karıştırılmıştır. 30 °C'de, 60 dak çalkalamalı su banyosunda karıştırılan örneklerdeki H_2SO_4 derişimi daha sonra 84 mL saf su ile %4 oluncaya kadar seyreltilmiş ve 121°C'de otoklavda 60 dakika hidroliz işlemi ile devam edilmiştir. Otoklav işleminden sonra,

erlenlerin ağzı açılmadan önce oda sıcaklığına gelmeleri beklenmiş, daha sonra kaba filtre kâğıdından geçirilerek süzölmüştür. Filtre kâğıdında kalan katı su ile yıkandıktan sonra 105°C’de etüvde kurutulup tekrar tartılmıştır (m_1). Kurutulmuş örnek daha sonra 600°C Nabertherm marka kül fırınında 24 saat yakılarak ve krozede kalan kül tartılıp kaydedilmiştir (m_2). Lignin miktarı kuru baz üzerinden Eşitlik 4.4 kullanılarak hesaplanmıştır (Slutier, vd., 2008b).

$$\text{Lignin miktarı (\%)} = \frac{m_1 - m_2}{m_0} \times 100 \quad (4.4)$$

Lignin tayininde filtre kâğıdından ayrılan süzöntü biyokütlerde bulunan selüloz ve hemiselülozun derişik asit ile hidroliz ürünleri olan monomerik şekerleri içermektedir. Bu sıvıda bulunan ve Bölüm 3.2.4.4’te verilen YBSK yöntemi ile 80 °C’de Aminex HPX 87P kolonda (Biorad, Hercules/USA) gerçekleştirilmiştir. Hareketli faz olarak 0,6 mL/dak akış hızında su kullanılarak belirlenen glikoz ve sellobiyoz miktarlarından biyokütlerde bulunan selüloz (Eşitlik 4.5); ksiloz, arabinoz, mannoz ve galaktozun miktarlarının toplamı üzerinden ise katıda bulunan hemiselüloz miktarları (Eşitlik 4.6) hesaplanmıştır (Slutier, vd., 2008b).

$$\text{Selüloz miktarı (\%)} = \frac{(\text{glikoz} + \text{sellobiyoz}) (\text{g})}{0,3 \text{ g}} \times 0,90 \times 100 \quad (4.5)$$

$$\text{Hemiselüloz miktarı (\%)} = \frac{(\text{ksiloz} + \text{arabinoz} + \text{mannoz} + \text{galaktoz}) (\text{g})}{0,3 \text{ g}} \times 0,88 \times 100 \quad (4.6)$$

4.2.4.6. Biyokütleden sıvı ekstre elde edilmesi

Fındık kabuğu, ayçiçek sapı ve haşhaş sapından glikoz ve ksiloz monomerlerini içeren sıvı ekstre (hidroliz sıvısı) elde etmek amacıyla Uluslararası Yenilenebilir Enerji Laboratuvarının (NREL) biyokütlenin selüloz, hemiselüloz ve lignin içeriğini belirlemek amacıyla kullanılan metodu uygulanmıştır. Lignin tayini sırasında filtre kâğıdından ayrılan süzöntü biyokütlerde bulunan selüloz ve hemiselülozun derişik asit ile hidroliz ürünleri olan monomerik şekerleri içermektedir. Bu amaçla, ekstre edilecek

hammaddeden 3 g tartılarak Duran marka 1 L'lik şişelere konulmuş, üzerine 30 mL %72'lik sülfürik asit eklenmiş ve 1 dakika karıştırılmıştır. 30 °C'de, 60 dak çalkalamalı su banyosunda karıştırılan örneklerdeki H₂SO₄ derişimi daha sonra 840 mL saf su ile %4 oluncaya kadar seyreltilmiş ve 121 °C'de otoklavda 60 dakika hidroliz işlemi ile devam edilmiştir. Otoklav işleminden sonra, erlenlerin ağzı açılmadan önce oda sıcaklığına gelmeleri beklenmiş, daha sonra kaba filtre kağıdından geçirilerek süzölmüştür. Filtre kâğıdından ayrılan ekstrede biyokütlerde bulunan selöloz ve hemiselölözün derişik asit ile hidroliz ürünleri olan monomerik şekerleri içermektedir (Slutier, vd., 2008b).

4.3. Katalitik Dönüşüm İşlemleri

4.3.1. En uygun bimetalik katalizörün tespit edilmesi

En uygun bimetalik katalizörün tespit edilmesi için uygulanan katalitik dönüşüm işlemleri 600ml'lik paslanmaz çelik reaktörde (PARR, USA) glikoz ve ksiloza uygulanmıştır. Bu işlemler montmorillonit destekli %5 oranında sentezlenmiş tek metaller (Cr/MMT, Al/MMT, Cu/MMT, Fe/MMT, Ni/MMT, Zn/MMT), %5-%5 oranında sentezlenmiş krom-bimetalikler (Al-Cr/MMT, Fe-Cr/MMT, Ni-Cr/MMT, Cu-Cr/MMT), %5-%5 oranında sentezlenmiş demir-bimetalikler (Cr-Fe/MMT, Cu-Fe/MMT, Ni-Fe/MMT, Zn-Fe/MMT) ve farklı oranlarda sentezlenen nikel-bakır bimetalikler (%5Ni-%5Cu/MMT, %1Ni-%5Cu/MMT, %5Ni-%1Cu/MMT) ve demir-çinko bimetalikleri (%5Fe-%5Zn/MMT, %1Fe-%5Zn/MMT, %5Fe-%1Zn/MMT) katalizörleri varlığında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon koşulları 4 g glikoz veya ksiloz, katı/sıvı oranı (a/h) 1/50 ve katalizör/katı oranı ise 1/2 (a/a) 180 °C sıcaklık, 200 rpm karıştırma hızı ve 6 saat alıkonma süresi olarak sabit tutulmuştur. Tüm işlemlerde çözücü olarak su kullanılmıştır.

Reaksiyon sırasında sıcaklık istenilen değere ayarlanmış ve ayarlanan sıcaklığa gelindiği zaman hidroliz süresi başlatılmıştır. İşlem sonunda ısıtıcı reaktörden çıkartılmış ve reaktör soğutulmaya bırakılmıştır. 70 °C'ye gelindiğinde ise reaktör açılmış ve sıvı numunenin tamamı alınmıştır. Dönüşümler sırasında çözeltiler 10 bar N₂ ile sıvı halde tutulmuştur. Elde edilen sıvı numune katıdan filtre edilerek ayrılmış ve pH ayarlaması yapılarak YBSK'da analiz edilmiştir. Toplam katı dönüşümleri ve elde edilen değerli kimyasalların verimleri incelenmiştir.

4.3.2. C5 ve C6 şekerlerine uygulanan katalitik dönüşüm işlemleri

Optimum metal yükleme miktarının belirlenmesi amacıyla, %5-5, %5-1 ve %1-5 oranında seçilen en uygun bimetal içeren montmorillonit destekli katalizörler kullanılarak 180 °C sıcaklıkta 200 rpm karıştırma hızında 4 g glikoz ve 4 g ksiloza katalitik işlem uygulanmıştır. Katı/sıvı oranı (a/h) 1/50 ve katalizör/katı oranı ise 1/2 (a/a) olarak ayarlanmıştır. Hem toplam dönüşümler hem de glikoz için 5-HMF ve ksiloz için furfural verimleri göz önünde bulundurularak glikoz ve ksiloz için ayrı ayrı bimetalik katalizör belirlenmiştir.

Glikoz ve ksiloz için bimetalik katalizörün belirlenmesinin ardından, sıcaklık parametresi incelenmiştir. Bu amaçla en uygun metal yükleme oranına sahip katalizör varlığında 200 rpm karıştırma hızında 160, 180 ve 200 °C sıcaklıklarda 4 g glikoza ve 4 g ksiloza katalitik işlem uygulanmıştır. Katı/sıvı oranı (a/h) 1/50 ve katalizör/katı oranı ise 1/2 (a/a) olarak ayarlanmıştır. Hem toplam dönüşümler hem de glikoz için 5-HMF ve ksiloz için furfural verimleri göz önünde bulundurularak en uygun sıcaklık belirlenmiştir.

Sıcaklık parametresinin de seçilmesinin ardından, glikoz ve ksiloz miktarının etkisi incelenmiştir. Bu amaçla en uygun metal yükleme oranına sahip katalizör varlığında, katalizör miktarları 1, 2 ve 3 g olacak şekilde seçilen sıcaklıkta 200 rpm karıştırma hızında 4 g glikoz ve ksiloza katalitik işlem uygulanmıştır. Katı/sıvı oranı (a/h) her bir katı miktarı için sırasıyla 1/50 ve katalizör/katı oranı için ise 1/4, 1/2, 3/4 (a/a) olarak ayarlanmıştır. Hem toplam dönüşümler hem de glikoz için 5-HMF ve ksiloz için furfural verimleri göz önünde bulundurularak en uygun katı miktarı belirlenmiştir.

Glikoz ve ksiloz ile yapılan çalışmalarda 6 saat alıkonma süresince uygulanmış, ilk 3 saat içinde yarım saat ara, daha sonra ise 1 saat ara ile numune alınmıştır.

C5 ve C6 şekerlerinin dönüşümü Eşitlik (4.7) ve (4.9) ile; glikozdan elde edilen 5-HMF, ksilozdan elde edilen furfural verimleri ise Eşitlik (4.8) ve (4.10) ile; glikozdan elde edilen levulinik asit verimi Eşitlik (4.11) ile; hem glikoz hem de ksilozdan elde edilen Eşitlik (4.12) ile hesaplanmıştır.

$$\text{Glikoz Dönüşümü (\%)} = \frac{\text{Reaksiyona giren glikoz miktarı (mmol)}}{\text{Başlangıçtaki glikoz miktarı (mmol)}} \times 100 \quad (4.7)$$

$$\text{5 – HMF Verimi (glikozdan) (\%)} = \frac{\text{Üretilen 5–HMF (mol)}}{\text{Başlangıç glikoz (mol)}} \times 100 \quad (4.8)$$

$$\text{Ksiloz Dönüşümü (\%)} = \frac{\text{Reaksiyona giren ksiloz miktarı (mmol)}}{\text{Başlangıçtaki ksiloz miktarı (mmol)}} \times 100 \quad (4.9)$$

$$\text{Furfural Verimi (ksilozdan) (\%)} = \frac{\text{Üretilen furfural (mol)}}{\text{Başlangıç ksiloz (mol)}} \times 100 \quad (4.10)$$

$$\text{Levulinik Asit Verimi (glikozdan) (\%)} = \frac{\text{Üretilen levulinik asit (mol)}}{\text{Başlangıç glikoz (mol)}} \times 100 \quad (4.11)$$

$$\text{Formik Asit Verimi (\%)} = \frac{\text{Üretilen formik asit (mol)}}{\text{Başlangıç ksiloz veya glikoz (mol)}} \times 100 \quad (4.12)$$

4.3.3. Biyokütleyle uygulanan katalitik dönüşüm işlemleri

Elde edilen optimum koşullarda fındık kabuğu, haşhaş sapı ve ayçiçek sapına katalitik dönüşüm işlemleri uygulanmıştır. Belirlenen en uygun metal yükleme, sıcaklık ve katı miktarı koşullarında 200 rpm karıştırma hızında 6 saat boyunca biyokütlelere işlem uygulanmış, numuneler 3. saate kadar yarım saat ara ile, 3. saatten sonra ise 1 saat ara ile alınmıştır. Elde edilen toplam dönüşümler ve değerli kimyasal verimleri incelenmiştir.

Biyokütle dönüşümü Eşitlik (4.13) ile, biyokütleden elde edilen 5-HMF verimi, Eşitlik (4.14) ve furfural verimi ise Eşitlik (4.15) ile hesaplanmıştır.

$$\text{Biyokütle Dönüşümü (\%)} = \frac{\text{Reaksiyona giren biyokütle miktarı (g)}}{\text{Başlangıçtaki biyokütle miktarı (g)}} \times 100 \quad (4.13)$$

$$\text{5 – HMF Verimi (biyokütleden) (\%)} = \frac{\text{Üretilen 5–HMF (mol)}}{\text{Biyokütlenin glüköz içeriği (mol)}} \times 100 \quad (4.14)$$

$$\text{Furfural Verimi (biyokütleden) (\%)} = \frac{\text{Üretilen furfural (mol)}}{\text{Biyokütlenin ksiloz içeriği (mol)}} \times 100 \quad (4.15)$$

4.3.4. Biyokütleden elde edilen sıvı ekstreye uygulanan katalitik dönüşüm işlemleri

Glikoz ve ksiloz sonuçlarından elde edilen optimum koşullarda fındık kabuğundan elde edilen sıvı ekstreye katalitik dönüşüm işlemi uygulanmıştır. Belirlenen en uygun metal yükleme, sıcaklık ve katı miktarı koşullarında 200 rpm karıştırma hızında 6 saat boyunca biyokütleye işlem uygulanmış, numuneler ilk numune 15. dakikada diğer numuneler ise 3. saate kadar yarım saat ara ile, 3. saatten sonra ise 1 saat ara ile alınmıştır. Numunelerin pH ayarlaması saf NaOH ile yapılmıştır. Elde edilen platform kimyasal verimleri incelenmiştir. Ekstreden elde edilen toplam şeker dönüşümleri ile 5-HMF ve furfural verimleri Eşitlik (4.7), Eşitlik (4.8), Eşitlik (4.9), Eşitlik (4.10) yardımıyla hesaplanmıştır. Ayrıca tüm katılar için 5-HMF ve furfural seçiciliği sırasıyla Eşitlik (4.16) ve (4.17) ile hesaplanmıştır.

$$\text{5 – HMF Seçiciliği} = \frac{\text{Üretilen 5–HMF (mol)}}{\text{Reaksiyona giren glüköz (mol)}} \times 100 \quad (4.16)$$

$$\text{Furfural Seçiciliği (\%)} = \frac{\text{Üretilen Furfural (mol)}}{\text{Reaksiyona giren ksiloz (mol)}} \times 100 \quad (4.17)$$

Elde edilen levulinik ve formik asidin verim hesapları yukarıda verilen hesaplamalara benzer olarak yapılmıştır.

4.4. Çözücü Varlığında C5 ve C6 Şekerlerine Uygulanan Katalitik Dönüşüm İşlemleri

Glikoz ve ksiloz için belirlenen bimetalik katalizörlerin varlığında, aseton ve etil asetat çözücülerini ile 180 °C sıcaklıkta 200 rpm karıştırma hızında 4 g glikoz ve 4 g ksiloza katalitik işlem uygulanmıştır.

Aseton varlığında katalitik işlem uygulamalarında ortamda faz ayrımının olması için deiyonize su miktarının %30'u kadar NaCl ilave edilmiştir. Aseton/sıvı oranı (h/h) 1/2 olacak şekilde ayarlanmıştır. 6 saat alıkonma süresince uygulanmış, ilk 3 saat içinde yarım saat ara, daha sonra ise 1 saat ara ile numune alınmıştır.

Etil asetat varlığında katalitik işlem uygulamalarında ortamda faz ayrımı mevcuttur. Etil asetat/su oranı (h/h) 1/1 olacak şekilde ayarlanmıştır. 6 saat alıkonma süresince uygulanmış, ilk 3 saat içinde yarım saat ara, daha sonra ise 1 saat ara ile numune alınmıştır. 1 saat sonrasında alınan numunelerde faz ayrımı olmadığı gözlemlenmiştir. Bu numunelere sıvı miktarının %30'u kadar NaCl ilave edilmiştir ve glikoz numunelerinde belirli bir süreye kadar faz ayrımı olmuş, ksiloz numunelerinde ise bütün numunelerde faz ayrımı olduğu gözlemlenmiştir.

4.5. Katalizörün Tekrar Kullanımının İncelenmesi

Sentezlenen katalizörün tekrar kullanımı durumunda stabilitesi elde edilen toplam dönüşüm ve değerli kimyasal verimleri göz önünde bulundurularak incelenmiştir. Tekrar kullanım çalışmaları katalizörün işlem sonunda ayrılabilmesi için suda çözünür glikoz ve ksiloza uygulanmıştır. Bu amaçla, katalitik işlemler sonunda elde edilen numunenin tamamı alınmıştır. Elde edilen sıvı numune katı olan asit katalizörden filtre edilerek ayrılmış, filtre kağıdında kalan katı deiyonize su ile berrak sıvı elde edilinceye kadar yıkanmış ve etüvde kurutulmuştur. Aynı katalizör dört kez kullanılmış ve her işlemin sonunda aynı prosedür ile kullanıma hazır hale getirilmiştir.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Yapılan deneyler sonucunda elde edilen bulgular sırası ile verilmiştir.

5.1. Biyokütlelerin Nem İçeriklerinin Belirlenmesi

Çalışmalarda kullanılan fındık kabukları, haşhaş sapsları ve ayçiçek sapslarının nem içerikleri sırası ile %8,72, %6,88, %7,55 olarak bulunmuştur.

5.2. Biyokütlelerin Lignoselülozik İçeriklerinin Belirlenmesi

Fındık kabuklarının, haşhaş sapslarının ve ayçiçek sapslarının kuru kütleindeki lignoselülozik içeriği, kül ve ekstraktif içerikleri bulunmuştur ve çizelge 5.1’de yüzde miktarları verilmiştir.

Çizelge 5.1. Fındık kabukları, haşhaş sapsları ve ayçiçek sapslarının lignoselülozik içeriği.

	Selüloz(%)	Hemiselüloz(%)	Lignin(%)	Kül(%)	Ekstraktif(%)
Fındık Kabukları	16,67	13,30	51,10	2,09	5,10
Haşhaş Sapsları	24,36	20,45	19,79	14,21	9,01
Ayçiçek Sapsları	19,22	32,44	15,57	11	8

5.3. Sentezlenen Katalizörlerin Karakterizasyon Özelliklerinin Belirlenmesi

Sentezlenen katalizörlerin yapısal özelliklerinin bulunması amacıyla, Brunauer-Emmett-Teller (BET), X-ışını kırınımı (XRD) ve Sıcaklık Programlı Desorpsiyon (NH₃-TPD) analizleri yapılmıştır.

5.3.1. Katalizörlerin BET yüzey alanı ve gözenek özelliklerinin belirlenmesi

BET cihazı, sentezlenen katalizörlerin yüzey alanları ve gözenek karakteristiklerini belirlemede yardımcı olmuştur. Buna ek olarak, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon ve gözenek dağılımı eğrileri verilmiştir.

Çizelge 5.2’de seçilen tek metaller ile hazırlanan %5’lik katalizörlerin, Çizelge 5.3’de Ni-Cr/MMT, Cu-Cr/MMT, Al-Cr/MMT ve Fe-Cr/MMT katalizörlerinin, Çizelge 5.4’de Cu-Fe/MMT, Zn-Fe/MMT, Ni-Fe/MMT ve Cr-Fe/MMT katalizörlerinin, Çizelge

5.5'te farklı metal oranlarında sentezlenen Ni-Cu ve Fe-Zn bimetalik katalizörlerinin yüzey alanları, gözenek hacimleri ve gözenek çapları verilmiştir.

Çizelge 5.2'de yüzey alanları, gözenek hacimleri ve gözenek çapları verilen Al, Cu, Fe, Ni, Zn ve Cr/MMT katalizörleri MMT ile karşılaştırıldığında, Cr/MMT katalizörü hariç diğer katalizörlerin gözenek hacmi ve çapında artış gözlemlenmektedir. Yüzey alanlarında ise, Cr/MMT ve Al/MMT katalizörlerinde büyük bir azalma gözlemlenmiştir. Al/MMT katalizöründeki bu düşüşün nedeni, diğer metallerin atom ağırlıklarından oldukça düşük olması ile açıklanabilir. Al atom ağırlığı yaklaşık 26,9815u iken diğer metallerin atom ağırlıkları Cr:51,9961u, Ni:58,6934u, Cu:63,546u, Fe:55,845u, Zn:65,38u şeklindedir. Aynı zamanda metal yüklerinin farklı olmasından dolayı da yüzey alanı düşüklüğü kaynaklanabilmektedir (Moreno-Recio, vd., 2016). Benzer yüklere sahip metaller benzer yapısal dokular gösterirken Al/MMT ve Cr/MMT katalizörlerinin yükleri diğerlerinden farklı olması dolayısı ile düşüş meydana gelmiştir. Al(+3), Cr(+3,+6) şeklindeyken diğer metallerin yükleri birbirine benzer Cu(+1,+2), Fe(+2,+3), Ni(+2), Zn(+2) şeklindedir. Benzer bir çalışmada da yapısal dokunun aynı olması, atom ağırlıklarının ve yüklerinin benzer olmasından kaynaklandığını vurgulamaktadır (Moreno-Recio, vd., 2016).

Çizelge 5.2. MMT ve MMT destekli %5 oranında Al, Cu, Fe, Ni, Zn ve Cr metal katalizörlerinin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapı özellikleri.

	Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Gözenek Çapı (Å)
MMT	230,4425	0,286327	49,7004
%5-Al/MMT	218,8416	0,322196	58,8912
%5-Cu/MMT	237,4571	0,345069	58,1273
%5-Fe/MMT	231,7564	0,321123	55,4243
%5-Ni/MMT	229,8587	0,335426	58,3709
%5-Zn/MMT	231,9998	0,341586	58,8941
%5-Cr/MMT	214,3480	0,270953	50,5631

Çizelge 5.3'de, MMT ve Cr/MMT ile Cr-bimetalik katalizörler karşılaştırıldığında yüzey alanlarında Fe-Cr/MMT haricinde azalma olduğu görülmektedir. Gözenek hacmi ve çapında ise MMT'ye oranla bimetalik katalizörlerde artış meydana gelmiştir. Yüzey alanının düşmesinin nedenleri arasında metal klorürlerin veya metal partiküllerin destek yüzeyinde kısmen birikmesi ile meydana

gelebilmektedir. Islak emdirme yöntemi ile katalizör sentezlemeleri yapıldığında karşılaşılan durumlardandır. Bu yöntem sırasında homojenlik sağlanmazsa birikmeler meydana gelebilmektedir (Al-Naji, vd., 2016).

%5-Cr/MMT mono metalik katalizörü ile %5Ni-Cr/MMT, %5Cu-Cr/MMT, %5Al-Cr/MMT ve %Fe-Cr/MMT bimetalik katalizörler karşılaştırıldığında, bimetalik katalizörlerin yüzey alanları Cr/MMT katalizörünün yüzey alanından yüksektir. Bu da sentezlenen bimetalik katalizörlerin monometal katalizöre göre daha aktif olabileceğini göstermektedir. Aynı şekilde, gözenek hacmi ve çaplarına bakıldığında da Cr-bimetalik katalizörlerin, MMT ve Cr/MMT katalizörüne göre arttığı görülmektedir.

Katalizörlerin hepsi karşılaştırıldığında yüzey alanı, gözenek hacmi ve çapı en yüksek olan katalizör %5-Fe-Cr/MMT katalizörüdür.

Çizelge 5.3. MMT, %5-Cr/MMT ve MMT destekli %5 oranında Ni, Cu, Al, Fe ile birlikte yüklenen Cr-bimetalik katalizörlerinin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapı özellikleri.

	Yüzey alanı (m ² /g)	Gözenek hacmi (m ³ /g)	Gözenek çapı (Å)
MMT	230,4425	0,286327	49,7004
%5-Cr/MMT	214,3480	0,270953	50,5631
%5-Ni-Cr/MMT	215,9978	0,310013	57,4104
%5-Cu-Cr/MMT	229,8828	0,323139	56,2267
%5-Al-Cr/MMT	228,0811	0,315407	55,3148
%5-Fe-Cr/MMT	233,9821	0,336136	57,4635

Çizelge 5.4'te; MMT, Fe/MMT, Cu-Fe/MMT, Zn-Fe/MMT, Ni-Fe/MMT ve Cr-Fe/MMT katalizörlerin yüzey alanları, gözenek hacimleri ve çaplarının karşılaştırılması verilmiştir. MMT'ye Fe yüklemesi yapıldığında, yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapında artış meydana gelmiştir. MMT ve Fe/MMT, Fe-bimetalikler ile karşılaştırıldığında bazı katalizörlerin yüzey alanlarında azalma olurken bazılarında artma meydana gelmiştir. Yüzey alanlarında bu şekilde farklılıklar gözlemlenmesine rağmen bütün Fe-bimetaliklerin gözenek hacmi ve çaplarında artış olduğu da gözlemlenmiştir. Bunun sebebi, bazı katalizörlerin sentezlenmesi sırasında homojenlik

sağlanmamış olabilir ve katalizör yüzeyinde birikme meydana gelmiş olması olabilir, bu da yüzey alanlarında düşüşe neden olur. Tüm Fe-bimetalikler arasında en yüksek değerlere sahip olan katalizör Cr-Fe/MMT'dir.

Çizelge 5.4. MMT, %5-Fe/MMT ve MMT destekli %5 oranında Ni, Cu, Zn, Cr ile birlikte yüklenen Fe-bimetalik katalizörlerinin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapı özellikleri.

	Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Gözenek Çapı (Å)
MMT	230,4425	0,286327	49,7004
%5-Fe/MMT	231,7564	0,321123	55,4243
%5-Cu-Fe/MMT	220,9093	0,289818	52,4773
%5-Zn-Fe/MMT	230,6000	0,312236	54,1606
%5-Ni-Fe/MMT	215,3249	0,291742	54,1958
%5-Cr-Fe/MMT	233,9821	0,336136	57,4635

Çizelge 5.5'te, farklı oranlarda sentezlenen Ni-Cu/MMT ve Fe-Zn/MMT katalizörlerinin yapısal özellikleri verilmiştir. Farklı oranlardaki Ni-Cu bimetalikleri karşılaştırıldığında en yüksek yüzey alanı, gözenek hacmi ve çapına sahip olan katalizör, %5Ni-%1Cu/MMT katalizörüdür. %1Ni-%5Cu/MMT katalizörünün yüzey alanının oldukça düşük olmasının nedeni Cu metalinin katalizör üzerinde birikme yapmış olabilmesi ile açıklanabilir. Aynı şekilde gözenek hacmi de düşüktür. Tıkanma da meydana gelmiş olabilmektedir (Al-Naji, vd., 2016).

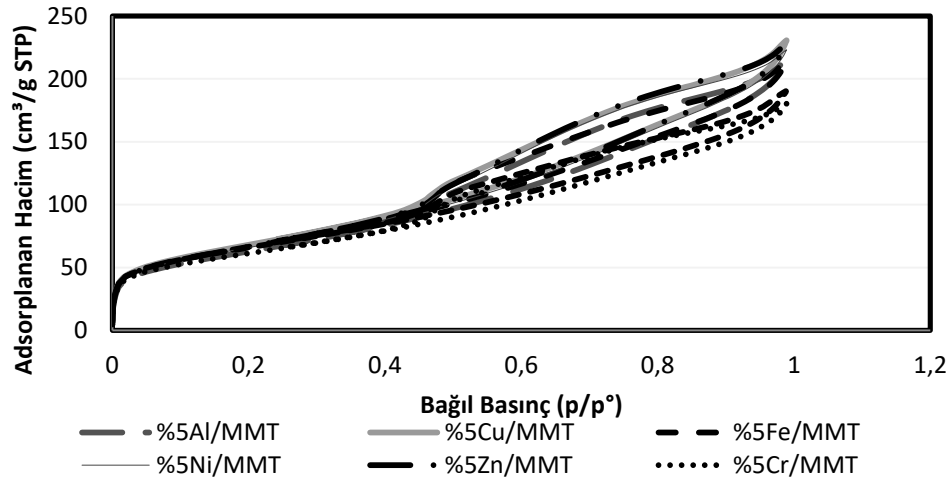
Çizelge 5.5'te genel bir karşılaştırma yapıldığında, farklı oranlarda sentezlenen Ni-Cu bimetallerinin, farklı oranlarda sentezlenen Fe-Zn bimetallerine göre yüzey alanları, gözenek hacimleri ve çapları daha yüksektir.

Çizelge 5.5. MMT destekli %5 ve %1 oranında Ni-Cu ve Fe-Zn bimetalik katalizörlerinin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapı özellikleri.

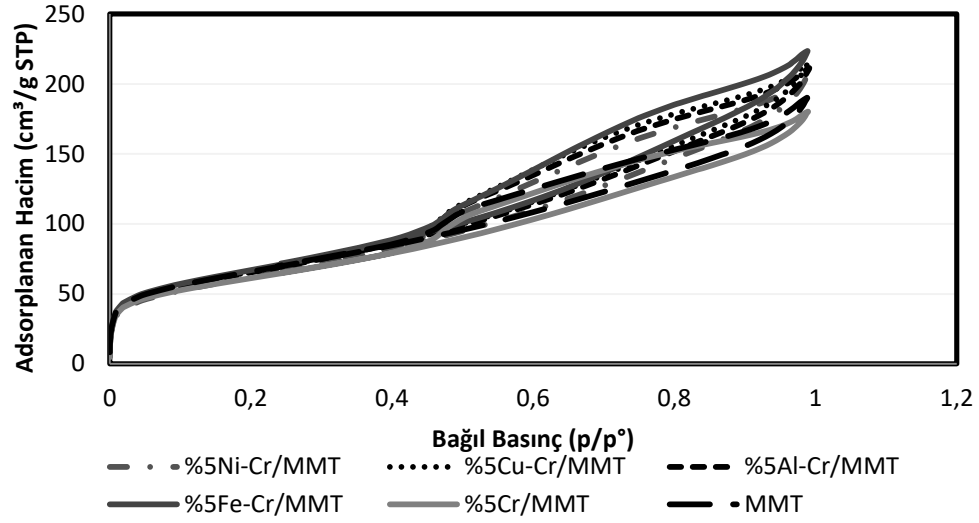
	Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Gözenek Çapı (Å)
%5Ni-%5Cu/MMT	240,7825	0,332761	55,2800
%1Ni-%5Cu/MMT	224,1444	0,308903	55,1257
%5Ni-%1Cu/MMT	245,4241	0,339323	55,3039
%5Fe-%5Zn/MMT	230,6000	0,312236	54,1606
%5Fe-%1Zn/MMT	210,9971	0,285100	54,0481
%1Fe-%5Zn/MMT	226,3274	0,311004	54,9654

Şekil 5.1’de MMT ve MMT destekli %5 oranında Al, Zn, Cu, Cr, Fe, Ni metalleri yüklenmiş katalizörlerinin; Şekil 5.2’de MMT, %5Cr/MMT ve MMT destekli %5 oranında Ni, Cu, Al, Fe ile birlikte yüklenen Cr-bimetalik katalizörlerinin; Şekil 5.3’de MMT, %5Fe/MMT ve MMT destekli %5 oranında Ni, Cu, Zn, Cr ile birlikte yüklenen Fe-bimetalik katalizörlerinin; Şekil 5.4’de MMT destekli %5 ve %1 oranında Ni-Cu ve Fe-Zn bimetalik katalizörlerinin N_2 adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri verilmiştir.

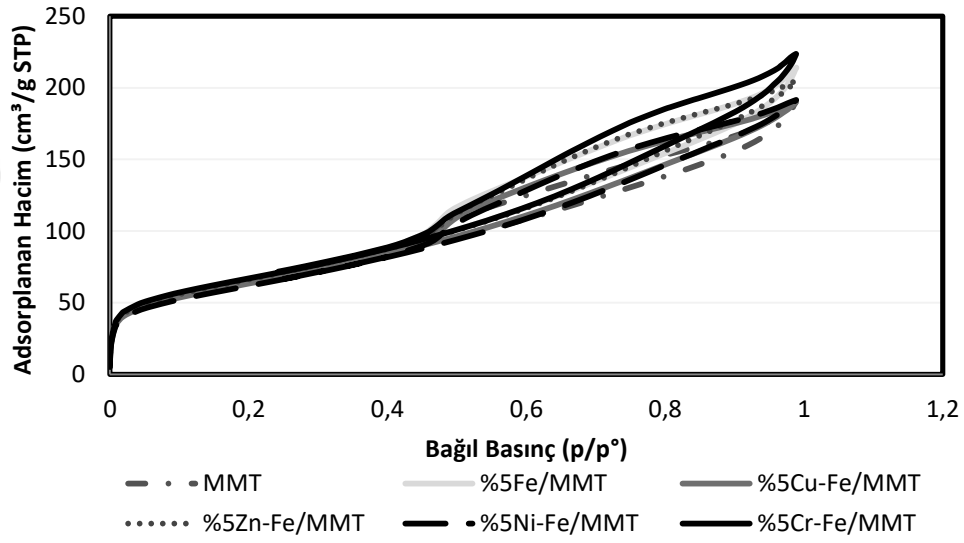
Şekil 5.1, 5.2, 5.3 ve 5.4’te verilen katalizörlerin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri, mezogözenekli malzemeler için tipik olan Tip IV izotermi ile benzerlik göstermektedir. MMT, tek metaller ve bimetalikler olmak üzere bütün katalizörler belirgin histerislere sahip olup hepsi benzer özellik göstermektedir. 0,4-1 P/P^0 bağıl basınçları arasında yaklaşık olarak tüm katalizörlerde adsorplanan hacimler aynıdır.



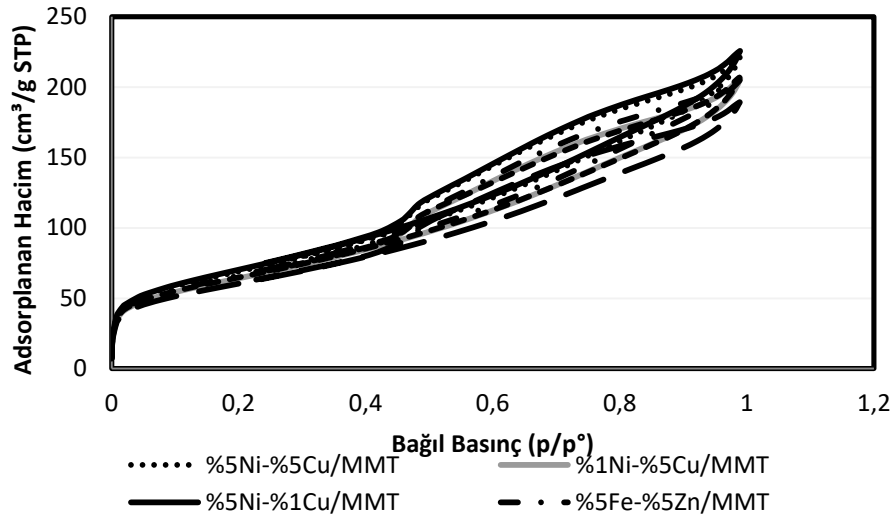
Şekil 5.1. MMT ve MMT destekli %5 oranında Al, Zn, Cu, Cr, Fe, Ni metalleri yüklenmiş katalizörlerinin N_2 adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri.



Şekil 5.2. MMT, %5Cr/MMT ve MMT destekli %5 oranında Ni, Cu, Al, Fe ile birlikte yüklenen Cr-bimetalik katalizörlerinin N₂ adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri.

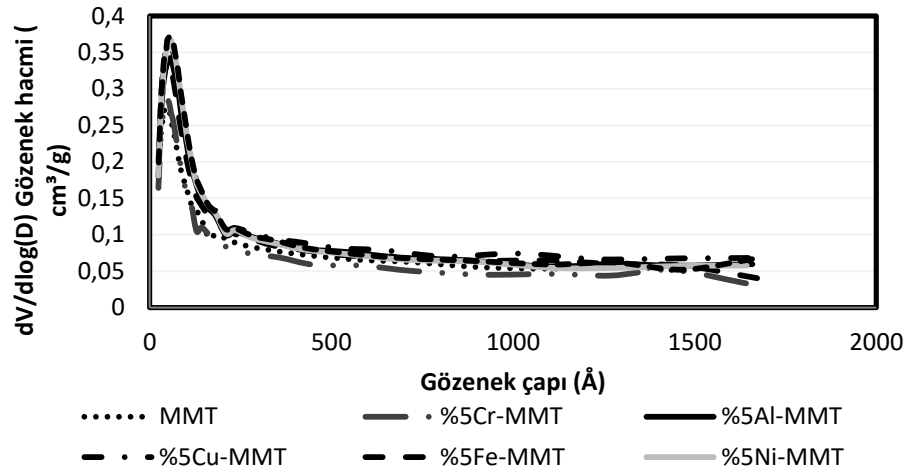


Şekil 5.3. MMT, %5Fe/MMT ve MMT destekli %5 oranında Ni, Cu, Zn, Cr ile birlikte yüklenen Fe-bimetalik katalizörlerinin N₂ adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri.

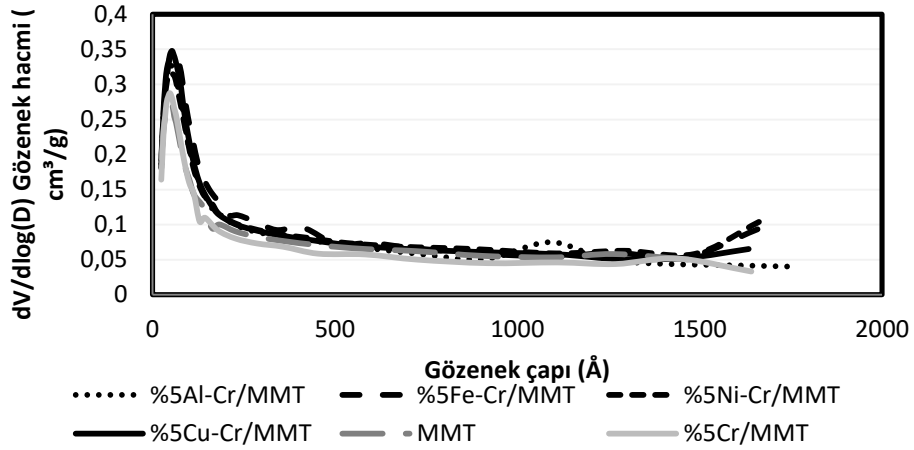


Şekil 5.4. MMT destekli %5 ve %1 oranında Ni-Cu ve Fe-Zn bimetalik katalizörlerinin N₂ adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri.

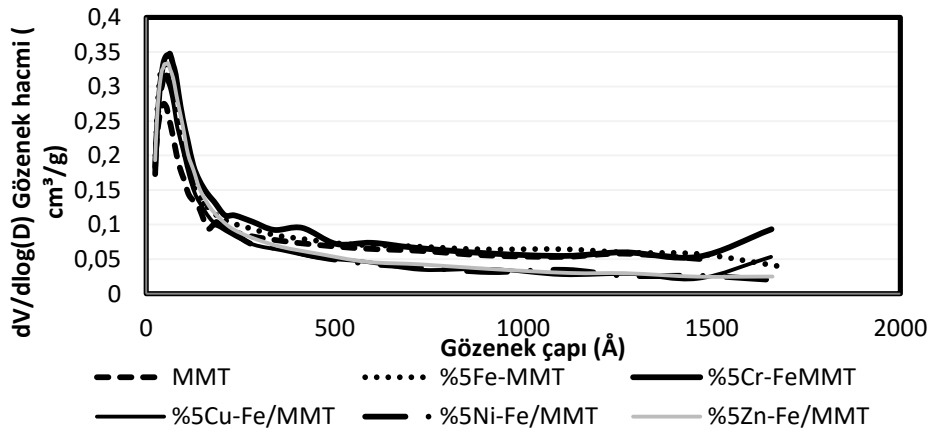
Şekil 5.5’de MMT ve MMT destekli %5 oranında Al, Zn, Cu, Cr, Fe, Ni metalleri yüklenmiş katalizörlerin; Şekil 5.6’de MMT, %5Cr/MMT ve MMT destekli %5 oranında Ni, Cu, Al, Fe ile birlikte yüklenen Cr-bimetalik katalizörlerinin; Şekil 5.7’de MMT, %5Fe/MMT ve MMT destekli %5 oranında Ni, Cu, Zn, Cr ile birlikte yüklenen Fe-bimetalik katalizörlerinin; Şekil 5.8’de MMT destekli %5 ve %1 oranında Ni-Cu ve Fe-Zn bimetalik katalizörlerinin gözenek dağılımları verilmiştir. Şekil 5.5, 5.6, 5.7 ve 5.8’te hesaplanmış olan gözenek dağılımlarında maksimum gözenek boyutu 58 Å civarındadır. Çizelgelerde de bu boyutlar verilmektedir. Çizelge 5.1, 5.2, 5.3 ve 5.4’e bakıldığında MMT’ye metal yüklemesi yapıldığında gözenek boyutlarında artış olduğu gözlemlenmiştir. Benzer bimetalikler yaklaşık olarak aynı gözenek boyutlarına sahipken, bazı tek metallerin gözenek boyutlarının bimetaliklerden yüksek olduğu görülmektedir.



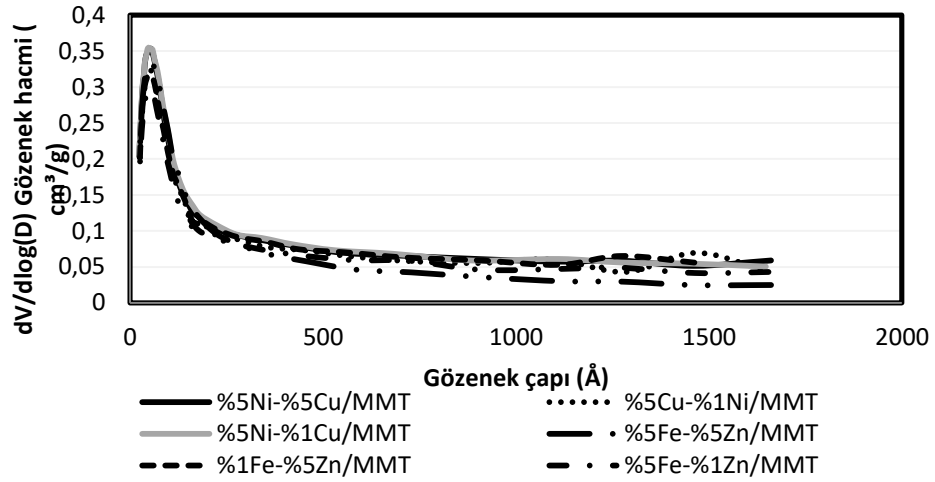
Şekil 5.5. MMT ve MMT destekli %5 oranında Al, Zn, Cu, Cr, Fe, Ni metalleri yüklenmiş katalizörlerinin gözenek dağılımı.



Şekil 5.6. MMT, %5Cr/MMT ve MMT destekli %5 oranında Ni, Cu, Al, Fe ile birlikte yüklenen Cr-bimetalik katalizörlerinin gözenek dağılımı.



Şekil 5.7. MMT, %5Fe/MMT ve MMT destekli %5 oranında Ni, Cu, Zn, Cr ile birlikte yüklenen Fe-bimetalik katalizörlerinin gözenek dağılımı.



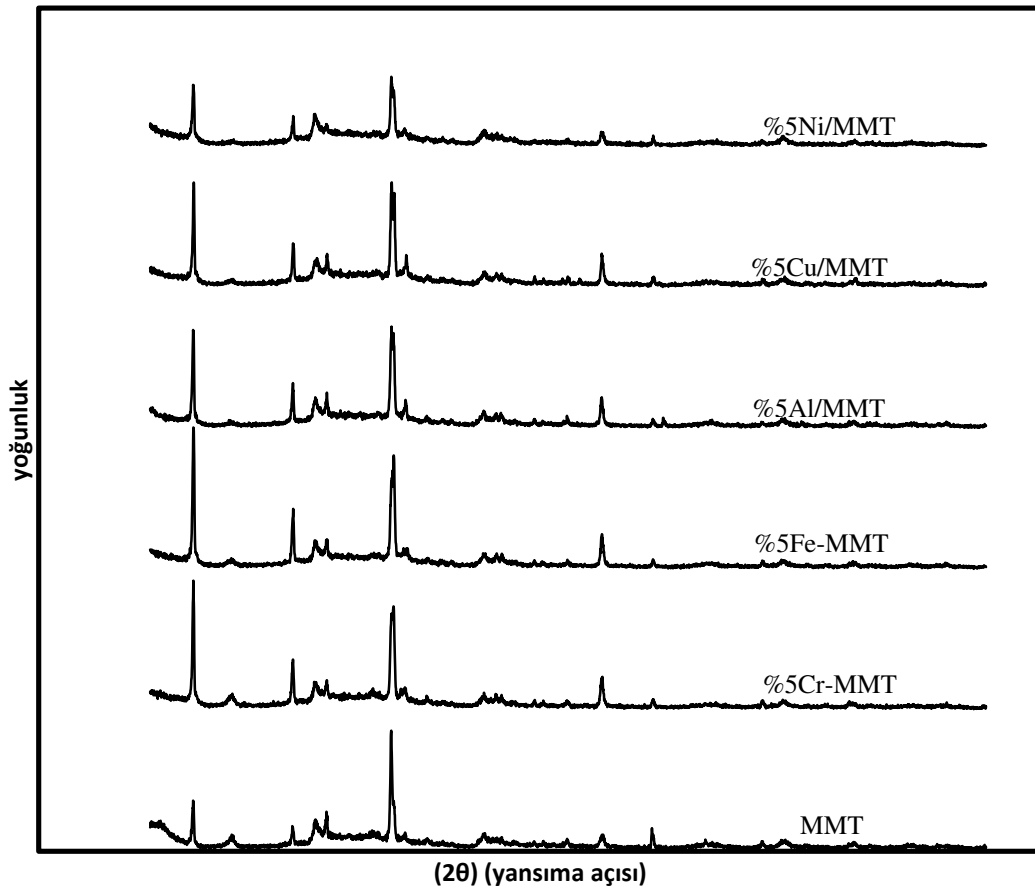
Şekil 5.8. MMT destekli %5 ve %1 oranında Ni-Cu ve Fe-Zn bimetalik katalizörlerinin gözenek dağılımı.

5.3.2. Katalizörlerin XRD ile yapısal özelliklerinin belirlenmesi

Sentezlenen katalizörlerin mineral, safsızlık içeriğinin belirlenmesi için ve yapılarındaki değişikliklerin incelenmesi için XRD analizleri yapılmıştır. Katalizörlerin X-ışınları difraksiyon (saçılma) desenleri incelenmiştir. Bu işlemler için XRD çekimleri, tarama aralığı 2θ (yansıma açısı) $5-80^\circ$ aralığında 4°C/dak tarama hızı ile 40 kV 15mA'da yapılmıştır. Montmorillonit'in XRD desenleri incelendiğinde, klinoklor ($\text{Mg}_{11.148}\text{Fe}_{0.852}((\text{Si}_{4.99}\text{Al}_{3.01})\text{O}_{20}(\text{OH})_{16})$), silikon dioksit ($(\text{SiO}_2)_{64}$) ve magnetit (Fe_3O_4) ve kuartz (SiO_2) yapıda dağılmış olarak bulunmaktadır. $5,92^\circ$, $12,45^\circ$, $19,82^\circ$, $20,76^\circ$, $26,82^\circ$, $29,8^\circ$, $31,23^\circ$, $34,97^\circ$, $42,41^\circ$, $61,70^\circ$, $68,22^\circ$ de piklerin olduğu gözlemlenmiştir. Burada kuartz pikinin gözlemlenmesi kilin saf olmadığını göstermektedir. K10 MMT için 0.01 düzlemi ve 2θ yansıma açısında $8,9^\circ$, 20° , 35° , 54° ve 62° gibi derecelerde karakteristik pikler gözlemlenmektedir.

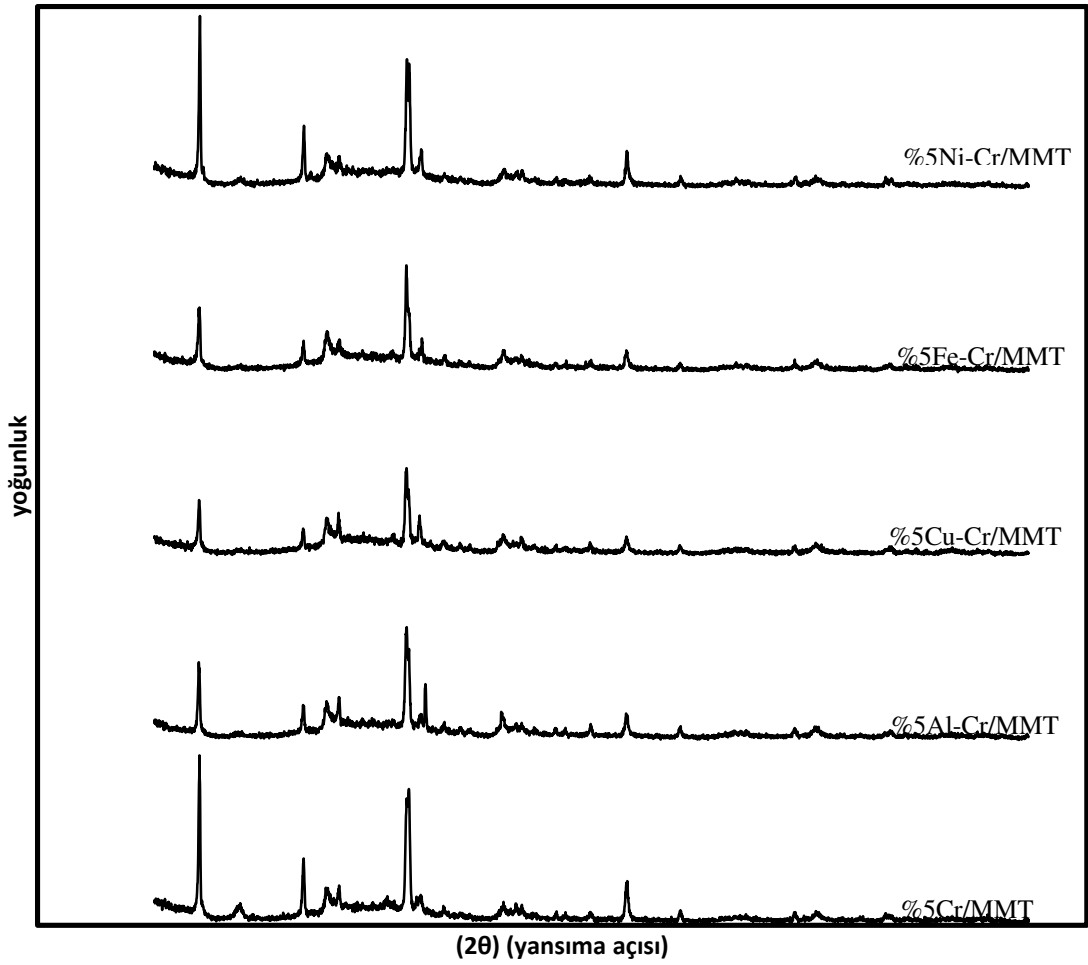
Şekil 5.9'da, MMT ve MMT destekli %5 oranında Al, Zn, Cu, Cr, Fe, Ni metalleri yüklenmiş katalizörlerinin XRD desenleri verilmiştir. Nikel yüklü katalizörde $8,88^\circ$, $12,42^\circ$, $17,88^\circ$, $19,88^\circ$, $20,78^\circ$, $26,64^\circ$, $26,90^\circ$, $28,04^\circ$, $35,06^\circ$, $50,18^\circ$, $50,20^\circ$, $60,06^\circ$, $62,04^\circ$, $68,40^\circ$ de; bakır yüklü katalizörde $8,94^\circ$, $12,42^\circ$, $17,9^\circ$, $20,1^\circ$, $20,86^\circ$, $26,66^\circ$, $26,9^\circ$, $28,04^\circ$, $35,02^\circ$, $36,58^\circ$, $45,58^\circ$, $50,26^\circ$, $60,32^\circ$, $68,44^\circ$ de; alüminyum yüklü katalizörde $8,88^\circ$, $12,26^\circ$, $17,78^\circ$, $19,88^\circ$, $20,88^\circ$, $26,84^\circ$, $26,9^\circ$, $28,02^\circ$, $35,08^\circ$, $36,42^\circ$, $42,42^\circ$, $45,56^\circ$, $51,12^\circ$, $61,6^\circ$, $67,08^\circ$ de; demir yüklü katalizörde $8,92^\circ$, $12,44^\circ$, $17,84^\circ$,

19,96°, 20,78°, 26,74°, 26,9°, 27,78°, 35,24°, 45,58°, 50,02°, 62,24°, 68,12°'de; krom yüklü katalizörde 8,88°, 12,42°, 17,72°, 19,88°, 20,82°, 26,62°, 26,8°, 27,78°, 35,28°, 36,14°, 45,42°, 50,22°, 61,88°, 67,08°'de XRD desenleri gözlemlenmiştir. Nikel yüklü katalizörün yapısında beidelit $((\text{Na,Ca})\text{O} \cdot 0.3\text{Al}_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O})$, sodyum alimünat silikat, kuartz, nikel alüminasilikat bileşikleri, bakır yüklü katalizörde haloisit, kuartz, sodyum alüminasilikat, bakır silis bileşikleri, demir yüklü katalizörde beidelit $((\text{Na,Ca})\text{O} \cdot 0.3\text{Al}_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O})$, haloisit, albit $(\text{NaAlSi}_3\text{O}_8)$, sodyum alüminat silikat, demir silikon oksit bileşikleri, çinko yüklü katalizörde beidelit $((\text{Na,Ca})\text{O} \cdot 0.3\text{Al}_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O})$, kuartz, çinko alüminyum oksit bileşikleri bulunmuştur. Katalizörlerin desenlerinin birbirine benzer olduğu görülmektedir. Bu şekilde benzer olmasının nedeni, ıslak emdirme sırasında kil yapısının korunduğu anlamına gelmektedir.



Şekil 5.9. MMT ve MMT destekli %5 oranında Al, Zn, Cu, Cr, Fe, Ni metalleri yüklenmiş katalizörlerin XRD desenleri.

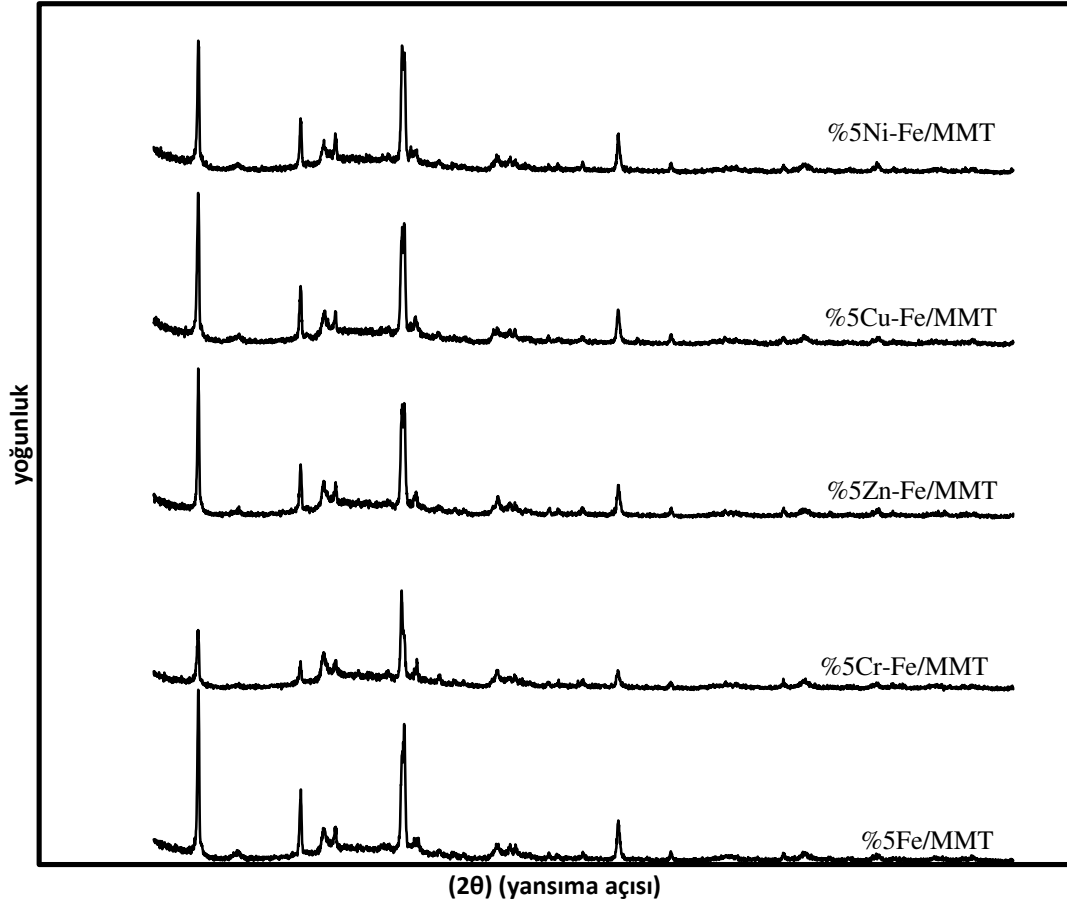
Şekil 5.10'da, %5Cr/MMT ve MMT destekli %5 oranında Ni, Cu, Al, Fe ile birlikte yüklenen Cr-bimetalik katalizörlerinin XRD desenleri verilmiştir. Nikel ve krom yüklü katalizörde 8,92°, 12,58°, 17,88°, 19,98°, 20,44°, 26,66°, 26,88°, 27,94°, 35,26°, 45,48°, 50,3°, 60,2°, 61,76°, 66,98°'de; demir ve krom yüklü katalizörde 8,92°, 17,78°, 19,98°, 20,66°, 26,72°, 27,72°, 35,08°, 45,68°, 61,72°, 68,26°'de; bakır ve krom yüklü katalizörde 8,84°, 18,14°, 19,7°, 20,84°, 26,7°, 27,7°, 35,12°, 36,56°, 45,7°, 62,24°, 68,92°'de; alüminyum ve krom yüklü katalizörde 8,8°, 17,64°, 19,62°, 20,76°, 26,58°, 28,22°, 34,74°, 45,64°, 61,94°, 68,36°'de XRD desenleri gözlemlenmiştir. Nikel ve krom yüklü katalizörün yapısında haloisit, nikel, kuartz, paragonit bileşikler, demir ve krom yüklü katalizörün yapısında beidelit ((Na,Ca)O.3Al₂(Si,Al)4O₁₀(OH)_{2-x}H₂O), kuartz, paragonit, ferroan bileşikler, bakır ve krom yüklü katalizörün yapısında kuartz, haloisit, alüminyum hidrat, krom sodyum disilikat, bakır kromit bileşikler, alüminyum ve krom yüklü katalizörünün yapısında kuartz, haloisit, sodyum alüminasilikat, sodyum alüminyum krom oksit hidroksit bileşikler bulunmuştur. Krom yüklü katalizör ile krom bimetalik katalizörler benzer XRD desenlerine sahiptir. Kil yapısının korunduğu anlamına gelmektedir.



Şekil 5.10. %5Cr/MMT ve MMT destekli %5 oranında Ni, Cu, Al, Fe ile birlikte yüklenen Cr-bimetalik katalizörlerinin XRD desenleri.

Şekil 5.11’de, %5Fe/MMT ve MMT destekli %5 oranında Ni, Cu, Zn, Cr ile birlikte yüklenen Fe-bimetalik katalizörlerinin XRD desenleri verilmiştir. Nikel ve demir yüklü katalizörde 8,82°, 17,78°, 19,88°, 20,8°, 26,82°, 35,4°, 45,6°, 61,94°, 67,06°’de; bakır ve demir yüklü katalizörde 8,92°, 17,78°, 19,96°, 20,88°, 26,64°, 35,28°, 45,42°, 61,04°, 67,28°’de; çinko ve demir yüklü katalizörde 8,84°, 17,76°, 19,68°, 19,88°, 26,84°, 35,1°, 45,6°, 62,38°, 67,06°’de; krom ve demir yüklü katalizörde 8,78°, 17,7°, 19,62°, 21,12°, 26,66°, 27,9°, 35,18°, 45,7°, 61,48°, 67,28°’de XRD desenleri gözlemlenmiştir. Nikel ve demir yüklü katalizörün yapısında alfa-demir, haloisit, kuartz, sodyum hidrojen alüminasilikat, nikel alüminyum oksit bileşikler, bakır ve demir yüklü katalizörün yapısında beidelit, kuartz, haloisit, demir bakır oksit bileşikler, çinko ve demir yüklü katalizörün yapısında beidelit, kuartz, demir hidroksit, çinko

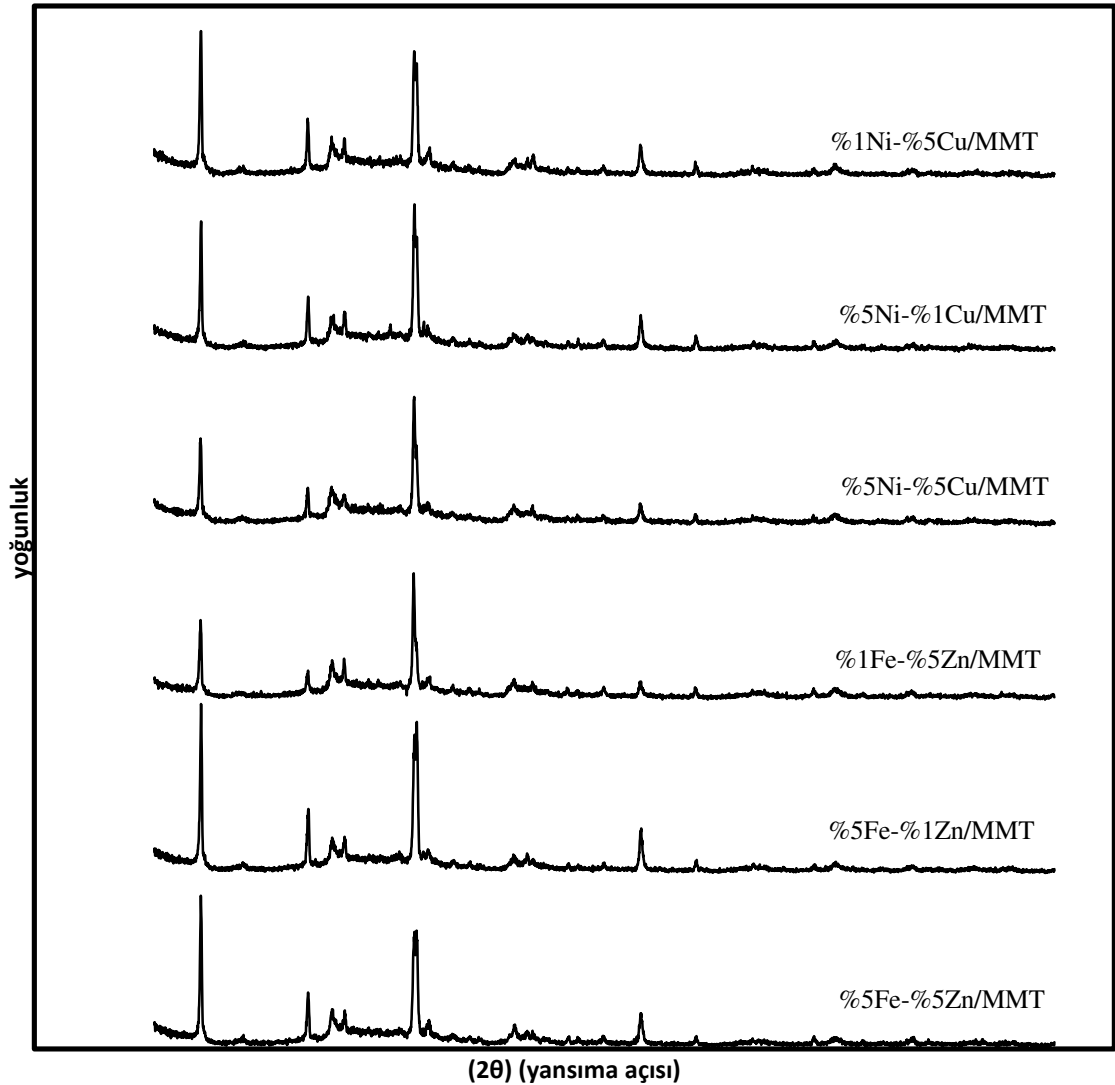
didemir oksit bileşikleri bulunmuştur. Demir yüklü katalizör ve demir bimetalik katalizörler benzer XRD desenlerine sahiptir.



Şekil 5.11. %5Fe/MMT ve MMT destekli %5 oranında Ni, Cu, Zn, Cr ile birlikte yüklenen Fe-bimetalik katalizörlerinin XRD desenleri.

Şekil 5.12’de, MMT destekli %5 ve %1 oranında Ni-Cu ve Fe-Zn bimetalik katalizörlerinin XRD desenleri verilmiştir. %1Ni-%5Cu yüklü katalizörde 8,92°, 17,86°, 19,84°, 20,8°, 26,8°, 27,8°, 35,18°, 45,62°, 50,04°, 62,16°, 67,12°’de; %5Ni-%1Cu yüklü katalizörde 8,88°, 17,78°, 19,8°, 20,86°, 26,64°, 34,98°, 45,58°, 50,02°, 60,78°, 66,9°’de; %5Ni-%5Cu yüklü katalizörde 8,82°, 17,84°, 19,74°, 20,84°, 26,7°, 34,98°, 36,44°, 45,54°, 50,02°, 60,78°, 66,09°’de; %1Fe-%5Zn yüklü katalizörde 8,8°, 17,68°, 19,68°, 19,96°, 26,58°, 34,96°, 45,54°, 50,2°, 60,78°, 67,12°’de; %5Fe-%1Zn yüklü katalizörde 8,86°, 17,72°, 19,96°, 20,92°, 26,66°, 35,12°, 45,62°, 50,22°, 61,84°, 67,98°’de; %5Fe-%5Zn yüklü katalizörde 8,92°, 17,88°, 19,74°, 20,9°, 26,84°, 35,18°,

45,6°, 50,24°, 60,98°, 66,9°'de XRD desenleri gözlemlenmiştir. %1Ni-%5Cu yüklü katalizörün yapısında beidelit, kuartz, haloisit, dioptaz, nikel oksit bileşikleri, %5Ni-%1Cu yüklü katalizörün yapısında beidelit, kuartz, haloisit, nikel oksit, kuprit bileşikleri, %5Ni-%5Cu yüklü katalizörün yapısında beidelit, kuartz, haloisit, nikel dioksit, kuprit bileşikleri, %1Fe-%5Zn yüklü katalizörün yapısında kuartz, haloisit, beidelit, çinko didemir oksit bileşikleri, %5Fe-%1Zn yüklü katalizörü yapısında kuartz, paragonit, çinko demir alüminyum demir(II) oksit bileşikleri bulunmuştur. Katalizörlerin XRD desenleri birbirine benzerdir.



Şekil 5.12. MMT destekli %5 ve %1 oranında Ni-Cu ve Fe-Zn bimetallik katalizörlerinin XRD desenleri.

Desenlerin hepsinin benzer olmasının nedeni, kil yapısının korunması ve metallere etkilenmemesidir. Aynı şekilde kristal yapı da korunmuştur ve amorf yapıya neden olacak değişimler meydana gelmemiştir. Yapılarda, kobalt oksit hidrat, çinko oksit (ZnO), diopiaz ($\text{Cu}+2\text{SiO}_3.2\text{H}_2\text{O}$) ve krom oksit hidrat bileşiklerine rastlanmıştır. Bütün katalizörler 2θ yansıma açısı ve bazal aralık 001 değerlerindedir ve değişiklik olmamıştır. Bunun nedeni ise metallere yüklenmesinde, kilin yalnızca dış yüzeyine sabitlenmesi ve ara tabakalara dahil olmamasından dolayıdır (Fang, vd., 2014)

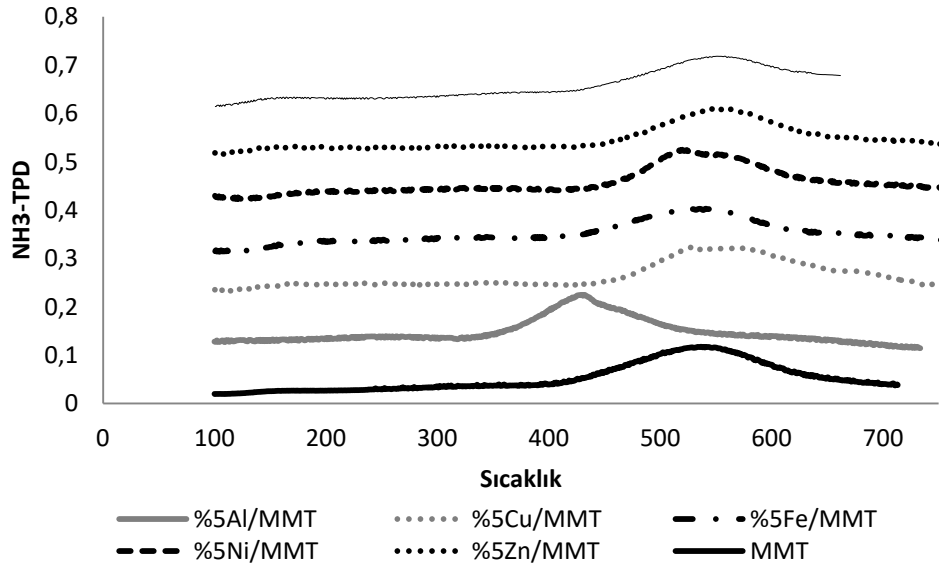
5.3.3. Katalizörlerin NH_3 -TPD yöntemi ile asitliklerinin belirlenmesi

Sentezlenen katalizörlerin asitliklerinin belirlenmesi için NH_3 -TPD analizleri yapılmıştır. Asit miktarı amonyak desorpsiyonuna bağlıdır ve daha yüksek sıcaklıktaki daha güçlü alanlardan amonyak desorbe edilmesine bağlıdır. İntegrasyon ile farklı sıcaklıklarda farklı asit bölgeleri hesaplanmıştır. Zayıf ve güçlü asit alanları piklere göre belirlenmiştir. Kil destekli katalizörlerin NH_3 -TPD eğrilerinden genellikle 2 sıcaklık bölgesinde pikler gözlenir. Düşük sıcaklıkta gözlemlenen pikler zayıf asit bölgesi, yüksek sıcaklıkta gözlemlenen pikler ise kuvvetli asit bölgesidir (Romero, vd., 2017).

Çizelge 5.6’da MMT ve MMT destekli %5 oranında Al, Zn, Cu, Cr, Fe, Ni metalleri yüklenmiş katalizörlerinin zayıf asitlik, kuvvetli asitlik ve toplam asitlikleri; Şekil 5.13’te bu katalizörlerin NH_3 -TPD eğrileri verilmiştir. Katalizörlerin zayıf asitlikleri ve kuvvetli asitlikleri birbirine oldukça yakındır. Genel olarak bu katalizörler 150-180°C ve 520-530°C sıcaklıkları aralığında iki amonyak desorpsiyon zirvesi göstermiştir. İlk sıcaklık aralığı zayıf asitliği gösterirken ikinci sıcaklık aralığı ise kuvvetli asitliği göstermektedir. MMT ile metal yüklü katalizörlerin zayıf asitlikleri karşılaştırıldığında, metal yüklü katalizörlerin asitliği MMT’ye göre daha fazladır (Romero, vd., 2017). Tek metallere zayıf asitliği karşılaştırıldığında 0,019mmol/g ile %5Cr/MMT katalizörünün asitliği diğerlerine göre daha yüksektir. Tek metaller kendi aralarında karşılaştırıldığında hem kuvvetli asitlik hem de toplam asitlik yönünden 0,38mmol/g ile %5Fe/MMT katalizörünün asitliği daha fazladır.

Çizelge 5.6. MMT ve MMT destekli %5 oranında Al, Cu, Fe, Ni, Zn ve Cr metal katalizörlerinin zayıf asitlik, kuvvetli asitlik ve toplam asitlikleri.

	Zayıf Asitlik		Kuvvetli Asitlik		Toplam Asitlik (mmol/g)
	Td(°C)	Alan(mmol/g)	Td(°C)	Alan(mmol/g)	
MMT	157,2	0,001	536,2	0,459	0,46
%5Al/MMT	180,9	0,01	523,1	0,349	0,359
%5Zn/MMT	150,3	0,005	537,5	0,364	0,369
%5Cu/MMT	172,4	0,011	529,3	0,332	0,343
%5Fe/MMT	173	0,016	537,5	0,364	0,38
%5Cr/MMT	145,3	0,019	548,6	0,23	0,249
%5Ni/MMT	178,9	0,007	520,1	0,362	0,369

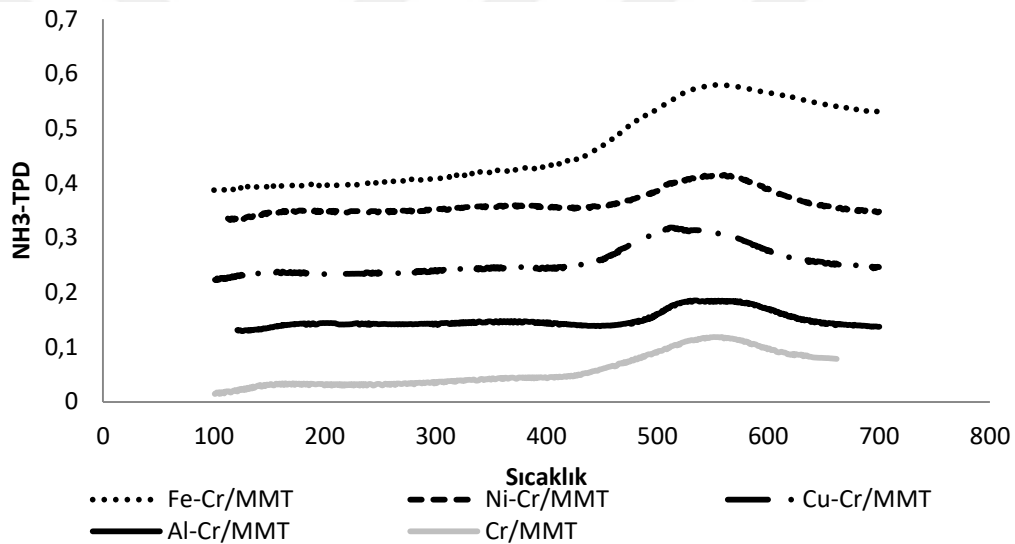


Şekil 5.13. MMT ve MMT destekli %5 oranında Al, Zn, Cu, Cr, Fe, Ni metalleri yüklenmiş katalizörlerinin NH₃-TPD eğrileri.

Çizelge 5.7’de %5-Cr/MMT ve MMT destekli %5 oranında Ni, Cu, Al, Fe ile birlikte yüklenen Cr-bimetalik katalizörlerinin zayıf asitlik, kuvvetli asitlik ve toplam asitlikleri; Şekil 5.14’de %5Cr/MMT ve MMT destekli %5 oranında Ni, Cu, Al, Fe ile birlikte yüklenen Cr-bimetalik katalizörlerinin NH₃-TPD eğrileri verilmiştir. Sentezlenen Cr-bimetalik katalizörler %5Cr/MMT katalizörü ile karşılaştırıldığında, bimetalik katalizörlerde toplam asitliğin arttığı görülmektedir (Romero, vd., 2017). Cr-bimetalik katalizörlerin zayıf asitlikleri kendi aralarında karşılaştırıldığında Cu-Cr/MMT katalizörünün asitliğinin yüksek olduğu görülür. Kuvvetli asitlik ve toplam asitliğe bakıldığında ise Fe-Cr/MMT katalizörünün asitliğinin fazla olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.7. %5-Cr/MMT ve MMT destekli %5 oranında Ni, Cu, Al, Fe ile birlikte yüklenen Cr-bimetalik katalizörlerinin zayıf asitlik, kuvvetli asitlik ve toplam asitlikleri.

	Zayıf Asitlik		Kuvvetli Asitlik		Toplam Asitlik (mmol/g)
	Td(°C)	Miktar(mmol/g)	Td(°C)	Miktar(mmol/g)	
%5Cr/MMT	145,3	0,019	548,6	0,23	0,249
%5Al-Cr/MMT	178,7	0,008	535,2	0,25	0,258
%5Fe-Cr/MMT	152,4	0,003	551,7	1,19	1,193
%5Ni-Cr/MMT	157,6	0,01	557,9	0,41	0,42
%5Cu-Cr/MMT	141,3	0,012	512,4	0,37	0,382



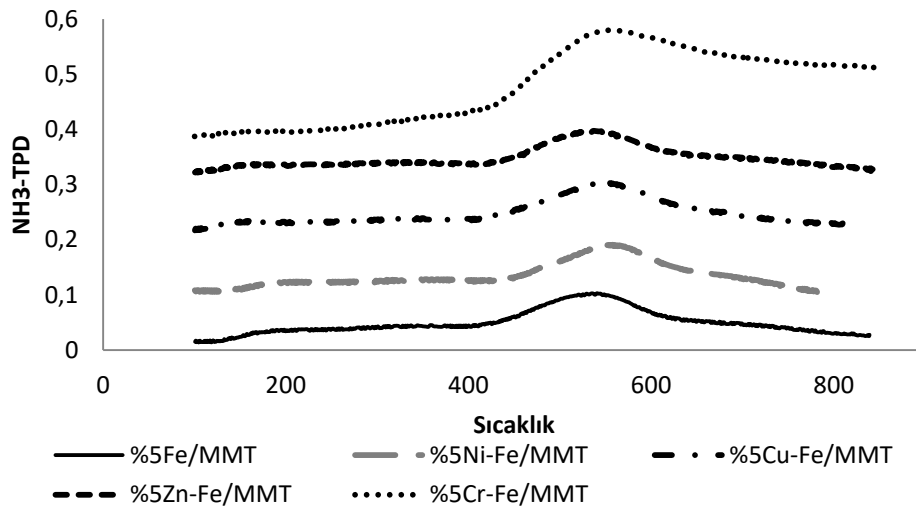
Şekil 5.14. %5Cr/MMT ve MMT destekli %5 oranında Ni, Cu, Al, Fe ile birlikte yüklenen Cr-bimetalik katalizörlerinin NH₃-TPD eğrileri.

Çizelge 5.8’de, %5-Fe/MMT ve MMT destekli %5 oranında Ni, Cu, Zn, Cr ile birlikte yüklenen Fe-bimetalik katalizörlerinin zayıf asitlik, kuvvetli asitlik ve toplam asitlikleri; Şekil 5.15’de, %5Fe/MMT ve MMT destekli %5 oranında Ni, Cu, Zn, Cr ile birlikte yüklenen Fe-bimetalik katalizörlerinin NH₃-TPD eğrileri verilmiştir. %5Fe/MMT katalizörünün zayıf asitliği Zn-Fe ve Cr-Fe bimetal katalizörlerden yüksek diğerlerinden düşüktür ve kuvvetli asitlikte ise Zn-Fe ve Cr-Fe bimetaliklerinden düşüktür. Fe-bimetalik katalizörlerin zayıf asitlikleri karşılaştırıldığında Cu-Fe/MMT katalizörünün asitliği daha yüksektir. Fe-bimetaliklerin toplam asitlikleri

karşılaştırıldığında Cr-Fe/MMT katalizörünün asitliği diğerlerine göre oldukça yüksektir.

Çizelge 5.8. %5-Fe/MMT ve MMT destekli %5 oranında Ni, Cu, Zn, Cr ile birlikte yüklenen Fe-bimetalik katalizörlerinin zayıf asitlik, kuvvetli asitlik ve toplam asitlikleri.

	Zayıf Asitlik		Kuvvetli Asitlik		Toplam Asitlik (mmol/g)
	Td(°C)	Miktar(mmol/g)	Td(°C)	Miktar(mmol/g)	
%5Fe/MMT	173	0,011	537,5	0,264	0,275
%5Ni-Fe/MMT	194,7	0,014	556,3	0,259	0,273
%5Cu-Fe/MMT	147,5	0,024	551,8	0,251	0,275
%5Zn-Fe/MMT	153,1	0,009	531,3	0,285	0,294
%5Cr-Fe/MMT	152,4	0,003	551,7	1,188	1,191



Şekil 5.15. %5Fe/MMT ve MMT destekli %5 oranında Ni, Cu, Zn, Cr ile birlikte yüklenen Fe-bimetalik katalizörlerinin NH₃-TPD eğrileri.

Çizelge 5.9’da MMT destekli %5 ve %1 oranında Ni-Cu ve Fe-Zn bimetalik katalizörlerinin zayıf asitlik, kuvvetli asitlik ve toplam asitlikleri; Şekil 5.16’de MMT destekli %5 ve %1 oranında Ni-Cu ve Fe-Zn bimetalik katalizörlerinin NH₃-TPD eğrileri verilmiştir. Farklı oranlardaki Ni-Cu/MMT katalizörlerinin zayıf asitlikleri ortalama olarak aynıdır ve az bir farkla %1Ni-%5Cu/MMT katalizörünün zayıf asitliği daha yüksektir. Toplam asitlikler karşılaştırıldığında en yüksek asitliğe sahip olan

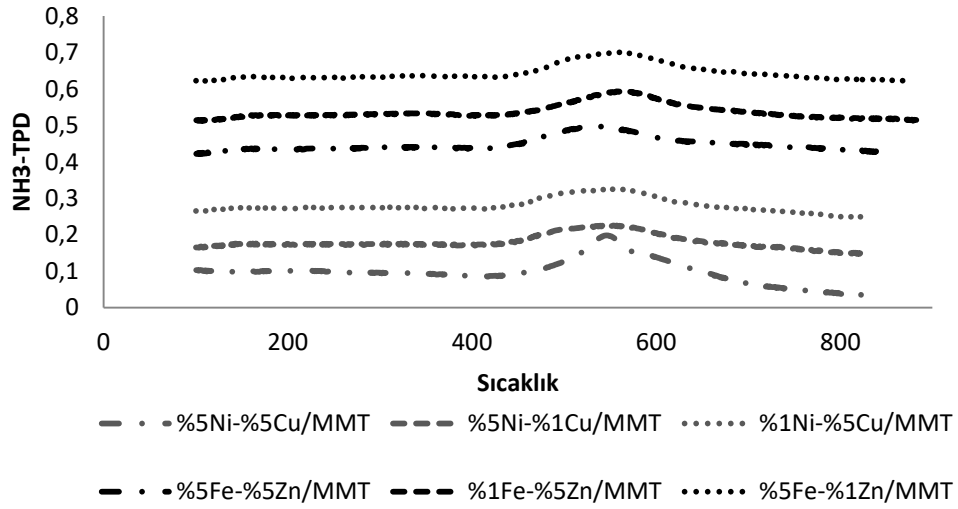
katalizör ise, %5Ni-%1Cu/MMT katalizörüdür. Bu katalizörün aktifliğinin yüksek olması beklenmektedir. %5Ni-%5Cu/MMT ile diğer oranlardaki katalizörler karşılaştırıldığında, %1Ni-%5Cu/MMT katalizörünün toplam asitliğinin düştüğü görülmektedir. %5Ni-%1Cu/MMT katalizöründe ise artış görülmektedir. Bu durumda Ni, Cu'ya göre katalizörün asitliğini daha fazla etkilemektedir. Ni miktarının Cu'ya göre fazla olması katalizörün etkinliğini artırabilir. Cu metalinin fazla olması asit bölgelerini örtmüş olabilir (Yang, vd., 2017). Oranı azaldığında toplam asitliğin yükselmesi buna bağlı olabilmektedir.

Farklı oranlardaki Fe-Zn/MMT katalizörlerinin zayıf asitlikleri karşılaştırıldığında %5Fe-%1Zn/MMT katalizörünün zayıf asitliğinin diğerlerine göre yüksek olduğu görülmektedir. Toplam asitlikler karşılaştırıldığında ise en yüksek asitliğe %5Fe-%1Zn/MMT katalizörü sahiptir. Bu katalizörlerin diğerlerine göre aktivitesinin yüksek olması beklenmektedir. %5Fe-%5Zn/MMT katalizörü ile diğer oranlar karşılaştırıldığında, %5Fe-%1Zn/MMT ve %1Fe-%5Zn/MMT katalizörlerinin her ikisinde de oranlar düşse de zayıf asitlik ve toplam asitlikte artış olmaktadır. Bunun nedeni, Fe ve Zn katalizörünün asit bölgelerini örttüğü düşünülebilir (Yang, vd., 2017). Oran azaldıkça bu metaller tarafından asit bölgeleri örtülmez ve aktiflik artabilir.

Tüm katalizörlerin toplam asitlikleri karşılaştırıldığında ise, %5Ni-%1Cu/MMT katalizörü yüksek gelmektedir.

Çizelge 5.9. MMT destekli %5 ve %1 oranında Ni-Cu ve Fe-Zn bimetalik katalizörlerinin zayıf asitlik, kuvvetli asitlik ve toplam asitlikleri.

	Zayıf Asitlik		Kuvvetli Asitlik		Toplam Asitlik (mmol/g)
	Td(°C)	Miktar(mmol/g)	Td(°C)	Miktar(mmol/g)	
%5Ni-%5Cu/MMT	196,5	0,004	548,4	0,358	0,362
%5Ni-%1Cu/MMT	157,6	0,004	545,8	0,422	0,426
%1Ni-%5Cu/MMT	143,5	0,005	547,5	0,328	0,333
%5Fe-%5Zn/MMT	153,1	0,009	531,3	0,285	0,294
%5Fe-%1Zn/MMT	154,9	0,014	558,4	0,359	0,373
%1Fe-%5Zn/MMT	161,6	0,012	560,8	0,317	0,329



Şekil 5.16. MMT destekli %5 ve %1 oranında Ni-Cu ve Fe-Zn bimetalik katalizörlerinin NH₃-TPD eğrileri.

5.4. Katalitik Dönüşüm İşlemleri için Bimetalik Katalizörlerin Belirlenmesi

Bimetalik katalizör seçiminde uygun geçiş metallerinin belirlenmesi için, geçiş metalleri yüklenmiş tek metal katalizörleri varlığında glikoz ve ksiloza uygulanan katalitik işlemler sonucunda elde edilen glikoz dönüşümü, ksiloz dönüşümü ve platform kimyasallarının verimlerinin karşılaştırılması verilmiştir. Bu karşılaştırmalar sonucunda çeşitli bimetalik katalizör kombinasyonları elde edilmektedir.

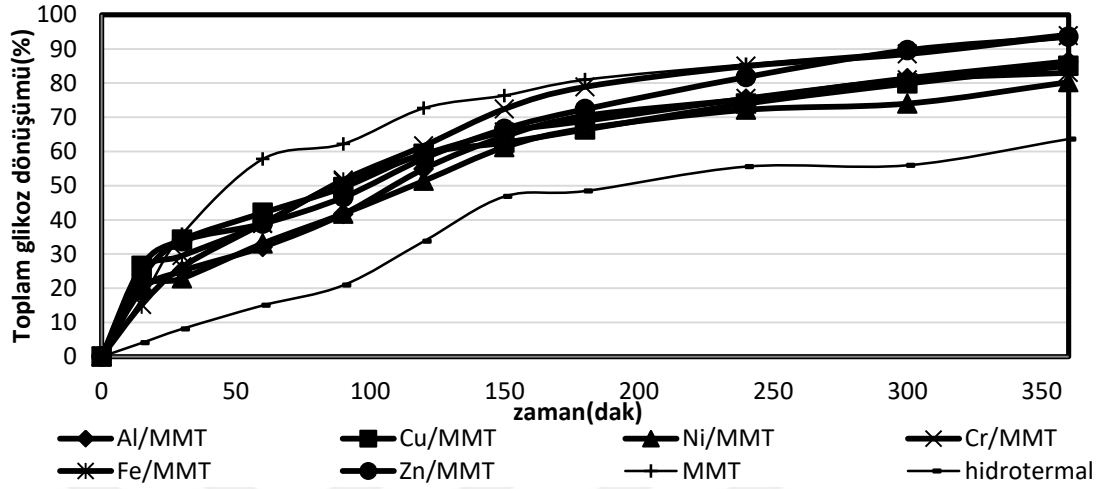
Sentezlenen tek metal katalizörler, %5Cr/MMT, %5Fe/MMT, %5Ni/MMT, %5Cu/MMT, %5Zn/MMT, %5Al/MMT katalizörleridir.

5.4.1. Monometal katalizörleri ile glikozun katalitik dönüşümü

Bu kısımda, glikozun (4 g glikoz katı/sıvı oranı (a/h) 1/50 ve katalizör/katı oranı ise 1/2 (a/a) 180 °C sıcaklık, 200 rpm karıştırma hızı ve 6 saat alıkonma süresi reaksiyon şartlarında) platform kimyasallara dönüşmesinde sentezlenen tek metallerin karşılaştırması yapılmıştır. Katalizörlerin glikoz dönüşümleri, 5-HMF verimleri, formik asit ve levulinik asit verimleri grafik edilerek karşılaştırılmıştır.

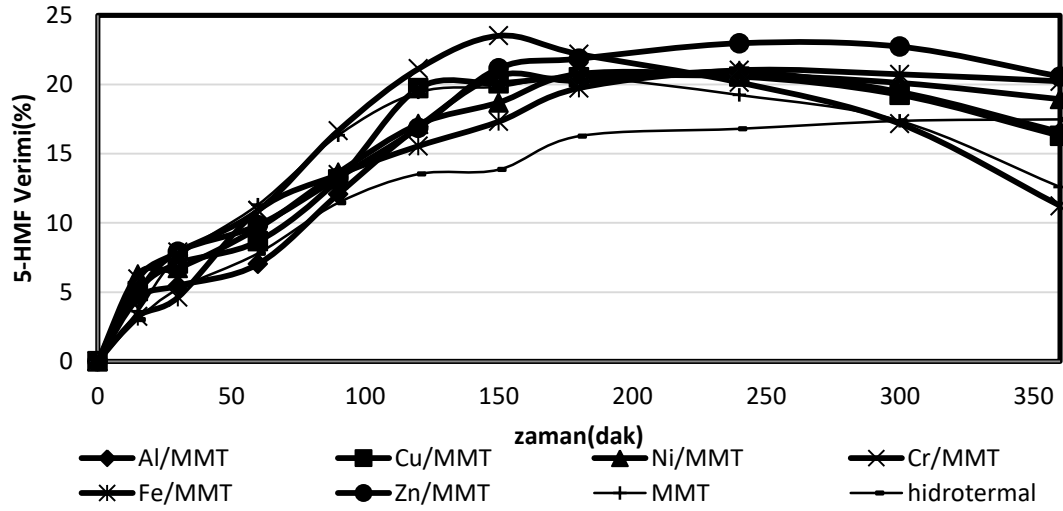
Şekil 5.17'de MMT destekli %5 oranında Al, Cu, Ni, Cr, Fe, Zn metalleri yüklenmiş katalizörlerinin toplam glikoz dönüşümü üzerine etkileri verilmiştir. Buna göre Al/MMT katalizörü ile %86,38, Cu/MMT ile %85,09, Ni/MMT ile %80,28,

Cr/MMT ile %93,86, Fe/MMT %83,04, Zn/MMT ile %93,54 glikoz dönüşümü sağlanmıştır. En yüksek dönüşüm Cr/MMT katalizörü ile gerçekleşmiştir.



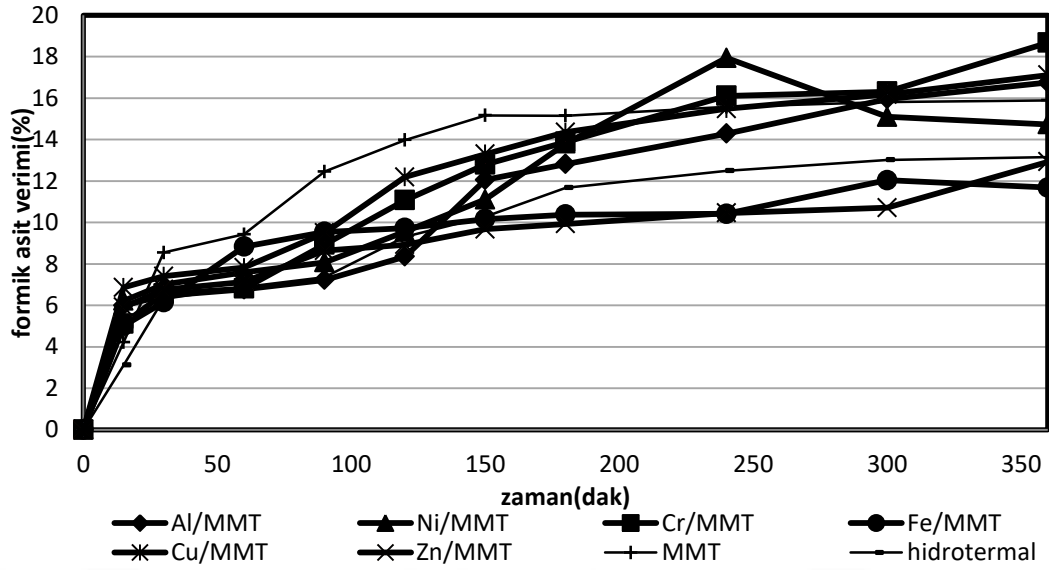
Şekil 5.17. MMT destekli %5 oranında Al, Cu, Ni, Cr, Fe, Zn metalleri yüklenmiş katalizörlerinin toplam glikoz dönüşümü üzerine etkisi.

Şekil 5.18'de MMT destekli %5 oranında Al, Cu, Ni, Cr, Fe, Zn metalleri yüklenmiş katalizörlerinin 5-HMF verimi üzerine etkisi verilmiştir. Bu grafiğe göre %5-HMF verimleri, Al/MMT %20,92, Cu/MMT %20,57, Ni/MMT %20,76, Cr/MMT %23,51, Fe/MMT %21,03, Zn/MMT %22,98'dir. Buna göre en yüksek 5-HMF verimine sahip olan katalizör Cr/MMT katalizörüdür. En düşük verime sahip olan katalizör ise Cu/MMT katalizörüdür. Katalizör aktiflikleri; Cr/MMT>Zn/MMT>Fe/MMT>Al/MMT>Ni/MMT>Cu/MMT şeklindedir.



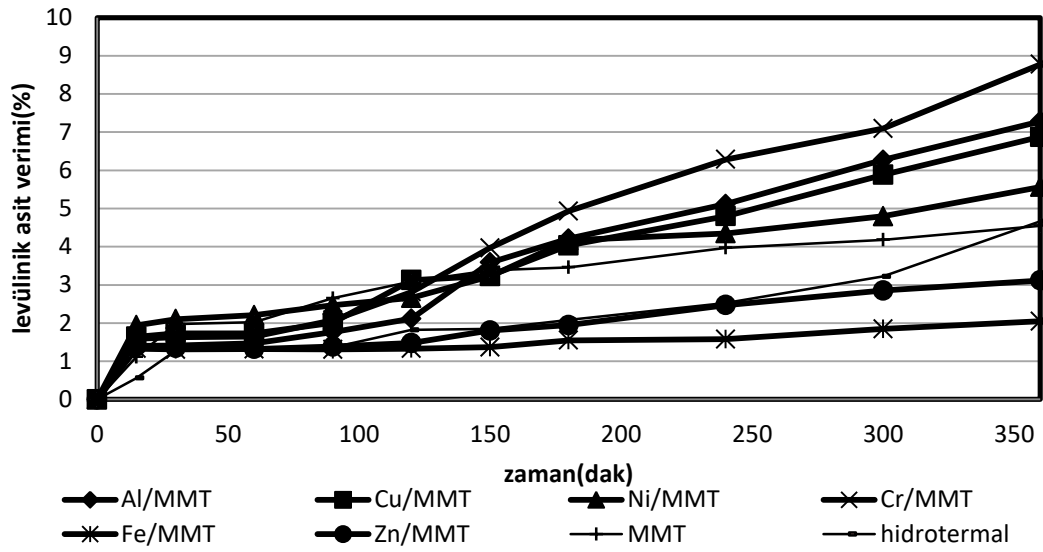
Şekil 5.18. MMT destekli %5 oranında Al, Cu, Ni, Cr, Fe, Zn metalleri yüklenmiş katalizörlerinin 5-HMF verimi üzerine etkisi.

Şekil 5.19’de MMT destekli %5 oranında Al, Cu, Ni, Cr, Fe, Zn metalleri yüklenmiş katalizörlerinin formik asit verimi üzerine etkisi verilmiştir. Formik asit verimleri, Al/MMT %16,75, Cu/MMT %17,11, Ni/MMT %17,93, Cr/MMT %18,67, Fe/MMT %12,03, Zn/MMT %12,92’dir. Formik asit verimi en yüksek olan katalizör Cr/MMT iken en düşük katalizör ise, Fe/MMT’dir. Çoktan aza verim sıralaması; Cr/MMT>Ni/MMT>Cu/MMT>Al/MMT>Zn/MMT>Fe/MMT şeklindedir.



Şekil 5.19. MMT destekli %5 oranında Al, Cu, Ni, Cr, Fe, Zn metalleri yüklenmiş katalizörlerinin formik asit verimi üzerine etkisi.

Şekil 5.20’de MMT destekli %5 oranında Al, Cu, Ni, Cr, Fe, Zn metalleri yüklenmiş katalizörlerinin levulinik asit verimi üzerine etkisi verilmiştir. Levulinik asit verimleri, Al/MMT %7,28, Cu/MMT %6,87, Ni/MMT %5,56, Cr/MMT %8,77, Fe/MMT %2,04, Zn/MMT %3,11’dir. En yüksek levulinik asit verimi sağlayan katalizör Cr/MMT’dir. Yüksekten düşüğe levulinik asit verim sıralaması; Cr/MMT>Al/MMT> Cu/MMT>Ni/MMT>Zn/MMT>Fe/MMT şeklindedir.

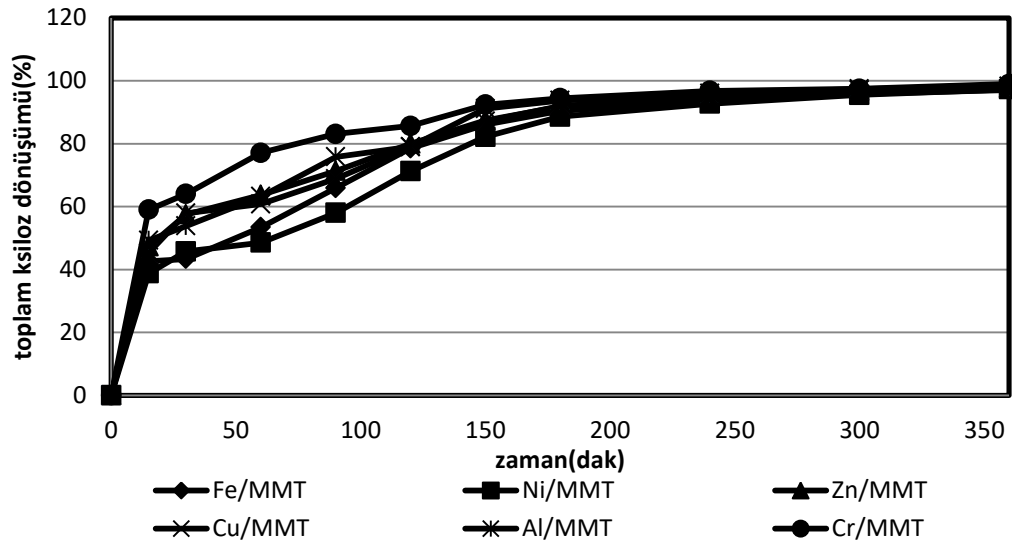


Şekil 5.20. MMT destekli %5 oranında Al, Cu, Ni, Cr, Fe, Zn metalleri yüklenmiş katalizörlerinin levulinik asit verimi üzerine etkisi.

5.4.2. Monometal katalizörleri ile ksilozun katalitik dönüşümü

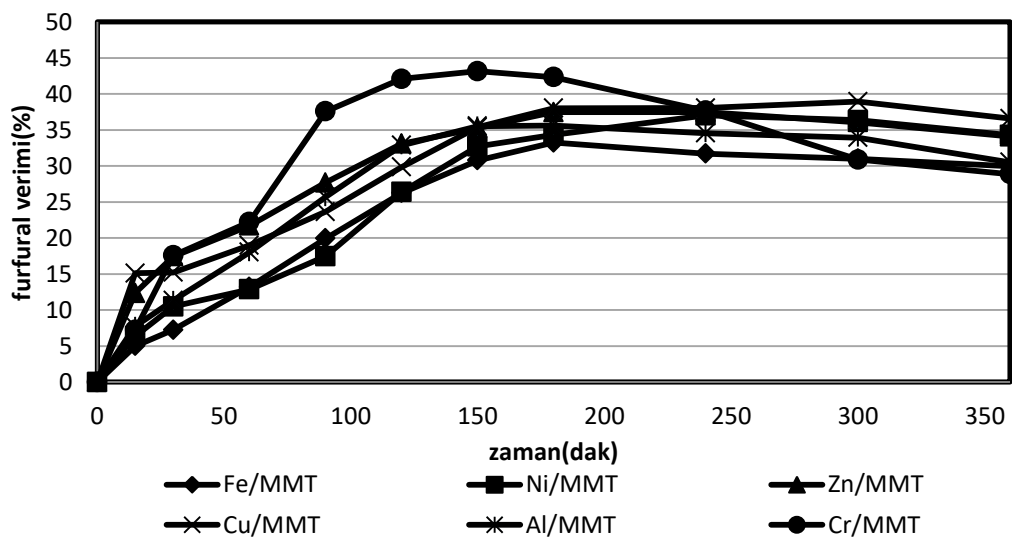
Bu kısımda, ksilozdan (4 g ksiloz, katı/sıvı oranı (a/h) 1/50 ve katalizör/katı oranı ise 1/2 (a/a) 180 °C sıcaklık, 200 rpm karıştırma hızı ve 6 saat alıkonma süresi şartlarında) furfural üretilmesi için sentezlenen tek metallerin karşılaştırması yapılmıştır. Katalizörlerin ksiloz dönüşümleri, furfural verimleri, formik asit ve levulinik asit verimleri grafik edilerek karşılaştırılmıştır.

Şekil 5.21’de MMT destekli %5 oranında Al, Cu, Ni, Cr, Fe, Zn metalleri yüklenmiş katalizörlerinin toplam ksiloz dönüşümü üzerine etkisi verilmiştir. Karşılaştırmaya göre, Cr/MMT katalizörünün %ksiloz dönüşümü daha yüksek çıkmıştır. Toplam ksiloz dönüşümleri, Al/MMT %98,28, Cu/MMT %97,49, Ni/MMT %97,31, Cr/MMT %98,99, Fe/MMT %97,07, Zn/MMT %97,77’dir. Dönüşümler birbirine çok yakın olsa da Cr/MMT katalizörünün ksiloz dönüşümünün daha fazla olduğu görülmektedir.



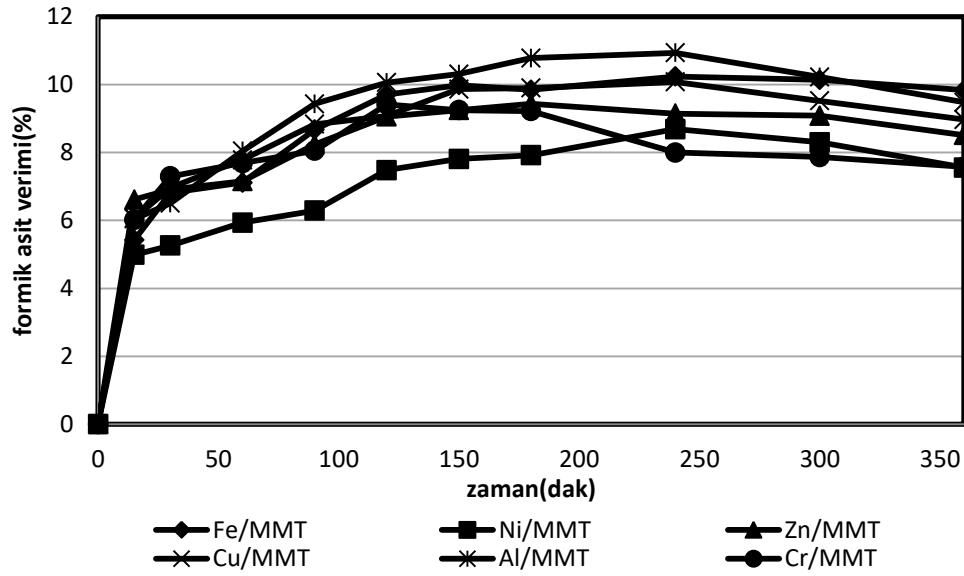
Şekil 5.21. MMT destekli %5 oranında Al, Cu, Ni, Cr, Fe, Zn metalleri yüklenmiş katalizörlerinin toplam ksiloz dönüşümü üzerine etkisi.

Şekil 5.22'de MMT destekli %5 oranında Al, Cu, Ni, Cr, Fe, Zn metalleri yüklenmiş katalizörlerinin furfural verimi üzerine etkisi verilmiştir. Furfural verimleri, Al/MMT %35,61, Cu/MMT %38,94, Ni/MMT %37,03, Cr/MMT %43,17, Fe/MMT %33,24, Zn/MMT %37,49 olarak elde edilmiştir. Furfural verimlerinin karşılaştırılması yapıldığında en yüksek verimin Cr/MMT katalizörüne ait olduğu görülmektedir. $Cr/MMT > Cu/MMT > Zn/MMT > Ni/MMT > Al/MMT > Fe/MMT$ şeklinde verim sıralaması yapılabilir.



Şekil 5.22. MMT destekli %5 oranında Al, Cu, Ni, Cr, Fe, Zn metalleri yüklenmiş katalizörlerinin furfural verimi üzerine etkisi.

Şekil 5.23'de MMT destekli %5 oranında Al, Cu, Ni, Cr, Fe, Zn metalleri yüklenmiş katalizörlerinin formik asit verimi üzerine etkisi verilmiştir. Formik asit verimleri; Al/MMT %10,93, Cu/MMT %10,07, Ni/MMT %8,68, Cr/MMT %9,42, Fe/MMT %10,24, Zn/MMT %9,43 olarak elde edilmiştir. Verimler arasında çok büyük fark olmasa da en yüksek formik asit verimine sahip olan katalizör Al/MMT'dir. Formik asit verim yüksekten düşüğe sıralaması; Al/MMT>Fe/MMT>Cu/MMT>Zn/MMT>Cr/MMT>Ni/MMT şeklindedir.



Şekil 5.23. MMT destekli %5 oranında Al, Cu, Ni, Cr, Fe, Zn metalleri yüklenmiş katalizörlerinin formik asit verimi üzerine etkisi.

Yapılan çalışmalara göre genel olarak en yüksek verime sahip olan katalizör %5Cr/MMT katalizörüdür. Bunun yanı sıra en düşük katalizör verimi genel olarak %5Fe/MMT katalizörüne aittir. Bimetalik katalizör seçimleri bu verim sıralamalarına göre yapılabilir. Bimetalik katalizörlerde amaç, verimin artırılması ve farklı asit bölgelerinin elde edilmesidir. Buna bağlı olarak en iyi katalizör çiftleri deneylerle ve yapısal özelliklerle bulunabilir.

Yapılan bir çalışmada, demir, krom ve alüminyum metalleri ile sütunlanmış MMT katalizörlerinin HMF verimlerinin karşılaştırılması yapılmıştır. Bu çalışmaya göre de en yüksek verimi krom yüklenmiş katalizör sağlamaktadır. sonuçlar benzerlik Göstermektedir (Lourvanij, ve ark., 1994).

Buradan elde edilen verilere göre, Cr/MMT katalizörü ile en yüksek verimlere ulaşılmasından dolayı Cr/MMT bimetalikleri sentezlenmiş ve karşılaştırılmıştır.

Fe/MMT katalizörü ile en düşük verimlere ulaşılmasından dolayı Fe/MMT bimetallikleri sentezlenmiş ve karşılaştırılmıştır. Ni/MMT ve Cu/MMT katalizörü ile orta değerlerde verimlere elde edilmesinden dolayı yüzde oranları değiştirilerek bu katalizörlerden bimetallik katalizörler elde edilmiş ve karşılaştırılmıştır.

5.5. Krom/MMT Bimetallik Katalizörlerinin Katalitik Dönüşüme Etkilerinin İncelenmesi

Tek metal katalizörlerinin verimlerinin genel olarak karşılaştırılmasında Cr/MMT katalizörünün en iyi olduğu görülmüştür. Buna bağlı olarak, bu Cr/MMT katalizörünün veriminin daha fazla artırılması amacıyla ikinci metal ilaveleri ile bimetallik katalizörler sentezlenmiştir.

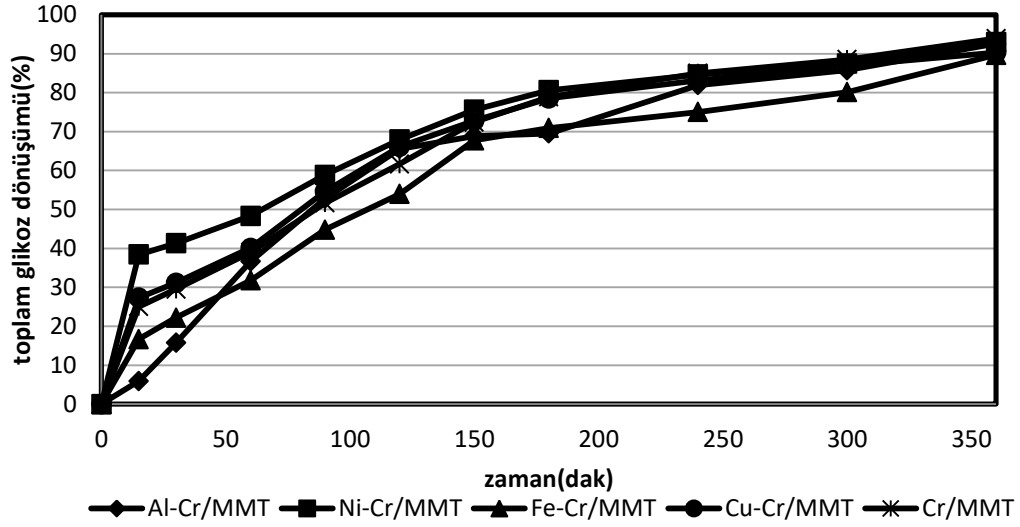
Bu kısımda, elde edilen bimetallik Cr/MMT katalizörlerinin glikoz ve ksiloz dönüşümü üzerine etkileri incelenmiş ve 4 g glikoz veya ksiloz katı/sıvı oranı (a/h) 1/50, katalizör/katı oranı ise 1/2 (a/a) 180 °C sıcaklık, 200 rpm karıştırma hızı, 6 saat alıkonma süresi reaksiyon şartlarında karşılaştırılmıştır. Bimetallik katalizörler, %5 krom metali ile aynı oranda olacak şekilde %5 oranlarında alüminyum, demir, nikel ve bakır metallerinin ilavesi ile elde edilmiştir. Bu katalizörler, Al-Cr/MMT, Fe-Cr/MMT, Ni-Cr/MMT ve Cu-Cr/MMT şeklinde isimlendirilmiştir.

5.5.1. Krom/MMT bimetallik katalizörlerinin glikoz dönüşümüne etkilerinin incelenmesi

Krom ile birlikte %5 oranında sentezlenen bimetallik katalizörlerinin glikoz dönüşümü üzerine etkileri incelenmiş ve karşılaştırılmıştır. Toplam glikoz dönüşüm oranları, 5-HMF verimleri, levulinik asit verimleri, formik asit ve furfural verimleri hesaplanmıştır.

Şekil 5.24'te Al-Cr/MMT, Ni-Cr/MMT, Fe-Cr/MMT, Cu-Cr/MMT ve Cr/MMT katalizörlerinin toplam glikoz dönüşümüne etkisi verilmiştir. Zaman arttıkça glikoz dönüşüm miktarının arttığı görülmektedir. 6 saat sonucunda Cr/MMT katalizörü ile %93,86, Al-Cr/MMT katalizörü ile %92,55, Ni-Cr/MMT katalizörü ile %92,96, Fe-Cr/MMT ile %89,69, Cu-Cr/MMT %90,31 toplam glikoz dönüşümleri elde edilmiştir. En yüksek toplam glikoz dönüşümü Cr/MMT katalizöründe olmuştur. Bu katalizörler arasında en yüksek zayıf asitlik Cr/MMT katalizörü ile sağlanmıştır. Glikoz dönüşüm

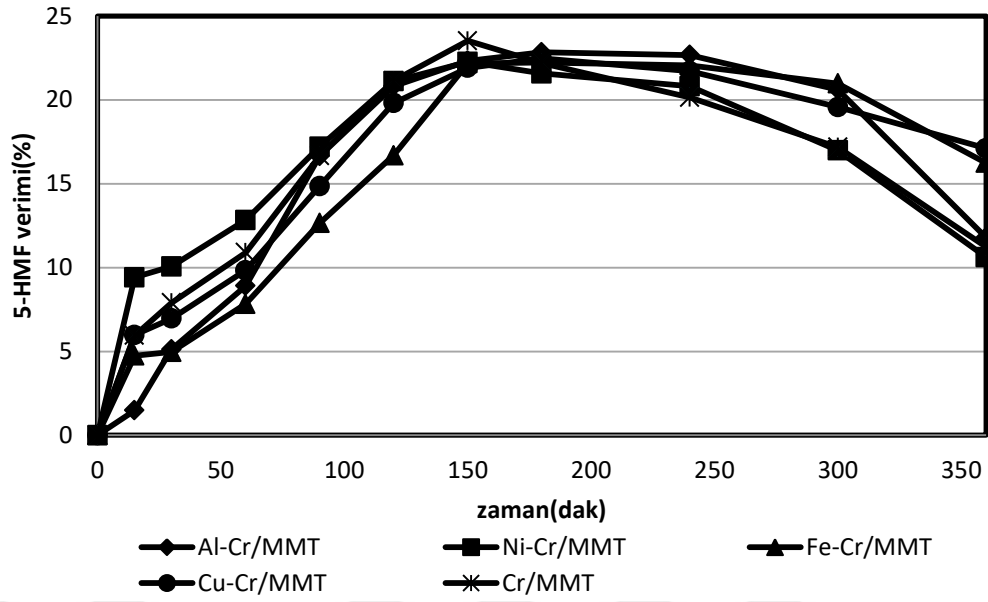
miktarı buna bağlı olabilmektedir. Bimetalik katalizörler karşılaştırıldığında en yüksek toplam glikoz dönüşümü Ni-Cr/MMT katalizörüne aittir.



Şekil 5.24. Al-Cr/MMT, Ni-Cr/MMT, Fe-Cr/MMT, Cu-Cr/MMT ve Cr/MMT katalizörlerinin toplam glikoz dönüşümüne etkisi.

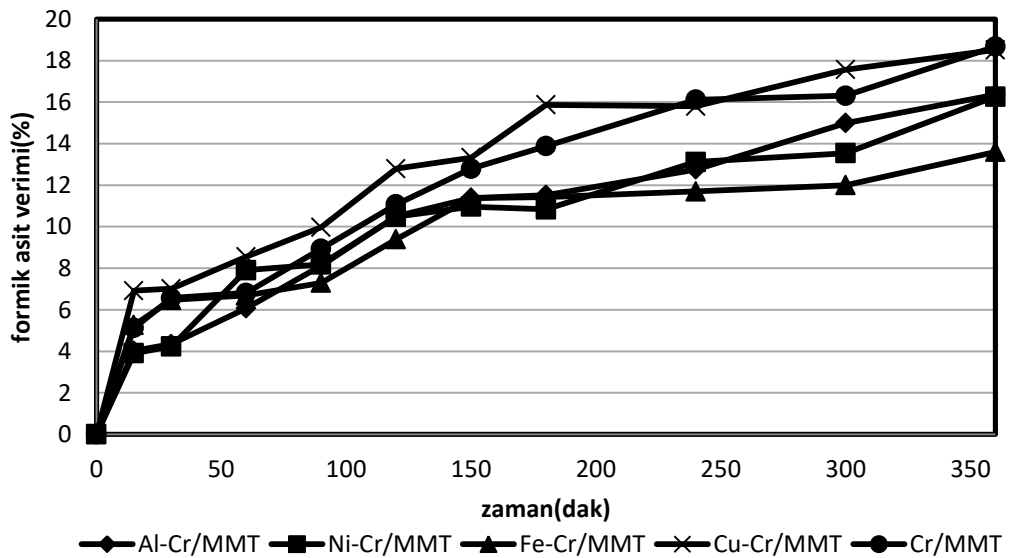
Şekil 5.25'te Al-Cr/MMT, Ni-Cr/MMT, Fe-Cr/MMT, Cu-Cr/MMT ve Cr/MMT katalizörlerinin 5-HMF verimine etkisi verilmiştir. En yüksek HMF verimi Cr/MMT katalizörü ile yakalanmıştır ve 150. dakikada %23,51'dir. Al-Cr/MMT katalizörü ile 180. dakikada %22,83, Cu-Cr/MMT katalizörü ile 180. dakikada %22,47, Ni-Cr/MMT katalizörü ile 150. dakikada %22,26, Fe-Cr/MMT katalizörü ile 180. dakikada %22,22 HMF verimleri elde edilmiştir. Cr/MMT katalizörü sadece 150. dakikada en yüksek verimi göstermiştir. Bu dakikadan sonra verimi hızla düşmüş ve 240. dakikada en düşük verimdedir. Bu dakikalarda diğer katalizörlerin verimleri daha yüksektir. Cr/MMT katalizörünün ilk dakikalarda yüksek verim sağlamasının nedeni zayıf asitliğinin yüksek olmasından kaynaklanabilir. Bimetalik katalizörler arasında karşılaştırılma yapıldığında en yüksek verime sahip olan Al-Cr/MMT katalizörüdür.

150. ve 180. dakikalardan sonra HMF veriminin azalması levulinik asit ve formik aside dönüşüm olduğunu göstermektedir. 5-HMF, rehidrasyon reaksiyonları ile levulinik asit ve formik aside dönüşmektedir (Yu, vd., 2016). Dekarbonilasyon reaksiyonları ile de 5-HMF furfurala dönüşmektedir (Kaldström, vd., 2011).



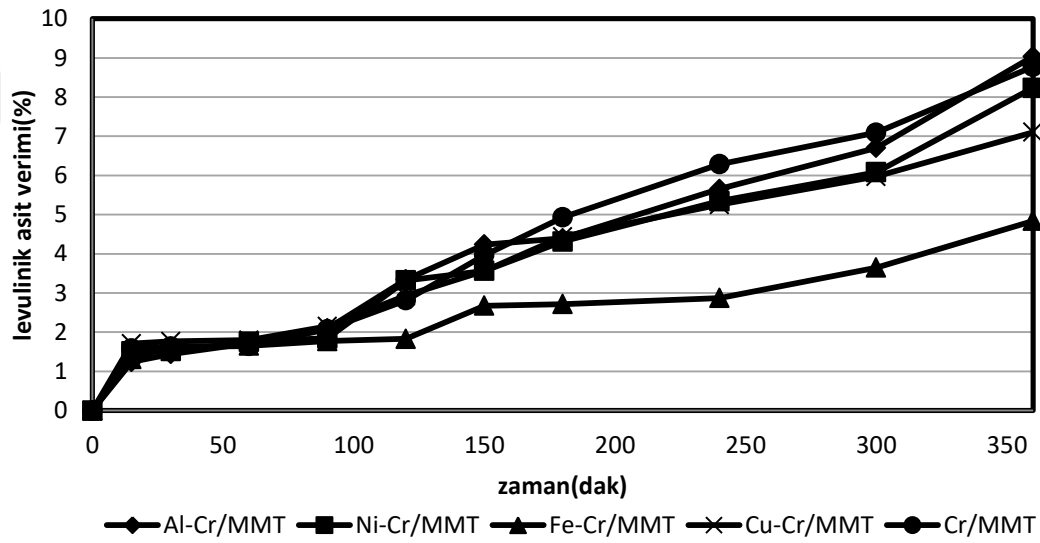
Şekil 5.25. Al-Cr/MMT, Ni-Cr/MMT, Fe-Cr/MMT, Cu-Cr/MMT ve Cr/MMT katalizörlerinin 5-HMF verimine etkisi.

Şekil 5.26’da, Al-Cr/MMT, Ni-Cr/MMT, Fe-Cr/MMT, Cu-Cr/MMT ve Cr/MMT katalizörlerinin formik asit verimine etkisi verilmiştir. HMF’nin levulinik asit ve formik asite dönüşmesinden dolayı sürekli bir artış olduğu gözlemlenmektedir. Karşılaştırılma yapıldığında genel olarak Cu-Cr/MMT katalizörünün formik asit verimleri daha yüksektir.



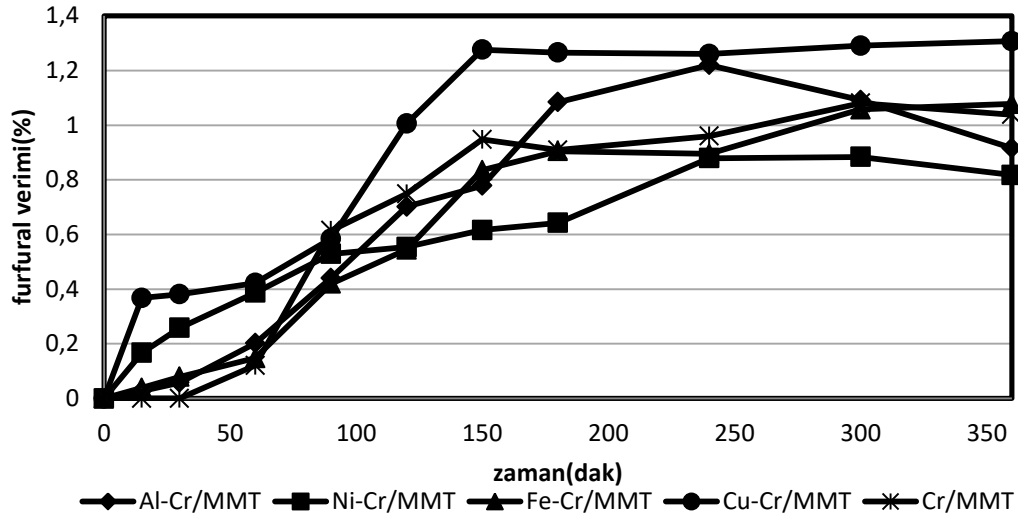
Şekil 5.26. Al-Cr/MMT, Ni-Cr/MMT, Fe-Cr/MMT, Cu-Cr/MMT ve Cr/MMT katalizörlerinin formik asit verimine etkisi.

Şekil 5.27’de, Al-Cr/MMT, Ni-Cr/MMT, Fe-Cr/MMT, Cu-Cr/MMT ve Cr/MMT katalizörlerinin levulinik asit verimine etkisi verilmiştir. 120. dakikadan sonradan sonra verimleri arttığı ve 150. dakikadan sonra daha fazla arttığı görülmektedir. HMF verimleri 150. ve 180. dakikalardan sonra azalmaya başlamıştır. Bu dakikalardan sonra levulinik asit verimlerinin hızlı bir artış göstermesi olağandır. Özellikle 150. dakikadan sonra Cr/MMT katalizörünün HMF verimlerinde hızlı bir azalma olmasına bağlı olarak levulinik asit verimlerinde büyük bir artış göstermiştir. Fakat 6 saatin sonunda, en yüksek levulinik asit verimine sahip olan katalizör Al-Cr/MMT’dir ve %9,03’tür.



Şekil 5.27. Al-Cr/MMT, Ni-Cr/MMT, Fe-Cr/MMT, Cu-Cr/MMT ve Cr/MMT katalizörlerinin levulinik asit verimine etkisi.

Şekil 5.28’de, Al-Cr/MMT, Ni-Cr/MMT, Fe-Cr/MMT, Cu-Cr/MMT ve Cr/MMT katalizörlerinin furfural verimine etkisi verilmiştir. Burada en yüksek furfural verimine Cu-Cr/MMT katalizörünün sahip olduğu görülmektedir. Bu katalizör furfurale da seçicidir. Al-Cr/MMT katalizörü furfural verimi de bir noktadan sonra düşmeye başlamıştır. Düşmeye başladığı noktadan itibaren furfural, furfuril alkol ya da formik asite dönüşmeye başlamış olabilir (Weingarten, vd., 2012).



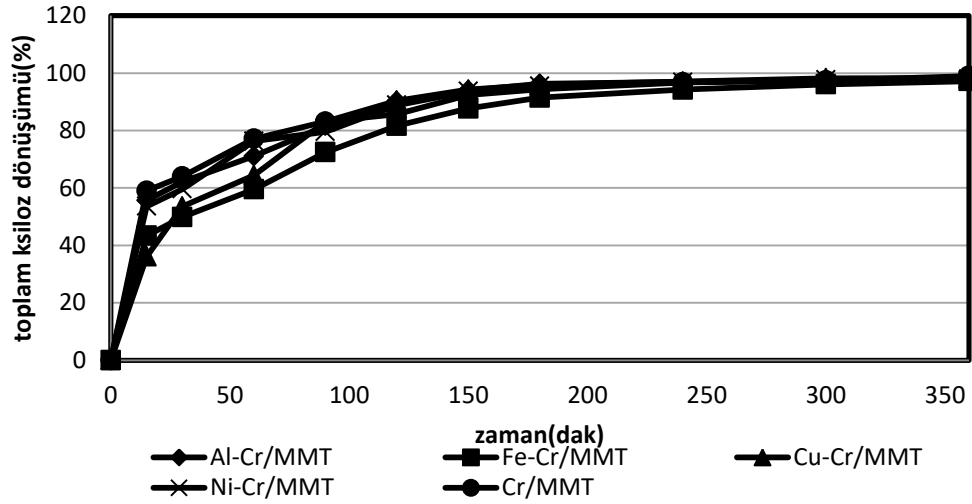
Şekil 5.28. Al-Cr/MMT, Ni-Cr/MMT, Fe-Cr/MMT, Cu-Cr/MMT ve Cr/MMT katalizörlerinin furfural verimine etkisi.

Cr-Bimetalik katalizörler arasında karşılaştırma yapıldığında HMF verimlerinde %23,51 verim ile Cr/MMT katalizörü diğerlerine göre en yüksektir. Bunun nedeni ise zayıf asitliğe bağlı olabilmektedir.

5.5.2. Krom/MMT bimetalik katalizörlerinin ksiloz dönüşümüne etkilerinin incelenmesi

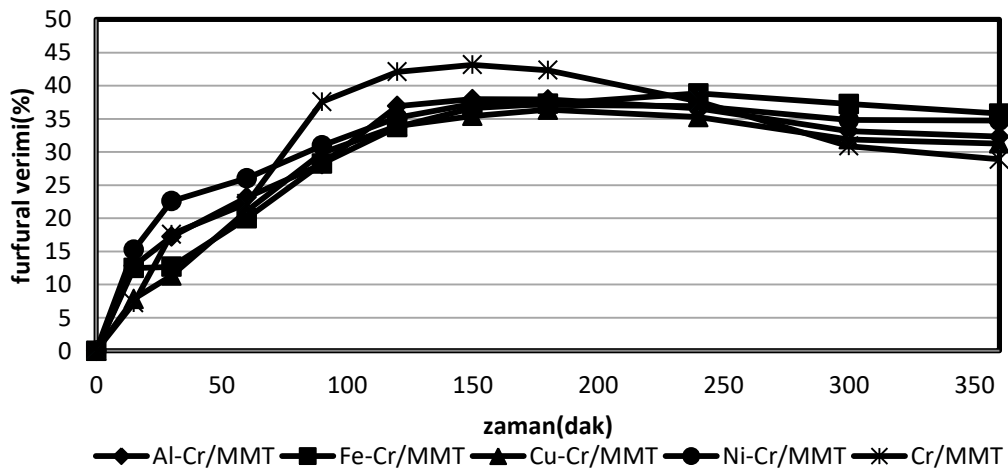
Cr/MMT bimetalik katalizörlerinin ksiloz dönüşümü üzerine etkileri incelenmiş ve karşılaştırılmıştır. Toplam glikoz dönüşüm oranları, 5-HMF verimleri, levulinik asit verimleri ve formik asit verimleri hesaplanmıştır.

Şekil 5.29'da, Al-Cr/MMT, Ni-Cr/MMT, Fe-Cr/MMT, Cu-Cr/MMT ve Cr/MMT katalizörlerinin toplam ksiloz dönüşümüne etkisi verilmiştir. 6 saatin sonunda toplam ksiloz dönüşümleri, Cr/MMT %98,99, Cu-Cr/MMT %98,25, Al-Cr/MMT %98,14, Ni-Cr/MMT %97,94, Fe-Cr/MMT %97,22 olarak elde edilmiştir. En yüksek toplam ksiloz dönüşümü Cr/MMT katalizöründe olmuştur. Bimetalik katalizörler karşılaştırıldığında en yüksek toplam ksiloz dönüşümü Cu-Cr/MMT katalizörüne aittir.



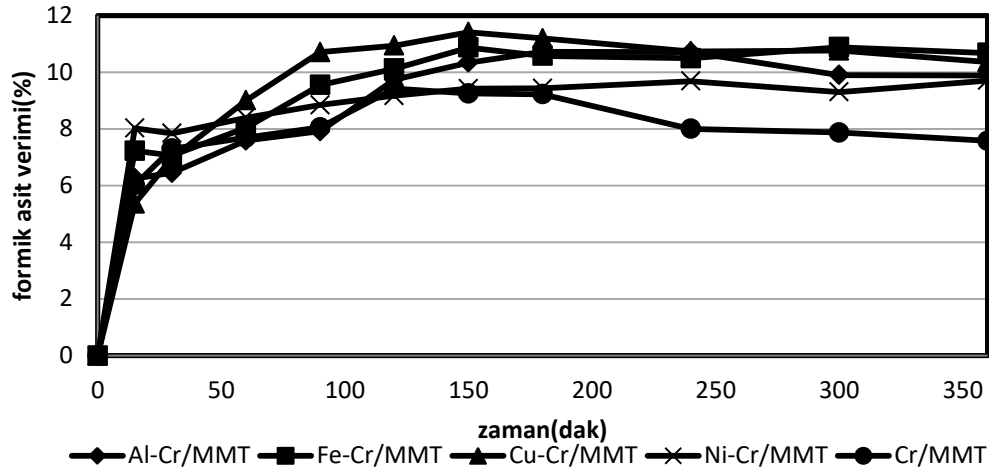
Şekil 5.29. Al-Cr/MMT, Ni-Cr/MMT, Fe-Cr/MMT, Cu-Cr/MMT ve Cr/MMT katalizörlerinin toplam ksiloz dönüşümüne etkisi.

Şekil 5.30'da, Al-Cr/MMT, Ni-Cr/MMT, Fe-Cr/MMT, Cu-Cr/MMT ve Cr/MMT katalizörlerinin furfural verime etkisi verilmiştir. En yüksek verime 150. dakikada %43,17 ile Cr/MMT katalizörü ulaşmıştır. Bunun nedeni zayıf asitliğinin diğer katalizörlere göre yüksek olmasından dolayı olabilir. Bimetalik katalizörlerden ise en yüksek verime 240. dakikada %38,83 ile Fe-Cr/MMT katalizörü ulaşmıştır. 6 saat sonundaki furfural verimine bakıldığında en yüksek verim Fe-Cr/MMT katalizöründe iken en düşük verim Cr/MMT katalizöründedir. Furfural verimlerinde bir noktadan sonra azalma olduğu görülmektedir. Furfural verimlerinde azalma olmasının nedeni, furfuralın furfuril alkol ve formik asite dönüşmesi ile olabilir (Weingarten, vd., 2012).



Şekil 5.30. Al-Cr/MMT, Ni-Cr/MMT, Fe-Cr/MMT, Cu-Cr/MMT ve Cr/MMT katalizörlerinin furfural verime etkisi.

Şekil 5.31’de, Al-Cr/MMT, Ni-Cr/MMT, Fe-Cr/MMT, Cu-Cr/MMT ve Cr/MMT katalizörlerinin formik asit verimine etkisi verilmiştir. En yüksek formik asit verimi 150. dakikada %11,41 ile Cu-Cr/MMT katalizörü göstermiştir. Zamanla artan formik asit verimleri belirli noktalardan sonra düşmeye başlamıştır.



Şekil 5.31. Al-Cr/MMT, Ni-Cr/MMT, Fe-Cr/MMT, Cu-Cr/MMT ve Cr/MMT katalizörlerinin formik asit verimine etkisi.

Cr/MMT katalizörü diğer katalizörlere HMF ve furfural verimlerinde yüksektir. Her iki karşılaştırmada da 150. dakikada en yüksek verime ulaşmış ve sonraki dakikalarda hızlı bir şekilde düşmüştür. Bu, katalizörün diğerlerine göre daha etkin olduğunu gösterir. Zayıf asitliğinin yüksek olması ile verimlerinin yüksek olması açıklanabilir. Bimetalik olarak eklenen ikinci metaller katalizörün zayıf asitliğini düşürmüştür. Cr/MMT katalizörüne göre eklenen metaller yüzey alanı, gözenek hacmini ve çapını artırsa da asitliği düşürdüğü için verimlerinde artmasını sağlamamıştır.

Bimetalik katalizörler karşılaştırıldığında, yüzey alanı, gözenek hacmi ve çapı en yüksek olan Fe-Cr/MMT katalizörüdür. Fe-Cr/MMT katalizörü de furfural verimlerinde diğer katalizörlere göre daha verimlidir. HMF verimlerinde de Al-Cr/MMT katalizörü en yüksektir.

5.6. Demir/MMT Bimetalik Katalizörlerinin Katalitik Dönüşüme Etkilerinin İncelenmesi

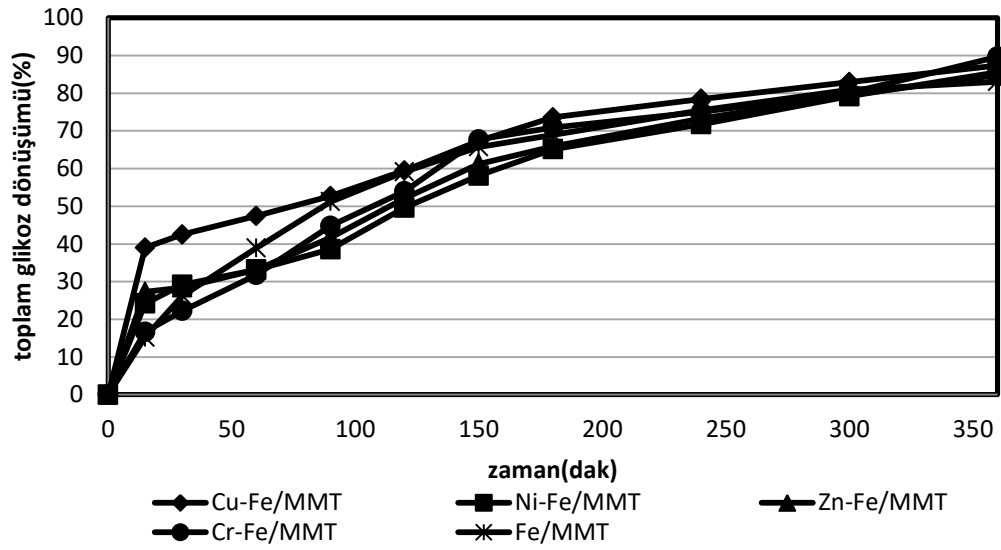
Tek metal katalizörlerinin verimlerinin genel olarak karşılaştırılmasında Fe/MMT katalizörünün en düşük olduğu görülmüştür. Buna bağlı olarak, bu Fe/MMT katalizörünün veriminin daha fazla artırılması amacıyla ikinci metal ilaveleri ile bimetal katalizörleri elde edilmiştir.

Bu kısımda, elde edilen bimetalik Fe/MMT katalizörlerinin glikoz ve ksiloz dönüşümü üzerine etkileri incelenmiş ve karşılaştırılmıştır. Bimetalik katalizörler, %5 demir metali ile aynı oranda olacak şekilde %5 oranlarında çinko, krom, nikel ve bakır metallerinin ilavesi ile elde edilmiştir. Bu katalizörler, Zn-Fe/MMT, Cr-Fe/MMT, Ni-Fe/MMT ve Cu-Fe/MMT şeklinde isimlendirilmiştir.

5.6.1. Demir/MMT bimetalik katalizörlerinin glikoz dönüşümüne etkilerinin incelenmesi

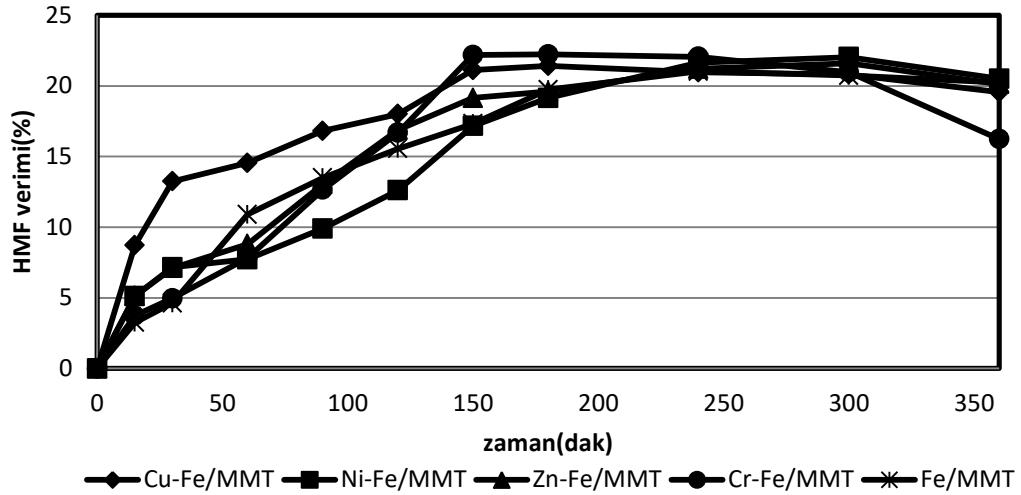
Fe/MMT bimetalik katalizörlerinin glikoz dönüşümü üzerine etkileri incelenmiş ve karşılaştırılmıştır. Toplam glikoz dönüşümleri, 5-HMF verimleri, levulinik asit verimleri, formik asit ve furfural verimleri hesaplanmıştır.

Şekil 5.32’de, Cu-Fe/MMT, Ni-Fe/MMT, Zn-Fe/MMT, Cr-Fe/MMT ve Fe/MMT katalizörlerinin toplam glikoz dönüşümüne etkisi verilmiştir. Zamanla glikoz dönüşüm miktarı artmaktadır. 6 saat sonucunda Fe/MMT ile %83,04, Cu-Fe/MMT ile %87,33, Ni-Fe/MMT ile %85,60, Zn-Fe/MMT ile %84,82, Cr-Fe/MMT %89,69 toplam glikoz dönüşümleri elde edilmiştir. En yüksek toplam glikoz dönüşümü Cr-Fe/MMT katalizörü ile sağlanmıştır. En düşük toplam glikoz dönüşümü Fe/MMT katalizörü ile elde edilmiştir ve bimetalik katalizörler ile bu dönüşümün üzerine çıkmıştır. Bu da bimetalik katalizörlerin verimli olduğu göstermektedir. Toplam asitliklere bakıldığında en yüksek asitlik 1,191mmol/g ile Cr-Fe/MMT katalizörüne aittir. Aynı zamanda 233,98 m²/g ile en yüksek yüzey alanına, 0,336 cm³/g ile en yüksek gözenek hacmine ve 57,46 Å ile en yüksek gözenek çapına sahiptir. Bunlara bağlı olarak Cr-Fe/MMT katalizörü, en yüksek toplam glikoz dönüşümüne ulaşmıştır ve bu dönüşüme ulaşması bu karakterizasyon sonuçlarına bağlı olarak açıklanabilir.



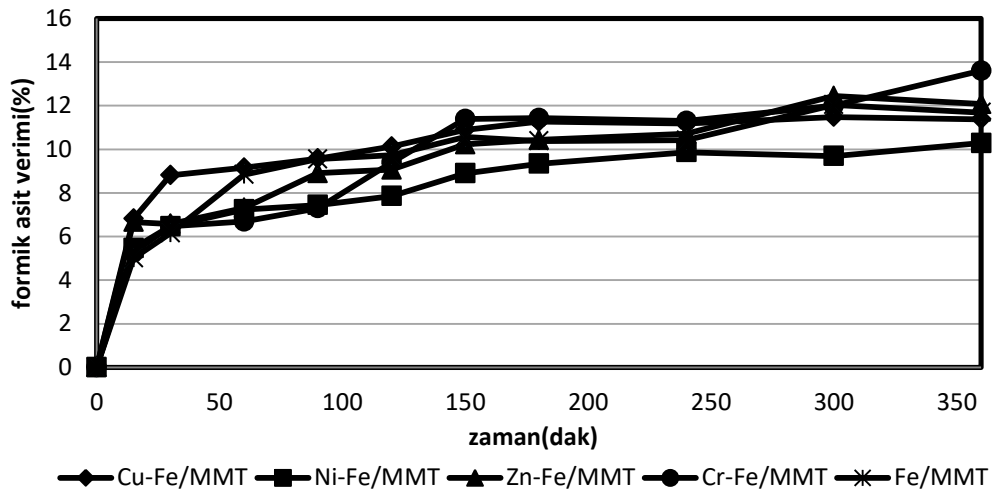
Şekil 5.32. Cu-Fe/MMT, Ni-Fe/MMT, Zn-Fe/MMT, Cr-Fe/MMT ve Fe/MMT katalizörlerinin toplam glikoz dönüşümüne etkisi.

Şekil 5.33’de, Cu-Fe/MMT, Ni-Fe/MMT, Zn-Fe/MMT, Cr-Fe/MMT ve Fe/MMT katalizörlerinin HMF verimine etkisi verilmiştir. En yüksek verime 150. dakikada %22,18 ile Cr-Fe/MMT katalizörü ulaşmıştır. Aynı şekilde 180. ve 240. dakikada da en yüksek verimlere sahiptir. 240 ve 300. dakikalarda da en düşük verime Fe/MMT katalizörü sahiptir. Fe-bimetallik katalizörleri Fe/MMT katalizöründen daha verimlidir. Yüklenen ikincil metaller verimin artmasını sağlamışlardır. Aynı zamanda yapılan asitlik, gözenek çapı, yüzey alanı ve gözenek hacmi karşılaştırmalarında Cr-Fe/MMT en yüksek değerlere sahiptir. Buna bağlı olarak, HMF verimlerinde en yüksek verime Cr-Fe/MMT katalizörü ile ulaşıldığı açıklanabilir.



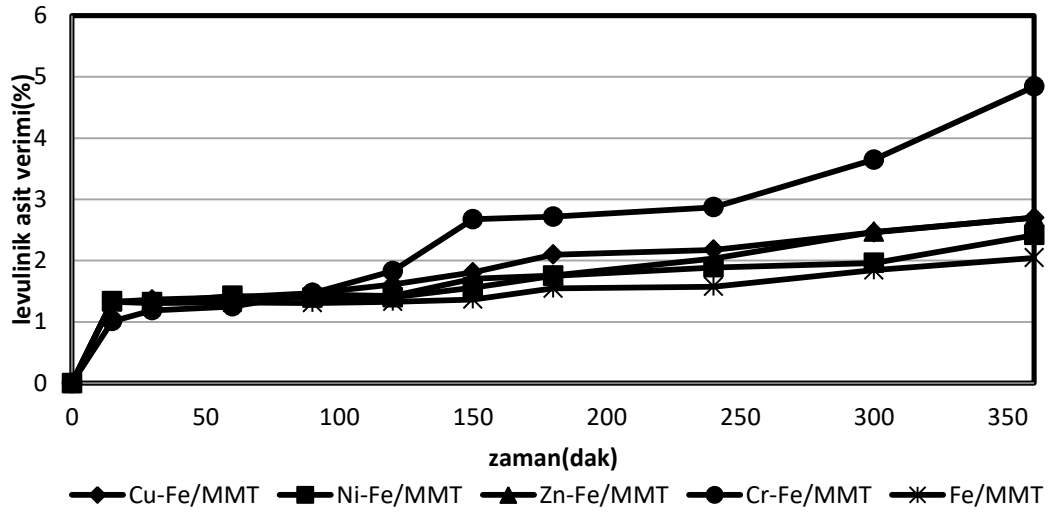
Şekil 5.33. Cu-Fe/MMT, Ni-Fe/MMT, Zn-Fe/MMT, Cr-Fe/MMT ve Fe/MMT katalizörlerinin HMF verimine etkisi.

Şekil 5.34’de, Cu-Fe/MMT, Ni-Fe/MMT, Zn-Fe/MMT, Cr-Fe/MMT ve Fe/MMT katalizörlerinin formik asit verimine etkisi verilmiştir. Verimler karşılaştırıldığında en yüksek verime 360. dakikada Cr-Fe/MMT ulaşmıştır. Aynı zamanda 150. dakikada da diğer katalizörlere göre yüksek verim sağlamıştır. HMF azalmaya başladığı noktadan sonra, levulinik ve formik asite dönüşmektedir. 5-HMF, rehidrasyon reaksiyonları ile levulinik asit ve formik asite dönüşmektedir (Yu, vd., 2016). Dekarbonilasyon reaksiyonları ile de 5-HMF furfurala dönüşmektedir (Kaldström, vd., 2011).



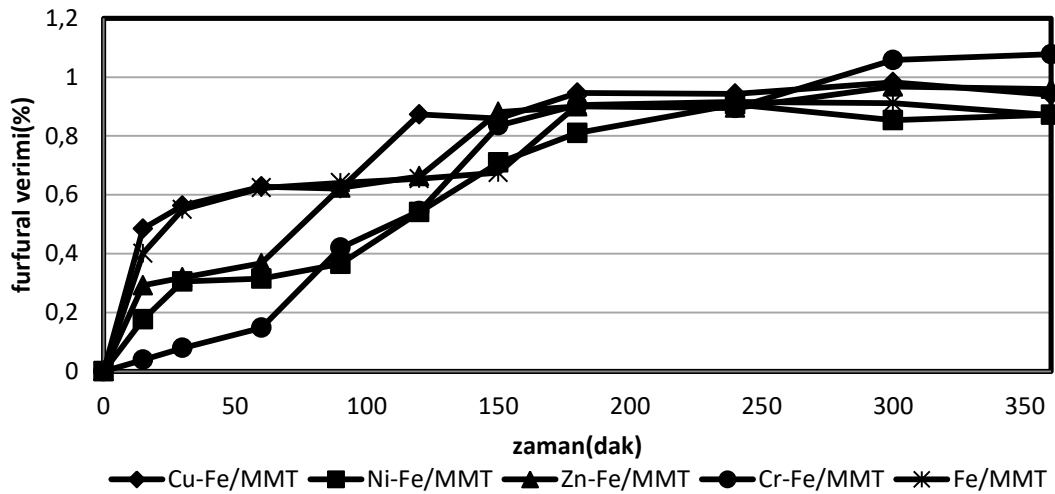
Şekil 5.34. Cu-Fe/MMT, Ni-Fe/MMT, Zn-Fe/MMT, Cr-Fe/MMT ve Fe/MMT katalizörlerinin formik asit verimine etkisi.

Şekil 5.35’de, Cu-Fe/MMT, Ni-Fe/MMT, Zn-Fe/MMT, Cr-Fe/MMT ve Fe-MMT katalizörlerinin levulinik asit verimine etkisi verilmiştir. Levulinik asit verimleri karşılaştırıldığında en yüksek verimlere Cr-Fe/MMT katalizörünün sahip olduğu görülmektedir. Cr-Fe/MMT katalizörünün HMF verimleri 150. dakikadan sonra düşmeye başlamıştır. Bu dakikadan sonra ise formik asit ve levulinik asit verimlerinin hızlı bir şekilde arttığı görülmektedir.



Şekil 5.35. Cu-Fe/MMT, Ni-Fe/MMT, Zn-Fe/MMT, Cr-Fe/MMT ve Fe-MMT katalizörlerinin levulinik asit verimine etkisi.

Şekil 5.36’de, Cu-Fe/MMT, Ni-Fe/MMT, Zn-Fe/MMT, Cr-Fe/MMT ve Fe-MMT katalizörlerinin furfural verimine etkisi verilmiştir. En yüksek furfural verimine 360. dakikada Cr-Fe/MMT katalizörü ile ulaşılmıştır.

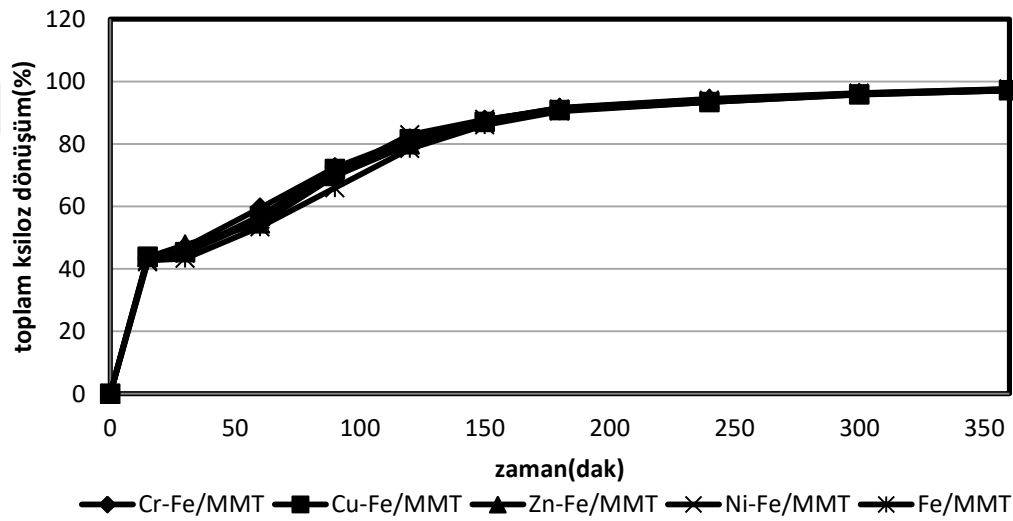


Şekil 5.36. Cu-Fe/MMT, Ni-Fe/MMT, Zn-Fe/MMT, Cr-Fe/MMT ve Fe-MMT katalizörlerinin furfural verimine etkisi.

5.6.2. Demir/MMT bimetalik katalizörlerinin ksiloz dönüşümüne etkilerinin incelenmesi

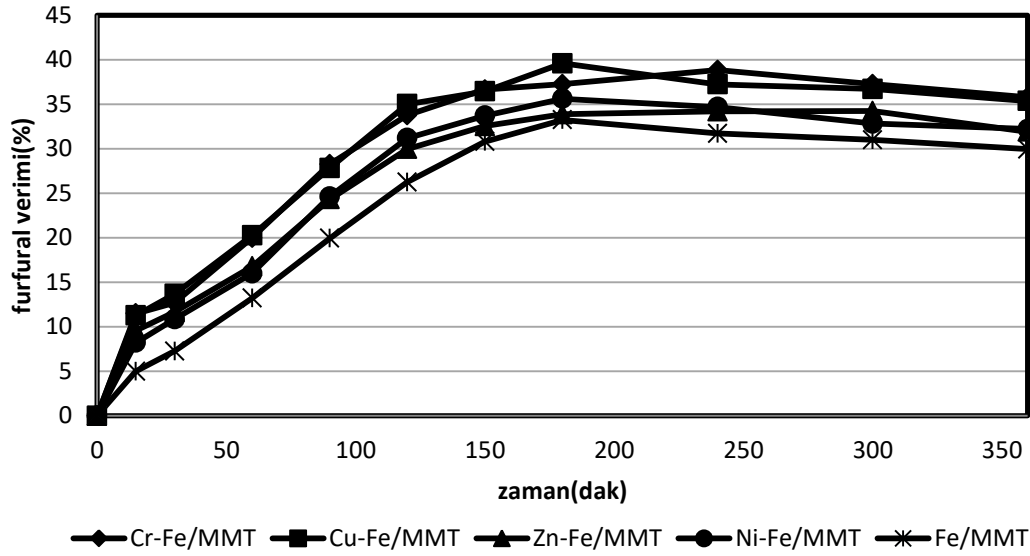
Fe/MMT bimetalik katalizörlerinin ksiloz dönüşümü üzerine etkileri incelenmiş ve karşılaştırılmıştır. Toplam ksiloz dönüşümleri, furfural verimleri ve formik asit verimleri hesaplanmıştır.

Şekil 5.37’de, Cu-Fe/MMT, Ni-Fe/MMT, Zn-Fe/MMT, Cr-Fe/MMT ve Fe-MMT katalizörlerinin toplam ksiloz dönüşümüne etkisi verilmiştir. 6 saat sonunda dönüşümlerim hepsi birbirine çok yakındır. En yüksek dönüşüm ise % 97,59 ile Cu-Fe/MMT katalizörü ile sağlanmıştır.



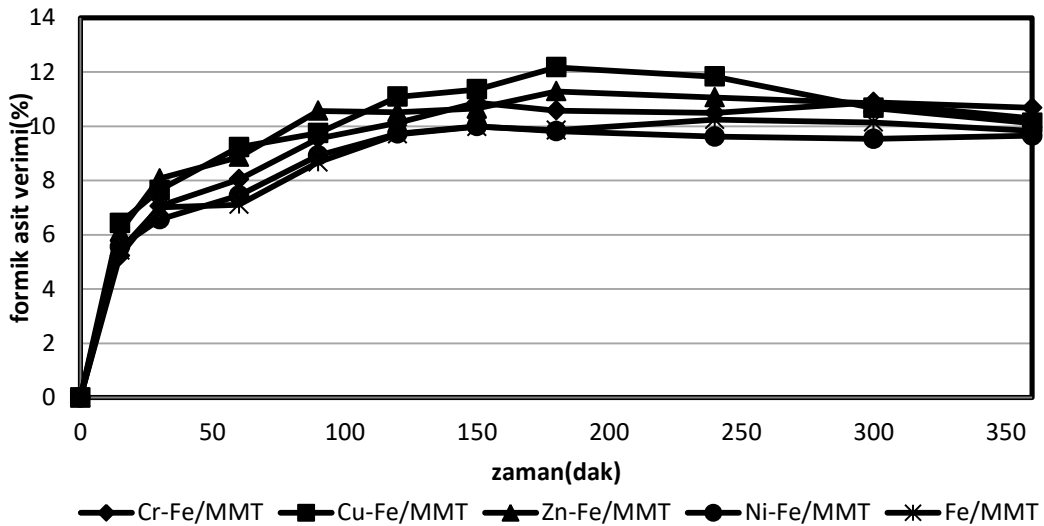
Şekil 5.37. Cu-Fe/MMT, Ni-Fe/MMT, Zn-Fe/MMT, Cr-Fe/MMT ve Fe-MMT katalizörlerinin toplam ksiloz dönüşümüne etkisi.

Şekil 5.38’de, Cu-Fe/MMT, Ni-Fe/MMT, Zn-Fe/MMT, Cr-Fe/MMT ve Fe-MMT katalizörlerinin furfural verimine etkisi verilmiştir. En yüksek furfural verimine 180. dakikada %39,58 verim ile Cu-Fe/MMT katalizörü ulaşmıştır. Bu durumda Cu-Fe/MMT katalizörü furfurale seçicidir. Cu-Fe/MMT katalizörünün zayıf asitliği diğerlerine göre daha fazladır. Bundan dolayı furfural verimi yüksek çıkmış olabilir. 240. dakikada da en yüksek verim %37,23 ile Cr-Fe/MMT katalizörüne aittir. En düşük furfural verimleri Fe/MMT katalizörüne aittir. Bu durumda Fe-bimetalik katalizörleri ksiloz dönüşümlerinde de tek metale göre daha verimlidir.



Şekil 5.38. Cu-Fe/MMT, Ni-Fe/MMT, Zn-Fe/MMT, Cr-Fe/MMT ve Fe/MMT katalizörlerinin furfural verimine etkisi.

Şekil 5.39’da, Cu-Fe/MMT, Ni-Fe/MMT, Zn-Fe/MMT, Cr-Fe/MMT ve Fe-MMT katalizörlerinin formik asit verimine etkisi verilmiştir. Formik asit verimleri karşılaştırıldığında en yüksek verime Cu-Fe/MMT katalizörü ile ulaşılmıştır. 180. dakikada %12,16 verim en yüksek verimdir. Furfural verimlerinde bir noktadan azalma olduğu meydana gelmektedir. Furfural verimlerinde azalma olmasının nedeni, furfuralın furfuril alkol ve formik asite dönüşmesi ile açıklanabilir (Weingarten, vd., 2012).



Şekil 5.39. Cu-Fe/MMT, Ni-Fe/MMT, Zn-Fe/MMT, Cr-Fe/MMT ve Fe-MMT katalizörlerinin formik asit verimine etkisi.

Genel olarak karşılaştırma yapıldığında, Fe-bimetalik katalizörlerinin Fe/MMT katalizörüne göre daha verimli olduğu görülmektedir. Fe/MMT katalizörüne ikinci bir metal eklenmesi katalizörün aktifliğini artırmıştır. Bu sayede yüzey alanları, gözenek çapları ve hacimleri artmıştır. Bimetalikler kendi aralarında karşılaştırıldığında, glikoz dönüşümlerinde Cr-Fe/MMT katalizörü etkinden, ksiloz dönüşümlerinde Cu-Fe/MMT katalizörü etkindir. Cr-Fe/MMT katalizörünün toplam asitliği, yüzey alanı, gözenek çapı ve hacmi diğer katalizörlere göre daha fazladır. Cu-Fe/MMT katalizörünün zayıf asitliği diğerlerine göre yüksektir. Aynı zamanda bu bimetaliklerin Fe/MMT katalizörüne göre daha yüksek verim sağlaması, hem Fe atomunun hem de eklenen ikinci metal atomunun dönüşümde kullanılmasıdır. Cr, Cu veya Fe atomlarının biri izomerizasyon reaksiyonlarında aktifken diğeri dehidrasyon reaksiyonlarında aktif olabilir.

Literatürde, glikozun 5-HMF'ye dönüşümünde Al-Beta, Sn-Beta, Sn-Al/Beta katalizörleri incelenmiştir. Aynı reaksiyon koşulları altında en yüksek 5-HMF verimine Sn-Al/Beta ile ulaşılmıştır. Bunun nedeni ise hem Sn hem de Al atomlarının glikozu dönüştürmek için gerekli olmasıdır. Sn atomu izomerizasyon için, Al atomu ise dehidrasyon için gerekli olmaktadır (Li, vd., 2015).

5.7. Farklı Oranlardaki Nikel-Bakır/MMT ve Demir-Çinko/MMT Bimetalik Katalizörlerinin Katalitik Dönüşüme Etkilerinin İncelenmesi

Tek metal katalizörlerinin verimlerinin genel olarak karşılaştırılmasında Ni/MMT, Cu/MMT ve Zn/MMT katalizörlerinin verimleri ortalama değerlerde olduğu görülmüştür. Verimleri birbirine çok yakın olan katalizörlerden bimetalik katalizör sentezlendiğinde verimlerinin yükselmesi beklenmektedir. Yapılan bir çalışmada çeşitli mol oranına sahip Ni-Cu/ZnO katalizörleri hazırlanmış ve karşılaştırması yapıldığında 2:3 oranına sahip Ni-Cu katalizörünün, biyokütle dönüşümünde mükemmel aktivite sergilediği görülmüştür (Wang, vd., 2012). Bu yüzden Ni-Cu/MMT katalizörü farklı oranlarda sentezlenerek glikoz ve ksiloz verimleri üzerine etkisi incelenmiştir.

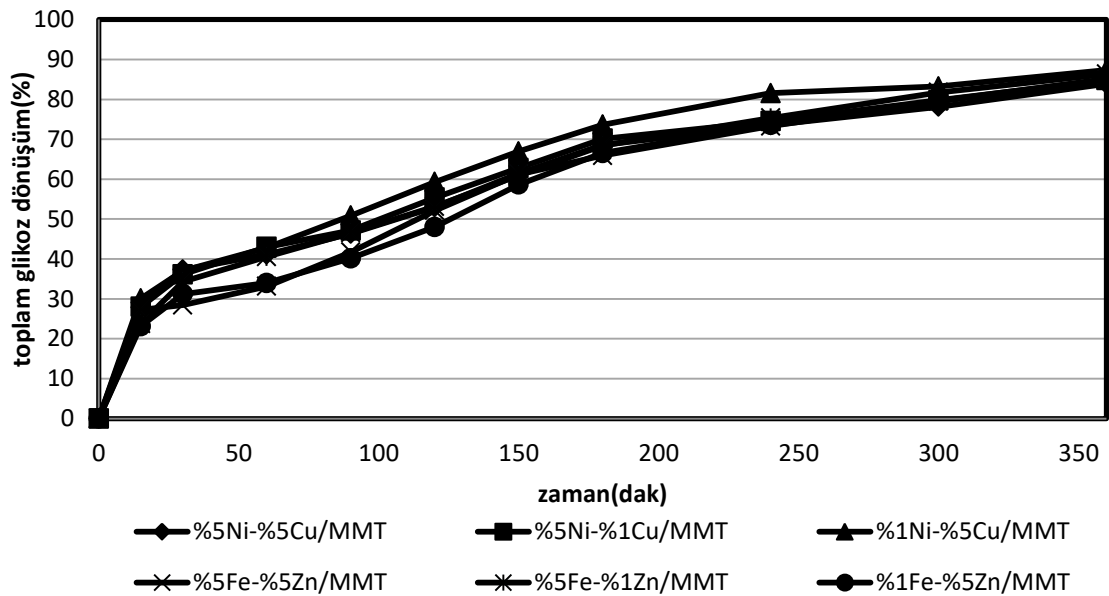
Fe-bimetalik katalizörlerinin verimleri değerlendirildiğinde Fe-Zn/MMT katalizörü diğerlerine göre ortalama değerlerde verimler sağlamıştır. Bu yüzden metal oranları değiştirilerek sentezleme katalizörlerin glikoz ve ksiloz verimleri üzerine etkileri incelenmiştir.

Ni-Cu ve Fe-Zn bimetallik katalizörler, %5-%5,%5-%1 ve %1-%5 oranlarında sentezlenmiştir. Bu katalizörler, %5Ni-%5Cu/MMT, %1Ni-%5Cu/MMT, %5Ni-%1Cu/MMT ve %5Fe-%5Zn, %1Fe-%5Zn/MMT, %5Fe-%1Zn/MMT şeklinde isimlendirilmiştir.

5.7.1. Nikel-Bakır/MMT ve Demir-Çinko/MMT bimetallik katalizörlerinin glikoz dönüşümüne etkilerinin incelenmesi

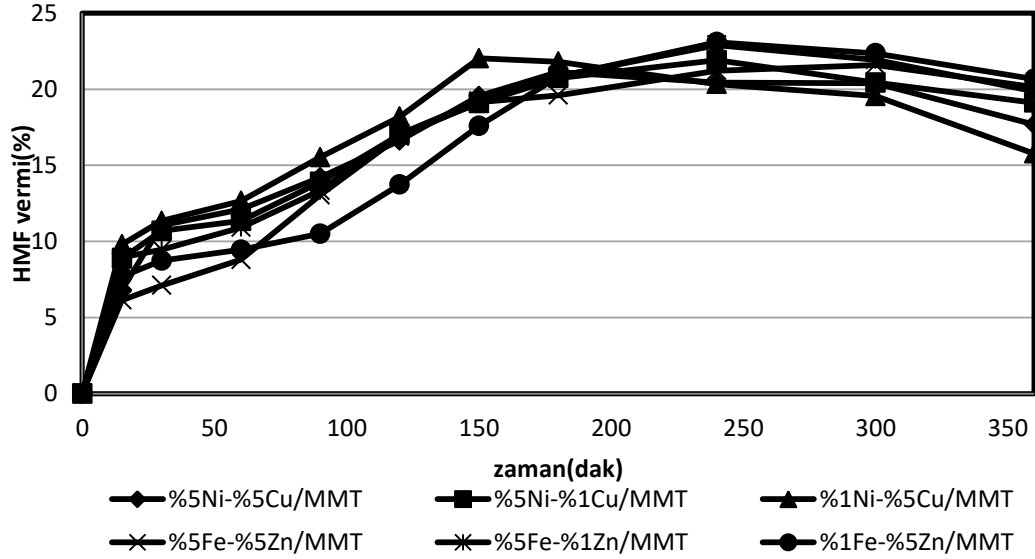
Farklı oranlardaki Ni-Cu/MMT ve Fe-Zn/MMT bimetallik katalizörlerinin glikoz dönüşümü üzerine etkileri incelenmiş ve karşılaştırılmıştır. Toplam glikoz dönüşümleri, 5-HMF verimleri, levulinik asit verimleri, formik asit ve furfural verimleri hesaplanmıştır.

Şekil 5.40'ta, MMT destekli %5 ve %1 oranında Ni-Cu ve Fe-Zn bimetallik katalizörlerinin toplam glikoz dönüşümüne etkisi verilmiştir. 6 saat sonunda toplam glikoz dönüşümleri, %5Ni-%5Cu/MMT ile %83,88, %5Ni-%1Cu/MMT ile %84,83, %1Ni-%5Cu/MMT ile %87,37, %5Fe-%5Zn/MMT %84,82, %5Fe-%1Zn/MMT ile %86,30, %1Fe-%5Zn/MMT ile %85,10 şeklindedir. En yüksek glikoz dönüşümü %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü ile sağlanmıştır. En düşük toplam glikoz dönüşümü %5Ni-%5Cu/MMT katalizörü ile elde edilmiştir. Bu da, metal oranlarının aynı değil de farklı olmasının katalizör etkinliğini artırdığını göstermektedir.



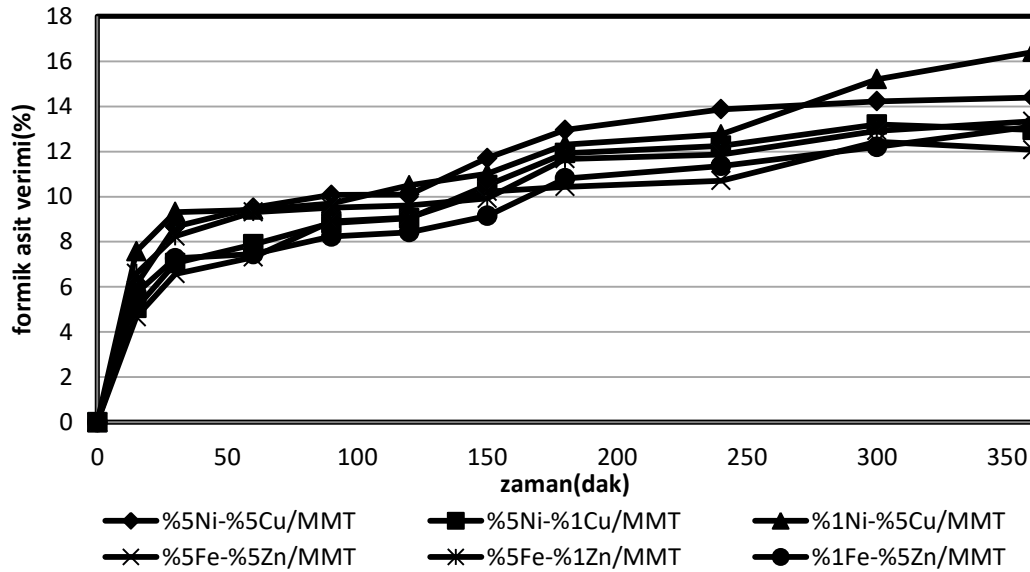
Şekil 5.40. MMT destekli %5 ve %1 oranında Ni-Cu ve Fe-Zn bimetallik katalizörlerinin toplam glikoz dönüşümüne etkisi.

Şekil 5.41’de, MMT destekli %5 ve %1 oranında Ni-Cu ve Fe-Zn bimetalik katalizörlerinin HMF verimine etkisi verilmiştir. 150. dakikada en yüksek verim %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü ile %22,03 olarak elde edilmiştir. Genelde ise en yüksek verim %23,08 ile %1Fe-%5Zn/MMT katalizöründedir.



Şekil 5.41. MMT destekli %5 ve %1 oranında Ni-Cu ve Fe-Zn bimetalik katalizörlerinin HMF verimine etkisi.

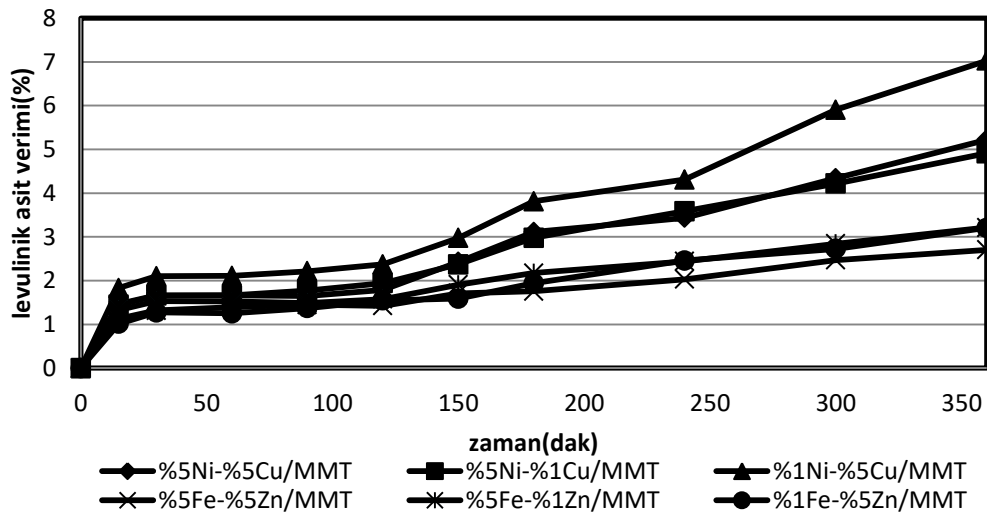
Şekil 5.42’de, MMT destekli %5 ve %1 oranında Ni-Cu ve Fe-Zn bimetalik katalizörlerinin formik asit verimine etkisi verilmiştir. 6 saat sonunda en yüksek formik asit verimine %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü ile ulaşılmıştır.



Şekil 5.42. MMT destekli %5 ve %1 oranında Ni-Cu ve Fe-Zn bimetalik katalizörlerinin formik asit verimine etkisi.

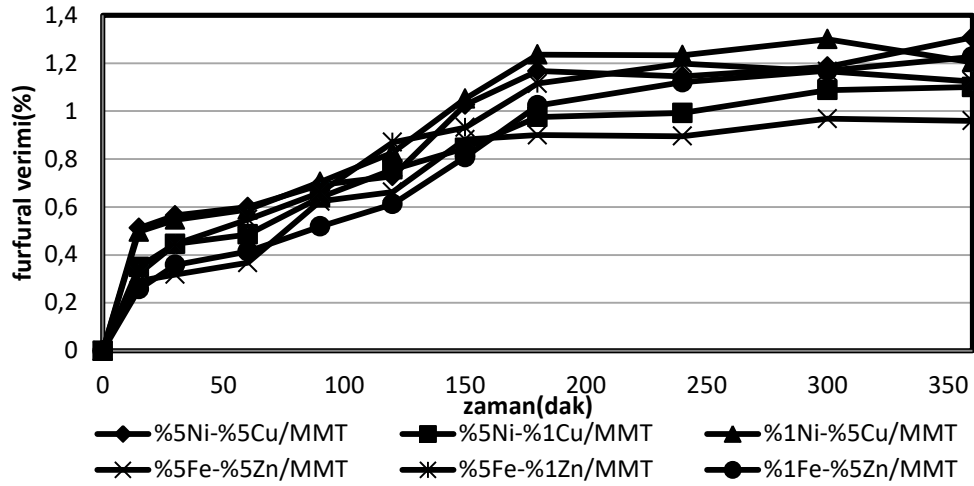
Şekil 5.43’de, MMT destekli %5 ve %1 oranında Ni-Cu ve Fe-Zn bimetallik katalizörlerinin levulinik asit verimine etkisi verilmiştir. 6 saat sonundaki en yüksek levulinik asit verimi %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü ile elde edilmiştir. Daha sonra ise %5Ni-%5Cu/MMT ve %5Ni-%5Cu/MMT katalizörü gelmektedir.

Formik asit ve levulinik asit verimlerinde belirli noktadan sonra daha fazla artış görülmektedir. Bu noktalardan sonra HMF veriminin düştüğü görülür. HMF, rehidrasyon reaksiyonları ile formik asit ve levulinik asite dönüşmektedir. HMF’deki azalma bundan dolayıdır (Yu, vd., 2016).



Şekil 5.43. MMT destekli %5 ve %1 oranında Ni-Cu ve Fe-Zn bimetallik katalizörlerinin levulinik asit verimine etkisi.

Şekil 5.44’te, MMT destekli %5 ve %1 oranında Ni-Cu ve Fe-Zn bimetallik katalizörlerinin furfural verimine etkisi verilmiştir. En yüksek verim 300. dakikada %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü ile sağlanmıştır. Bu noktadan sonra düşmeye başlamıştır ve furfuralın farklı kimyasallara dönüşmeye başladığı söylenebilir (Alonso, vd., 2012).

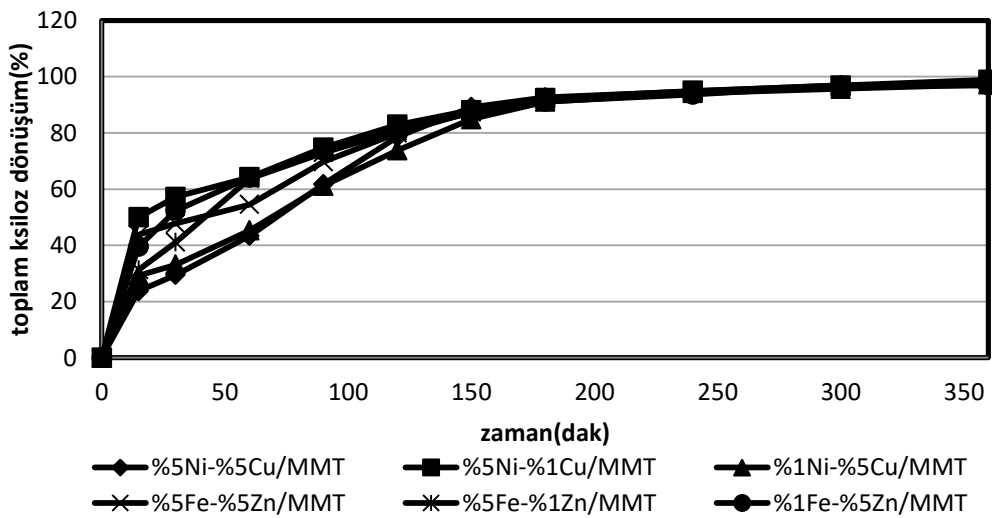


Şekil 5.44. MMT destekli %5 ve %1 oranında Ni-Cu ve Fe-Zn bimetallik katalizörlerinin furfural verimine etkisi.

5.7.2. Nikel-Bakır/MMT ve Demir-Çinko/MMT bimetallik katalizörlerinin ksiloz dönüşümüne etkilerinin incelenmesi

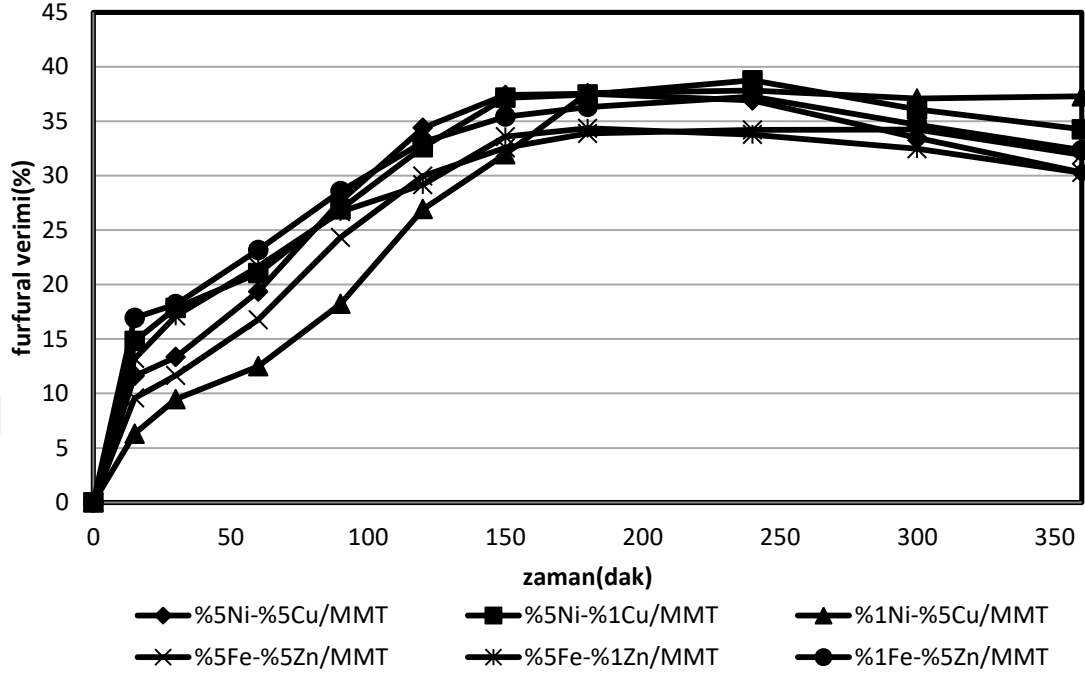
Farklı oranlardaki Ni-Cu/MMT ve Fe-Zn/MMT bimetallik katalizörlerinin ksiloz dönüşümü üzerine etkileri incelenmiş ve karşılaştırılmıştır. Toplam ksiloz dönüşümleri, furfural verimleri ve formik asit verimleri hesaplanmıştır.

Şekil 5.45'te MMT destekli %5 ve %1 oranında Ni-Cu ve Fe-Zn bimetallik katalizörlerinin toplam ksiloz dönüşümüne etkisi verilmiştir. En yüksek toplam ksiloz dönüşümüne %98,89 ile %5Ni-%1Cu/MMT katalizörü ulaşmıştır. Ksilozda bu katalizör daha etkindir.



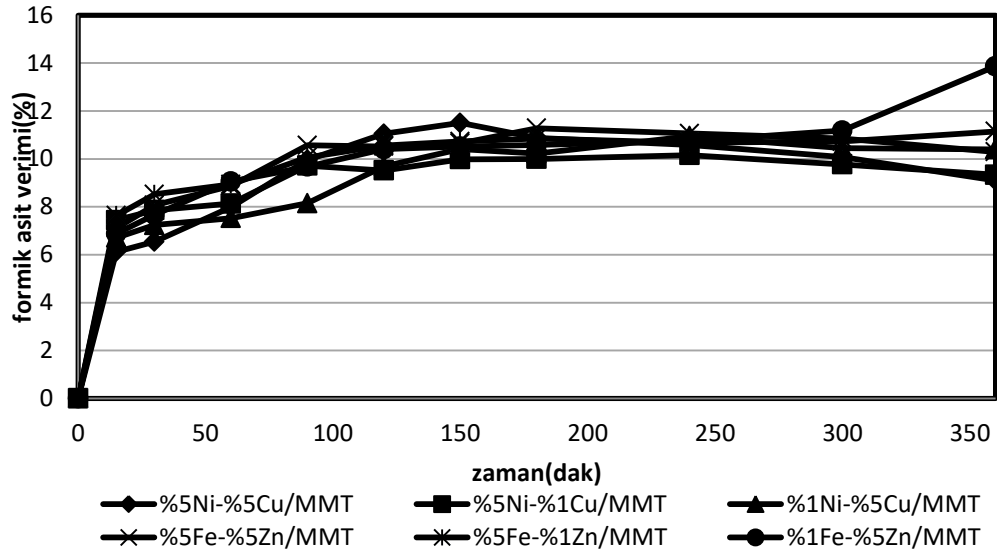
Şekil 5.45. MMT destekli %5 ve %1 oranında Ni-Cu ve Fe-Zn bimetallik katalizörlerinin toplam ksiloz dönüşümüne etkisi.

Şekil 5.46'da, MMT destekli %5 ve %1 oranında Ni-Cu ve Fe-Zn bimetalik katalizörlerinin furfural verimine etkisi verilmiştir. En yüksek furfural verimine %5Ni-%1Cu/MMT katalizörü %38,74 ile 240. dakikada ulaşmıştır.



Şekil 5.46. MMT destekli %5 ve %1 oranında Ni-Cu ve Fe-Zn bimetalik katalizörlerinin furfural verimine etkisi.

Şekil 5.47'de, MMT destekli %5 ve %1 oranında Ni-Cu ve Fe-Zn bimetalik katalizörlerinin formik asit verimine etkisi verilmiştir. 6 saat sonucunda en yüksek verime %13,87 ile %1Fe-%5Zn/MMT katalizörü ile ulaşılmıştır. %1Fe-%5Zn/MMT katalizörü formik asite seçicidir. Ni-Cu/MMT katalizörlerinin belirli dakikalarından sonra formik asit verimi azalmaya başlamıştır. Bu dakikalardan sonra formik asit başka bir ürüne dönüşebilmektedir. Fe-Zn/MMT katalizörlerinin formik asit artışları 6. saat sonuna kadar artışı devam ederken Ni-Cu/MMT katalizörlerinin belirli dakikalar sonrasında azalmaya başlaması Ni-Cu/MMT katalizörlerinin diğer göre daha hızlı olduğunu gösterir. Bu hızı da gözenek boyutlarına bağlı olabilir.



Şekil 5.47. MMT destekli %5 ve %1 oranında Ni-Cu ve Fe-Zn bimetalik katalizörlerinin formik asit verimine etkisi.

Hem glikoz hem de ksiloz deneyleri karşılaştırıldığında, Ni-Cu/MMT katalizörleri Fe-Zn/MMT katalizörlerine göre aktiftir. Belirli dakikalardan sonra verimlerde düşmeler meydana gelirken Fe-Zn/MMT katalizörlerinin verimleri artmaya devam etmektedir. Karşılaştırma yapıldığında Ni-Cu/MMT katalizörlerinin toplam asitlikleri, yüzey alanları, gözenek hacimleri ve çapları Fe-Zn/MMT katalizörlerine göre daha yüksektir. Ni ve Cu metallerinin benzer atom ağırlığı ve yüklere sahip olmasından dolayı aktivitesi yüksek katalizörler elde edilmiş olabilir. Aynı zamanda VIIIB grubu metalleri hidrojenasyon reaksiyonlarının gerçekleşmesini sağlar. Bunun yanında gerçekleşen ve istenmeyen bazı reaksiyonların gerçekleşmemesi için IB grubu metalleri ile birlikte çift yönlü katalizör elde edilebilir(Sitthisa, vd., 2011). Bu da aktiviteyi artırır. Ni metali VIIIB ve Cu metali de IB grubunda yer almasından dolayı, Fe-Zn bimetalğine göre daha avantajlıdır. Karşılaştırmalara göre, glikoz dönüşümlerinde ve verimlerinde %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü daha aktiftir ve glikoza seçicidir. Ksiloz dönüşümlerinde ve verimlerinde ise, %5Ni-%1Cu/MMT katalizörü diğerlerine göre daha aktiftir ve ksiloza seçicidir.

Literatürde Ni-Cu bimetalik katalizörleri ile çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bunlardan bir tanesinde Ni-Cu/ZnO katalizörü çökeltme yöntemi ile hazırlanmıştır ve selülozun hidrojenoliz reaksiyonları için kullanılmıştır. 2:3 oranı biyokütlenin

dönüşümünde mükemmel aktiviteye sahip olmuştur. Sentezlenen 2Ni-3Cu/5ZnO katalizörü varlığında glikoz dönüşümü %100 olarak elde edilmiştir (Wang, vd., 2012).

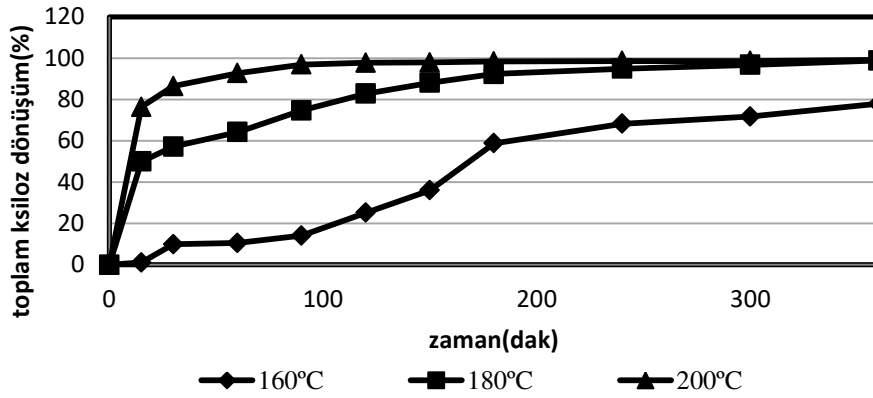
Başka bir çalışmada, farklı oranlarda Ru-Ni/MCM-48 mezo gözenekli katalizörleri ıslak emdirme yöntemi ile sentezlenmiştir. Burada 0.15, 0.45, 1.39 oranları ve Ni/MCM-48 katalizörlerinin karşılaştırılması yapılmıştır. Bimetalik katalizörlerin monometal katalizöre göre daha verimli olduğu görülmüştür. Aynı zamanda d-glikozun dönüşümü oranların artmasıyla artmaktadır. 0,45 oranındaki katalizör ise tam seçicilik göstermesi, deney koşulları altında iyi stabilite göstermesi ve üç reaksiyon döngüsü için uygun olduğu tespit edilmiştir (Romero, vd., 2017). Bu durumda oranların yüksek olması verimlerin iyi olması ya da seçiciliği iyi olması anlamına gelmez. Bu yüzden, %5Ni-%5Cu/MMT katalizörü değil de %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü glikoz dönüşümlerinde verimli çıkmıştır.

5.8. Seçilen %5Ni-%1Cu/MMT Bimetalik Katalizörünün Ksiloz Dönüşümünde Parametrelerinin İncelenmesi

Farklı oranlarda Ni-Cu/MMT ve Fe-Zn/MMT katalizörlerinin aktiflikleri karşılaştırıldığında %5Ni-%1Cu/MMT katalizörünün ksiloz dönüşümünde etkin olduğu görülmüştür. Aynı zamanda ksiloz dönüşümündeki furfural verimi diğer katalizörlere göre daha yüksektir. Buna bağlı olarak bu bölümde çeşitli parametrelerin ksiloz dönüşümüne etkileri incelenmiştir.

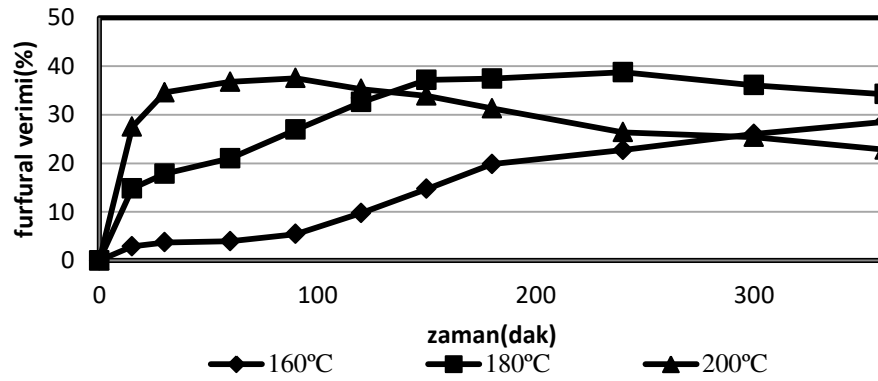
5.8.1. Sıcaklığın ksiloz dönüşümüne etkisinin incelenmesi

Şekil 5.48’de, %5Ni-%1Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde sıcaklığın toplam ksiloz dönüşümüne etkisi verilmiştir. Sıcaklığın yükselmesiyle ksiloz dönüşümünün de arttığı görülmektedir. 6 saat sonunda 160°C ile %77,95 ksiloz dönüşümü elde edilirken, 180°C’de %98,89 ksiloz dönüşümü ve 200°C’de %99,14 ksiloz dönüşümü elde edilmiştir.



Şekil 5.48. %5Ni-%1Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde sıcaklığın toplam ksiloz dönüşümüne etkisi.

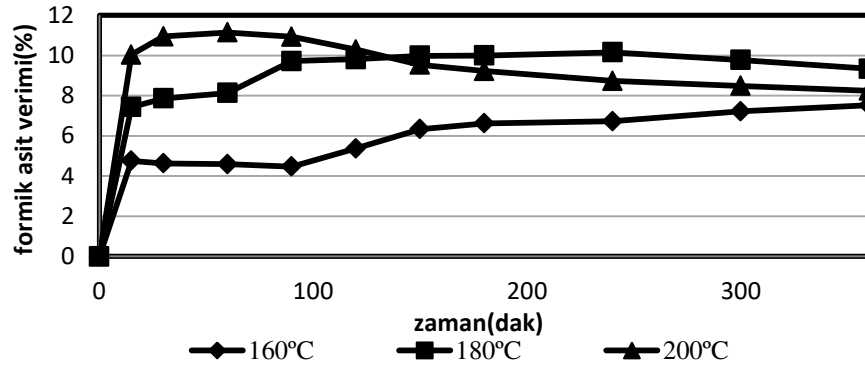
Şekil 5.49'da, %5Ni-%1Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde sıcaklığın furfural verimine etkisi verilmiştir. Sıcaklık arttıkça ksiloz dönüşümü artmaktadır. 200°C'de sıcaklıkta yapılan katalitik işlemlerde en yüksek verime 90. dakikalarda çıkılırken, 180°C sıcaklıkta yapılan çalışmalarda en yüksek sıcaklığa 240. dakikada çıkılmaktadır. 160°C sıcaklıkta yapılan çalışmalarda en yüksek noktaya olan çıkış 6 saat içerisinde gözlemlenmemiştir. Bu sıcaklıkta reaksiyon hızı yavaş bir şekilde ilerlemektedir. Sıcaklık karşılaştırmalarında en yüksek furfural verimine %38,74 verim ile 240. dakikada ulaşılmıştır. Bu en yüksek verim 180°C sıcaklığında yapılan katalitik işlemler sonucunda elde edilmiştir.



Şekil 5.49. %5Ni-%1Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde sıcaklığın furfural verimine etkisi.

Şekil 5.50'de, %5Ni-%1Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde sıcaklığın formik asit verimine etkisi verilmiştir. 200°C sıcaklıkta yapılan çalışmalarda formik asit verimi 60. dakikadan sonra düşmektedir. 180°C sıcaklıkta 240.

dakikadan sonra düşmektedir. 160°C sıcaklıkta düşüş gözlemlenmemiştir. Sıcaklığın artması formik asit verimi hızını da artırmıştır.

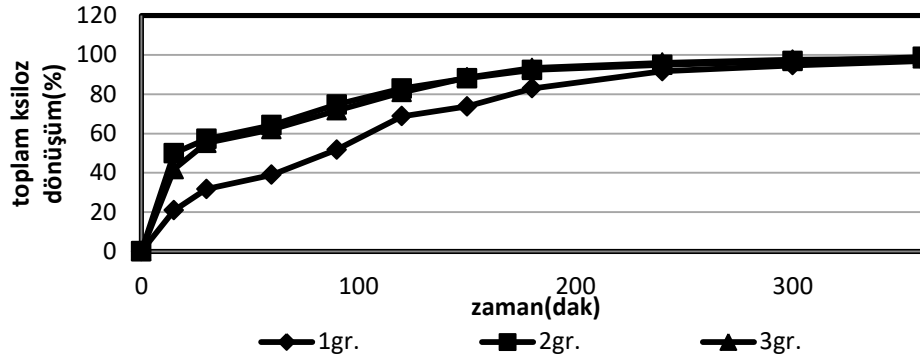


Şekil 5.50. %5Ni-%1Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde sıcaklığın formik asit verimine etkisi.

Yapılan bir çalışmaya göre, Sn-MMT katalizörü ile 150, 160, 170 ve 180°C’de sıcaklıklarda ksiloza katalitik işlemler uygulanmıştır. Sıcaklık arttıkça furfural veriminin arttığı görülmüştür. Belirli bir süre sonrasında verimde azalma meydana gelmiştir. Bununla birlikte çözünebilir indirgenme ürünleri ve huminlerin oluşumu gözlemlenmiştir. 180°C sıcaklık ile 30. dakikada %76,79 furfural verimi, %93,13 ksiloz dönüşümü elde edilmiştir (Li, vd., 2015).

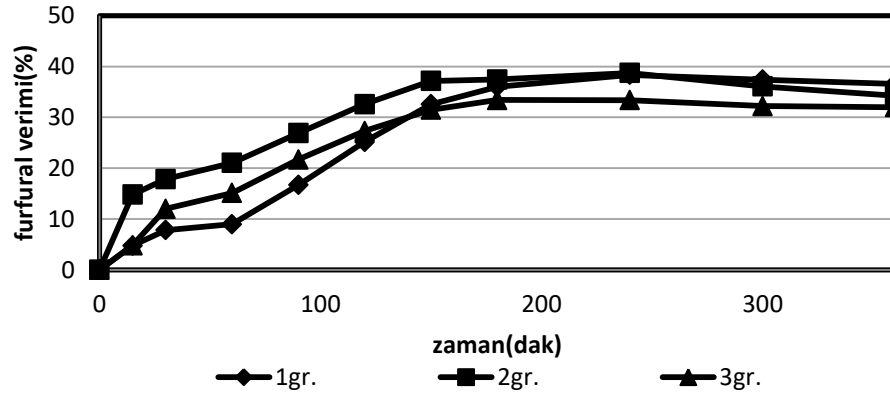
5.8.2. Başlangıçta kullanılan katalizör miktarının dönüşüme etkisinin incelenmesi

Şekil 5.51’de, %5Ni-%1Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde katalizör miktarının toplam ksiloz dönüşümüne etkisi verilmiştir. 6 saat sonucunda en yüksek ksiloz dönüşümü 2g’lık katalizör ile yapılmıştır. 1g katalizör kullanımında ksiloz dönüşümlerinin diğerlerine göre daha düşük olduğu görülmektedir.



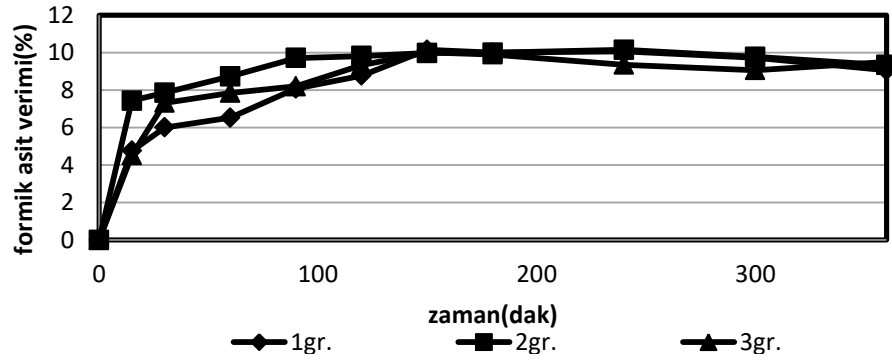
Şekil 5.51. %5Ni-%1Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde katalizör miktarının toplam ksiloz dönüşümüne etkisi.

Şekil 5.52’de, %5Ni-%1Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde katalizör miktarının furfural verimine etkisi verilmiştir. En yüksek verime 240. dakikada 2g katalizör miktarı ile ulaşılmıştır. Bu yüzden ideal katalizör miktarı 2g olmalıdır.



Şekil 5.52. %5Ni-%1Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde katalizör miktarının furfural verimine etkisi.

Şekil 5.53’te, %5Ni-%1Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde katalizör miktarının formik asit verimine etkisi verilmiştir. Karşılaştırma yapıldığında 150. dakikaya kadar en yüksek formik asit verimine 2g katalizör kullanımı ile ulaşılmıştır. Bu dakikadan sonra diğer katalizörlerin verimlerin düşmeler başlamıştır. En yüksek verim (%10,15) 2g katalizör ile sağlanmıştır.

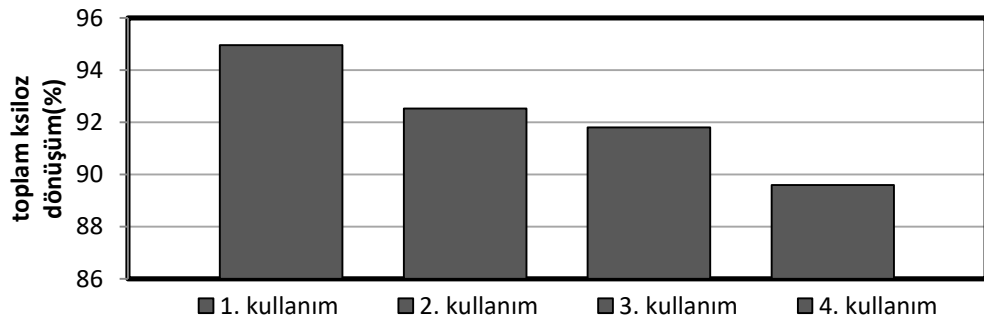


Şekil 5.53. %5Ni-%1Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde katalizör miktarının formik asit verimine etkisi.

5.8.3. Katalizörün tekrar kullanımının incelenmesi

Bu bölümde %5Ni-%1Cu/MMT katalizörünün tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir. Katalizör yıkanarak tekrar tekrar kullanılmıştır. Aynı şartlarda katalitik dönüşüm işlemleri uygulanmış olup sonuçlar karşılaştırılmıştır.

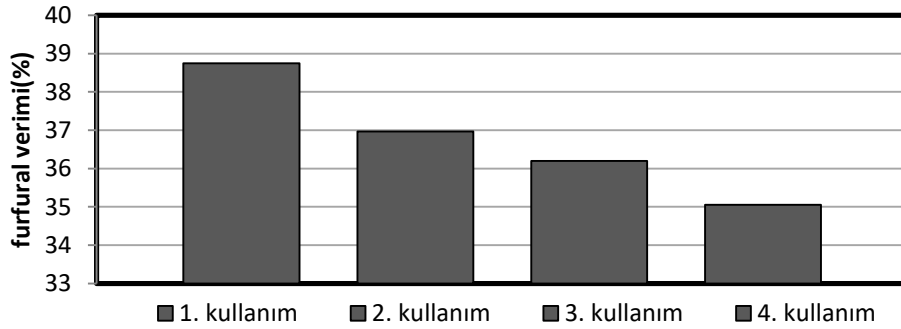
Şekil 5.54'te, %5Ni-%1Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde katalizörün tekrar kullanımının toplam ksiloz dönüşümüne etkisi verilmiştir. İlk kullanımdan 4. kullanıma kadar ksiloz dönüşümünde düşüş olmuştur. 1. kullanımda %94,95, 2. kullanımda %92,53, 3. kullanımda %91,80 ve 4. kullanımda ise %89,59 ksiloz dönüşümü sağlanmıştır.



Şekil 5.54. %5Ni-%1Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde katalizörün tekrar kullanımının toplam ksiloz dönüşümüne etkisi.

Şekil 5.55'te, %5Ni-%1Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde katalizörün tekrar kullanımının furfural verimine etkisi verilmiştir. İlk

kullanımdan son kullanıma kadar furfural veriminde düşüş görülmektedir. İlk kullanımda %38,74, 2. %36,96, 3. %36,19 ve 4. %35,05 furfural verimi elde edilmiştir.



Şekil 5.55. %5Ni-%1Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde katalizörün tekrar kullanımının furfural verimine etkisi.

Ksiloz dönüşümü ve verimler için her deneyde azalma meydana gelmiştir. Yapılan 4 deney de aynı şartlardadır fakat aktivite ve verimde azalma gözlemlenir. Bunun olmasının nedeni katalizörün yavaş yavaş etkinliğini kaybetmesindendir. Gözenekleri kapanıyor olabilir. Bu şekilde az miktarlarda azalma olmasıyla da mükemmel stabiliteye ulaşılmış olduğu görülmektedir.

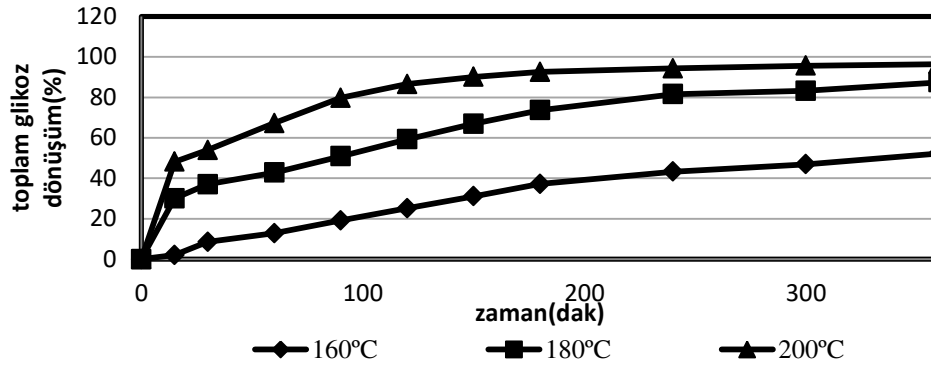
Yapılan bir çalışmaya göre, [Sn-Al]-Beta katalizörünün tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir. Tekrarlanan 3 reaksiyonda aktivitesi %32'den %28'e düşmüştür. Bu sonuçlar [Sn-Al]-Beta katalizörünün glikozun HMF'ye dönüşümünde mükemmel aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir. 3 deney sonrasında katalizör kalsine edilmiştir ve sonrasında aktivite %29'a çıkmıştır (Li, vd., 2015).

5.9. Seçilen %1Ni-%5Cu/MMT Bimetalik Katalizörünün Glikoz Dönüşüm Parametreleri, Biyokütle ve Biyokütle Sıvısının Dönüşümünün İncelenmesi

Farklı oranlarda Ni-Cu/MMT ve Fe-Zn/MMT katalizörlerinin aktiflikleri karşılaştırıldığında %1Ni-%5Cu/MMT katalizörünün glikoz dönüşümünde etkin olduğu görülmüştür. Aynı zamanda glikoz dönüşümündeki HMF verimi diğer katalizörlere göre daha yüksektir. Buna bağlı olarak bu bölümde çeşitli parametrelerin glikoz dönüşümüne etkileri incelenmiştir.

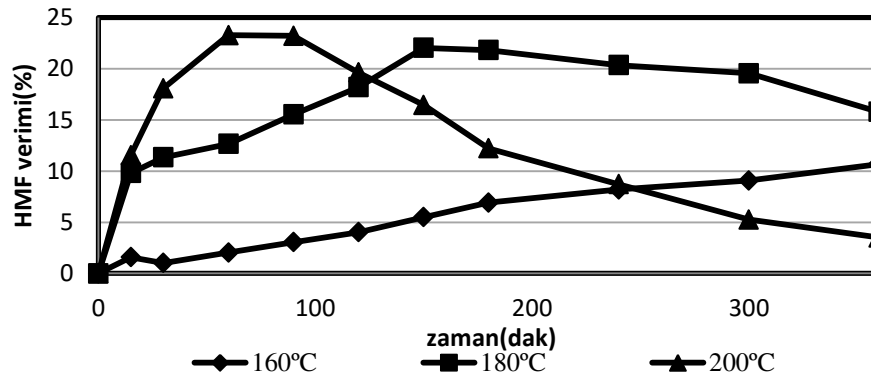
5.9.1. Sıcaklığın glikoz dönüşümüne etkisinin incelenmesi

Şekil 5.56'da, %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde sıcaklığın toplam glikoz dönüşümüne etkisi verilmiştir. 6 saat sonundaki en yüksek dönüşüm 200°C ile sağlanmıştır. Deney ortamının sıcaklığı arttıkça glikoz dönüşümü ve hızı da artmaktadır. En düşük glikoz dönüşümüne de 160°C ile ulaşılmıştır.



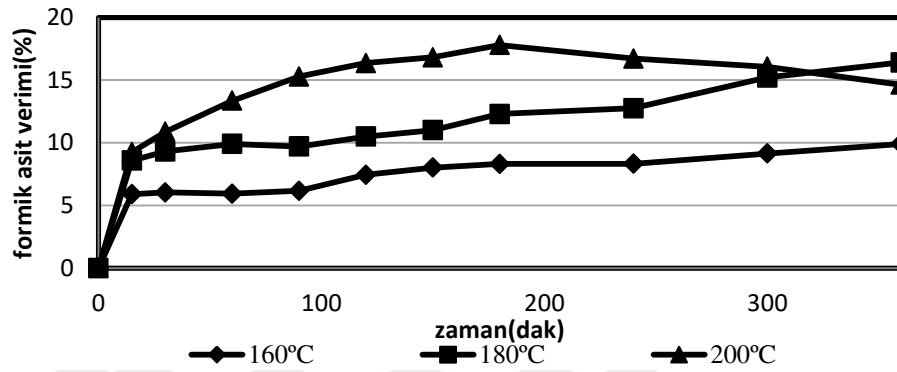
Şekil 5.56. %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde sıcaklığın toplam glikoz dönüşümüne etkisi.

Şekil 5.57'de, %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde sıcaklığın HMF verimine etkisi verilmiştir. 200°C'de reaksiyonların oluşumu hızlanmıştır. HMF verimleri ilk 90 dakika içerisinde maksimuma ulaşmış daha sonra azalmaya başlamıştır. 160°C'de ise maksimum noktaya ulaşamamıştır. Bunun için 6 saati geçmesi beklenmektedir. En yüksek verime 200°C ile ulaşılmıştır. 60. dakikada %23,26 HMF verimi elde etmeyi sağlamıştır. 150. dakikada da %22,02 HMF verimine 180°C ile ulaşılmıştır.



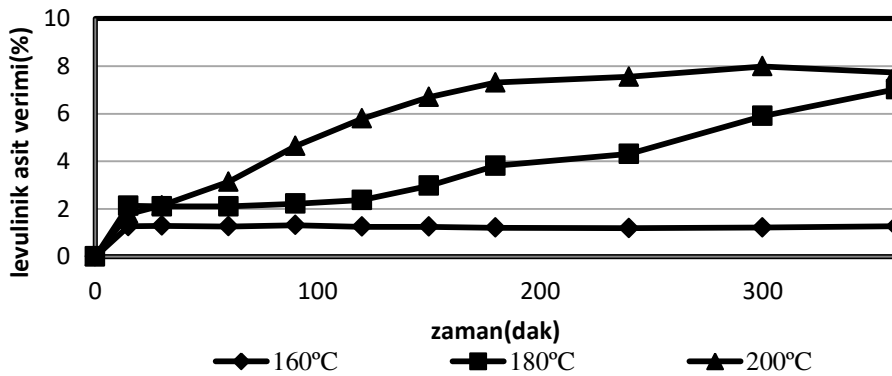
Şekil 5.57. %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde sıcaklığın HMF verimine etkisi.

Şekil 5.58’de, %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde sıcaklığın formik asit verimine etkisi verilmiştir. En yüksek verime 200°C ile ulaşılmıştır. 180. dakikada %17,80 formik asit verimine ulaşılmış sonrasında düşüş olduğu görülmüştür. Diğer sıcaklıklarda 6 saat boyunca artış gözlemlenmiştir. 200°C’de HMF verimlerinde diğerlerine göre hızlı bir yükselme ve düşme gözlemlenmiştir. Buna bağlı olarak HMF formik asite dönüşmüş ve en hızlı dönüşme 200°C ile sağlanmıştır.



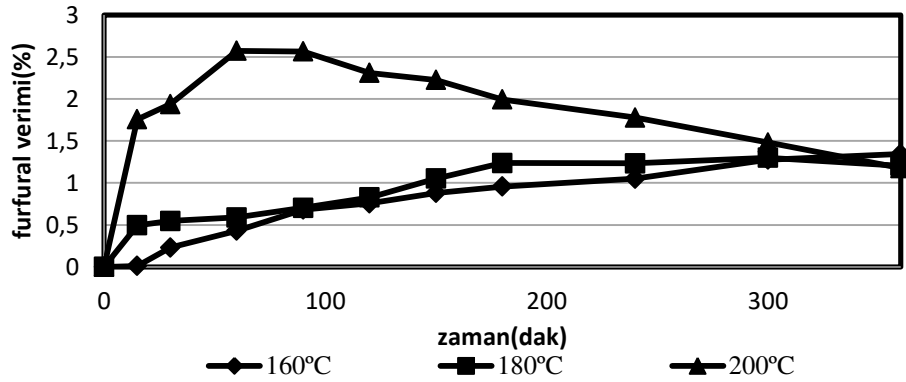
Şekil 5.58. %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde sıcaklığın formik asit verimine etkisi.

Şekil 5.59’da, %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde sıcaklığın levulinik asit verimine etkisi verilmiştir. Burada en yüksek levulinik asit verimine 200°C ile elde edilmiştir. 180°’de levulinik asit verimlerinde artış gözlemlenirken, 160°C’de sabitlik görülmektedir. Sıcaklığın düşük olmasından dolayı HMF’nin de dönüşüm hızının düşük olduğu görülmektedir.



Şekil 5.59. %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde sıcaklığın levulinik asit verimine etkisi.

Şekil 5.60'ta, %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde sıcaklığın furfural verimine etkisi verilmiştir. Furfural verimleri karşılaştırıldığında en yüksek verimlere 200°C ile çıkıldığı görülmektedir. En düşük verim ise 160°C ile elde edilmiştir.



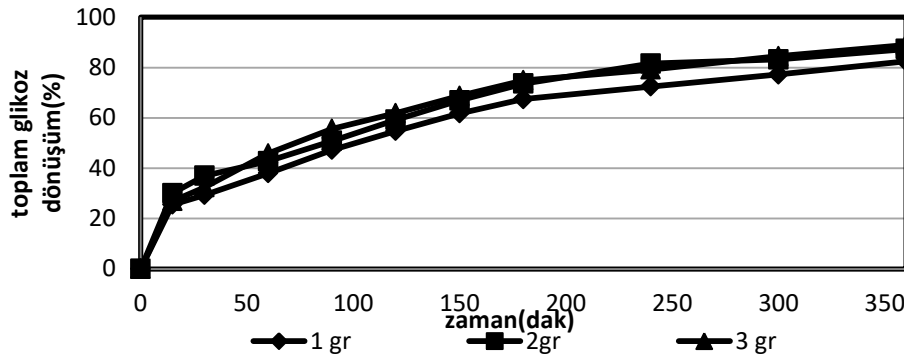
Şekil 5.60. %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde sıcaklığın furfural verimine etkisi.

Genel olarak sıcaklığın dönüşüme etkilerine bakıldığında sıcaklık arttıkça dönüşüm ve verimin hızlı olduğu görülmektedir. Aynı zamanda sıcaklık artmasıyla verim de artmıştır.

Yapılan bir çalışmaya göre, SAPO-34 katalizörü GVL(gama-valerolakton) ortamında farklı sıcaklıklardaki 5-HMF verimi incelenmiştir. 150, 160 ve 170°C sıcaklıklarında yapılan katalitik işlemlere göre 170°C'de GVL ortamında %82,2 5-HMF verimi elde edilmiştir. Sıcaklık arttıkça HMF veriminde artış olduğu gözlemlenmiştir (Zhang, vd., 2017)

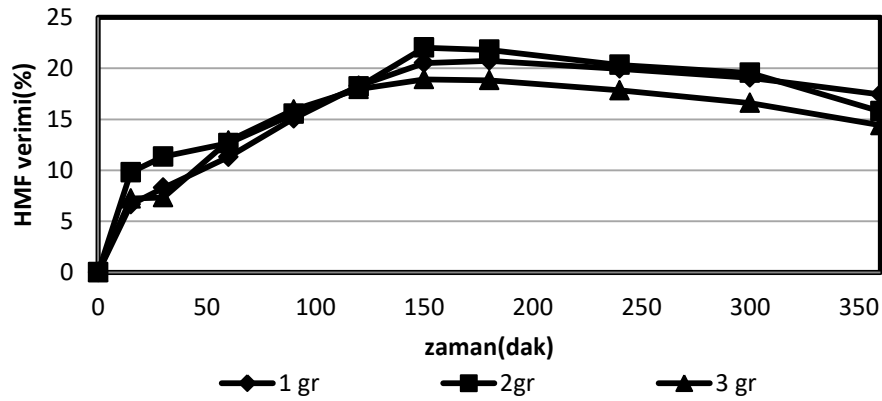
5.9.2. Başlangıçta kullanılan katalizör miktarının dönüşüme etkisinin incelenmesi

Şekil 5.61'de, %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde katalizör miktarının toplam glikoz dönüşümüne etkisi verilmiştir. 6 saat sonunda en yüksek glikoz dönüşümüne 3g katalizör ile %89,01 glikoz dönüşümü ile ulaşılmıştır. En düşük dönüşüm ise 1g katalizör ile elde edilmiştir. Katalizör miktarı arttıkça glikoz dönüşümünün arttığı söylenebilir.



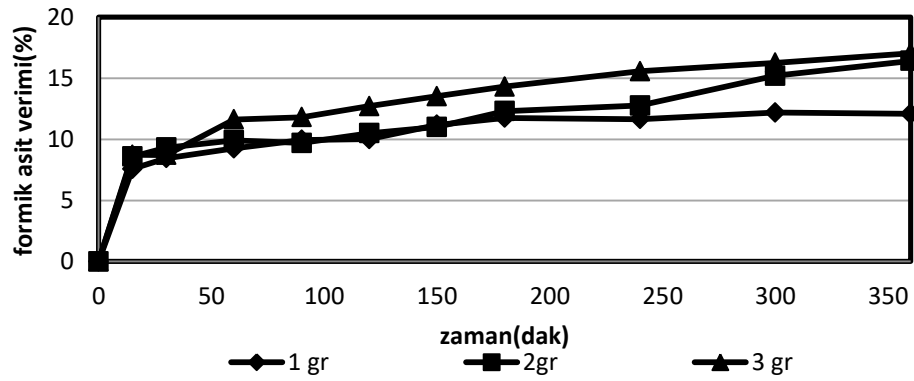
Şekil 5.61. %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde katalizör miktarının toplam glikoz dönüşümüne etkisi.

Şekil 5.62’de, %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde katalizör miktarının HMF verimine etkisi verilmiştir. En yüksek verime 2g katalizör ile ulaşılmıştır. 150. dakikada %22,02 HMF verimi elde edilmiştir. Bu dakikadan sonra verimlerde azalma olmuştur. En düşük HMF verimleri 3g katalizör ile elde edilmiştir. Burada HMF’nin diğer maddelere dönüşümü hızlı bir şekilde gerçekleşmiş olabilir. Buna bağlı olarak formik asit verimi yüksek gelebilir, Şekil 5.63’teki gibi.



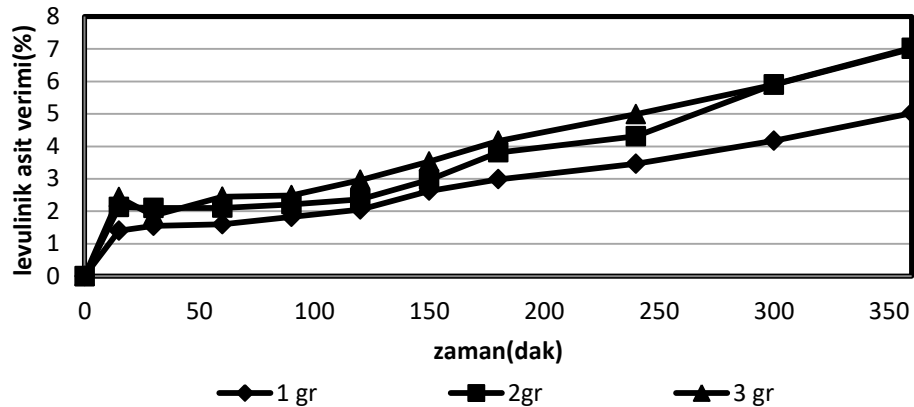
Şekil 5.62. %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde katalizör miktarının HMF verimine etkisi.

Şekil 5.63’te, %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde katalizör miktarının formik asit verimine etkisi verilmiştir. 3g katalizör kullanımında formik asit verimi diğerlerine göre daha fazladır. Bunun nedeni, HMF’nin hızlı bir şekilde dönüşmeye başlaması ve azalması olabilir. En düşük formik asit verimi 1g ile sağlanmıştır.



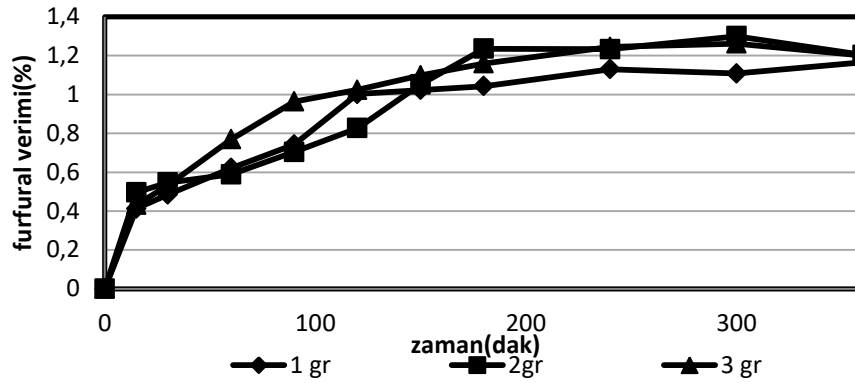
Şekil 5.63. %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde katalizör miktarının formik asit verimine etkisi.

Şekil 5.64'te, %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde katalizör miktarının levulinik asit verimine etkisi verilmiştir. 3g katalizör kullanımı ile levulinik asit verimi diğerlerinden fazladır. Son 1 saatte 2g katalizör kullanımı ile aynı olmuştur. En düşük levulinik asit verimi 1g katalizör kullanımına aittir.



Şekil 5.64. %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde katalizör miktarının levulinik asit verimine etkisi.

Şekil 5.65'te, %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde katalizör miktarının furfural verimine etkisi verilmiştir. En yüksek furfural verimine 300. dakikada 2g katalizör ile ulaşılmıştır. Bu dakikadan sonra verimlerde düşüş olmuştur. 150. dakikaya kadar ise en yüksek verim 3g katalizör ile elde edilmiştir.



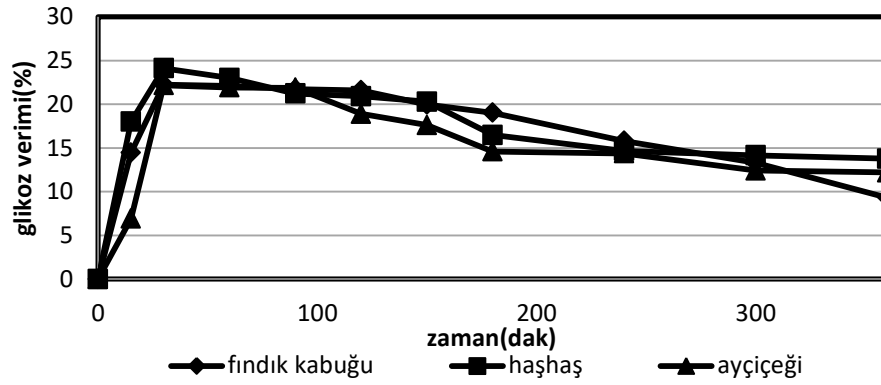
Şekil 5.65. %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde katalizör miktarının furfural verimine etkisi.

Literatüre göre, 10mg artışlarla 10mg ve 60mg arası glikoz konsantrasyonlarında katalitik işlem dönüşüm ve verimleri incelenmiştir. Buna göre yüksek glikoz konsantrasyonlarında dönüşümün düştüğü görülmüştür. Aynı şekilde 40mg glikoz miktarına kadar 5-HMF verimi ve seçiciliği stabil olarak ilerlemiştir ve daha üstündeki glikoz miktarlarında ise 5-HMF veriminin düştüğü görülmüştür. Bu şekilde düşmesinin nedeni ise humin veya polimer oluşmalarından kaynaklı olabileceği belirtilmiştir (Zhang, vd., 2017).

5.9.3. Biyokütle dönüşümüne etkisinin incelenmesi

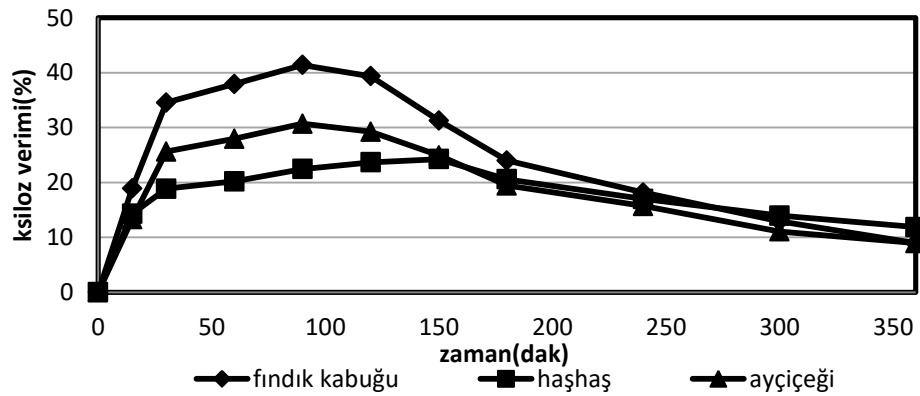
Bu kısımda fındık kabuğu, haşhaş ve ayçiçeği sapı gibi biyokütlelerin katalitik dönüşüm işlemleri sonucunda elde edilen verimler karşılaştırılmıştır. Glikoz verimlerinin iyi olmasından dolayı %1Ni-%5Cu/MMT katalizörünün seçilmiştir.

Şekil 5.66'da, %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde farklı hammadde kullanımı ile elde edilen glikoz verimleri verilmiştir. Fındık kabuğu, haşhaş ve ayçiçeği içerisinde bulunan selüloz önce glikoza, glikozdan sonra da HMF'ye dönüşmektedir (Hara, vd., 2015). Buna bağlı olarak, bir noktadan sonra glikoz verimleri düşmeye başlamıştır. 30. dakikadan sonra bütün verimlerin düştüğü gözlemlendi. Bu dakikada en yüksek glikoz verimi haşhaşa aittir. Çizelge 5.1'de belirtilen selüloz miktarları karşılaştırıldığında en yüksek miktar %24,36 ile haşhaşa aittir. Selüloz glikoza hidrolize olmaktadır. Bu nedenle haşhaşın glikoz verimi yüksek çıkmıştır.



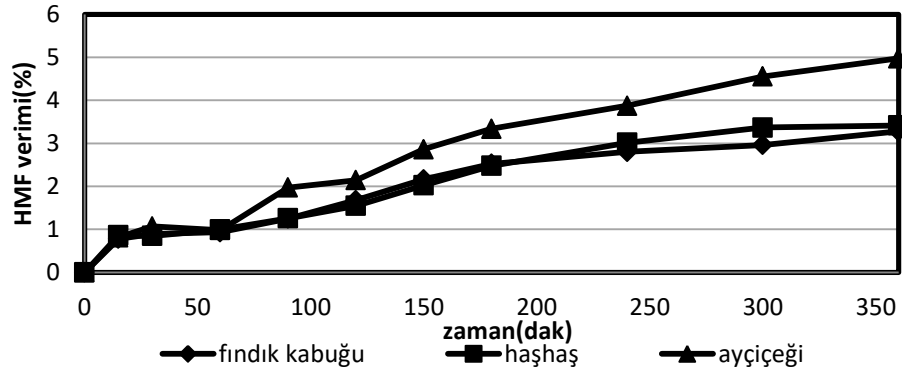
Şekil 5.66. %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde farklı hammadde kullanımı ile elde edilen glikoz verimleri.

Şekil 5.67’de, %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde farklı hammadde kullanımı ile elde edilen ksiloz verimleri verilmiştir. Hammadde içeriğinde bulunan hemiselüloz önce ksiloz ve arabinoza dönüşmektedir. Sonra ise ksiloz da furfural ve diğer bazı değerli kimyasallara dönüşebilmektedir (Dhepe, vd., 2010). Fındık kabuğu, ayçiçek sapı ve haşhaş dönüşümünde ksiloz verimi önce artmış sonrasında azalmaya başlamıştır. Bu da ksilozun farklı kimyasallar dönüştüğünü göstermektedir. En yüksek ksiloz verimine %41,40 ile fındık kabuğundan elde edilmiştir. Çizelge 5.1’de, en yüksek hemiselüloz miktarına %32,44 ile ayçiçeği sahiptir. En düşük hemiselüloz miktarına fındık kabuğu sahiptir ve en yüksek ksiloz verimene sahip olmasının nedeni kül içeriğinin diğerlerinden çok düşük olmasına bağlı olabilir.



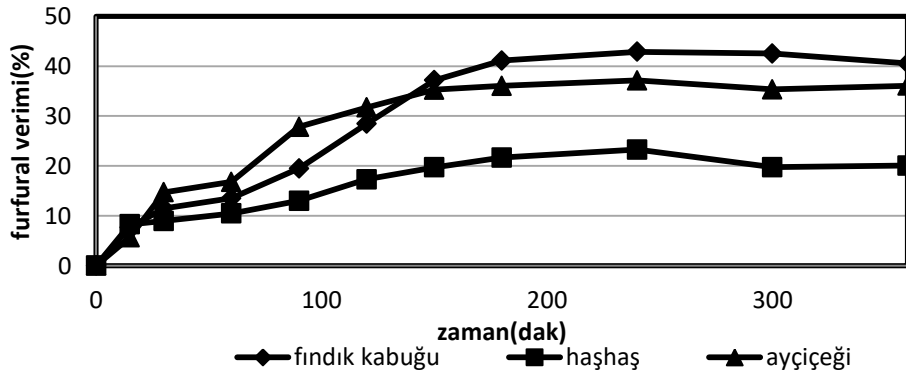
Şekil 5.67. %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde farklı hammadde kullanımı ile elde edilen ksiloz verimleri.

Şekil 5.68’de, %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde farklı hammadde kullanımı ile elde edilen HMF verimleri verilmiştir. Selülozun glikoza dönüşümünden sonra HMF verimleri elde edilmektedir. En yüksek HMF verimlerine ayçiçeği ile ulaşılmıştır. Ayçiçeğinin HMF’ye seçici olduğu söylenebilir.



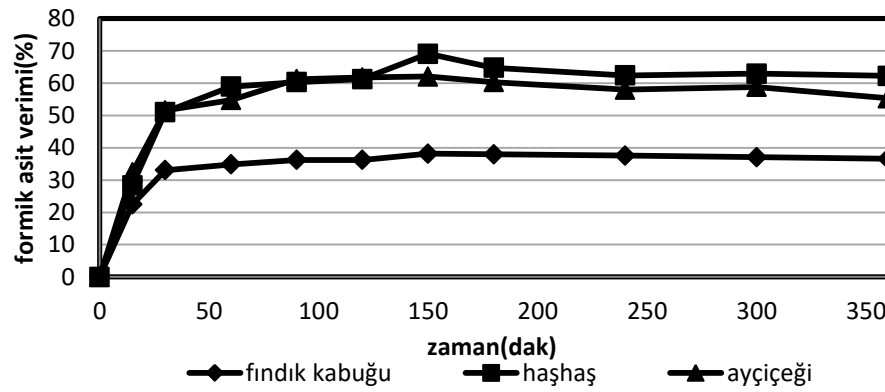
Şekil 5.68. %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde farklı hammadde kullanımı ile elde edilen HMF verimleri.

Şekil 5.69’da, %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde farklı hammadde kullanımı ile elde edilen furfural verimleri verilmiştir. Hemiselüloz içeriği önce ksiloza, ksilozdan furfurale dönüşmektedir. Bu dönüşme sonucunda en yüksek furfural verimine fıındık kabuğu ile ulaşılmıştır. Bunun nedeni en yüksek ksiloz verimine fıındık kabuğu ile ulaşılmıştırdan dolayıdır. 240. dakikadan sonra furfural verimleri düşmeye başlamıştır. Bu verimlerde düşüş olmasının nedeni, furfuralın furfuril alkol ve formik asite dönüşmesi ile açıklanabilir (Weingarten, vd., 2012).



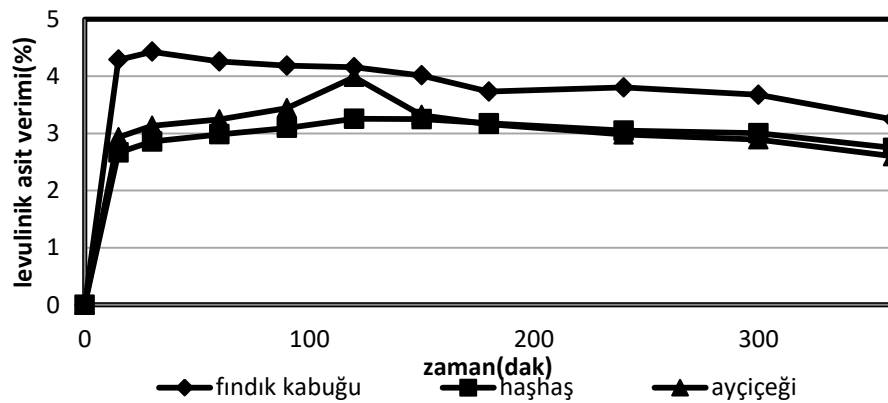
Şekil 5.69. %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde farklı hammadde kullanımı ile elde edilen furfural verimleri.

Şekil 5.70'te, %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde farklı hammadde kullanımı ile elde edilen formik asit verimleri verilmiştir. Formik asit, furfural ve HMF'nin dönüşmesi ile elde edilmektedir. Burada en yüksek formik asit verimine %69,10 ile haşhaş hammaddesi varlığında ulaşılmıştır. Bu durumda HMF'den formik asite olan dönüşümün, furfuraldan formik asite olan dönüşümünden daha fazla olduğu söylenebilir. En düşük formik asit verimleri de fındık kabuğu ile elde edilmiştir.



Şekil 5.70. %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde farklı hammadde kullanımı ile elde edilen formik asit verimleri.

Şekil 5.71'de, %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde farklı hammadde kullanımı ile elde edilen levulinik asit verimleri verilmiştir. En yüksek levulinik asit verimine fındık kabuğu ile ulaşılmıştır. En düşük verimler ise haşhaş ile elde edilmiştir. En yüksek verim %4,28 olarak bulunmuştur. Fındık kabuğu diğerlerine göre levulinik asite seçicidir.



Şekil 5.71. %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde farklı hammadde kullanımı ile elde edilen levulinik asit verimleri.

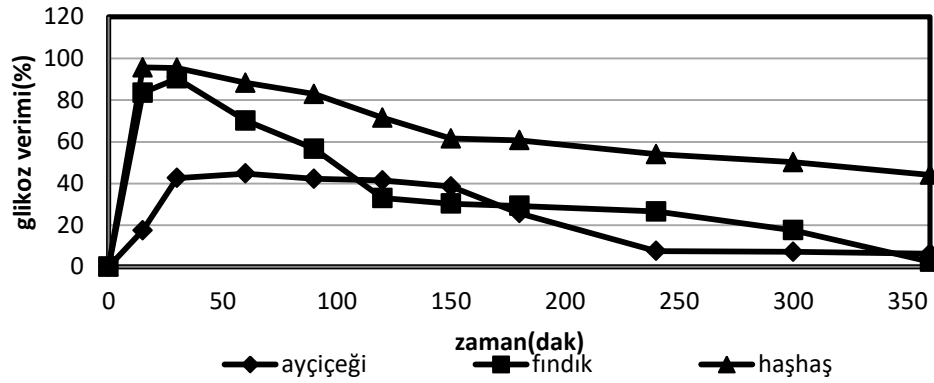
Literatüre göre, hidrojenoliz reaksiyonunun etkinliğini artırmak için Cu/ZnO katalizörüne Ni eklenmiştir. Bu sayede aktivitesi artmıştır. Çalışmada 2:3 oranı kullanılmış ve verimin arttığı görülmüştür. Aynı zamanda katalizör, mısır sapları ve koçanları için kullanılmış ve hemiselüloz varlığına bağlı olarak %48,5 ve %55,5 seçicilikler elde edilmiştir (Wang, vd., 2012).

Başka bir çalışmada, mezogözenekli silika mikroküre (MSM) seçilerek birlikte emdirme yöntemi ile %15W-%5Ni/MSM katalizörü sentezlenmiş ve selüloz ve mısır saplarının dönüşüm yetenekleri incelenmiştir. Mısır saplarından %82,40 verimi elde edilmiştir. W-Ni/MSM katalitik performansı, Ni ve W metalinin aktif bölgeleri ile MSM'nin kütle transferi ve metal yüklemesi için uygun yapısının arasındaki sinerjistik etkisinden kaynaklanmaktadır. Fizikokimyasal karakterizasyonlara göre, metal bileşen MSM yüzeyi üzerinden iyi bir şekilde dağılmıştır (Li, vd., 2018).

5.9.4. Biyokütleden elde edilen hidroliz sıvısının dönüşümüne etkisinin incelenmesi

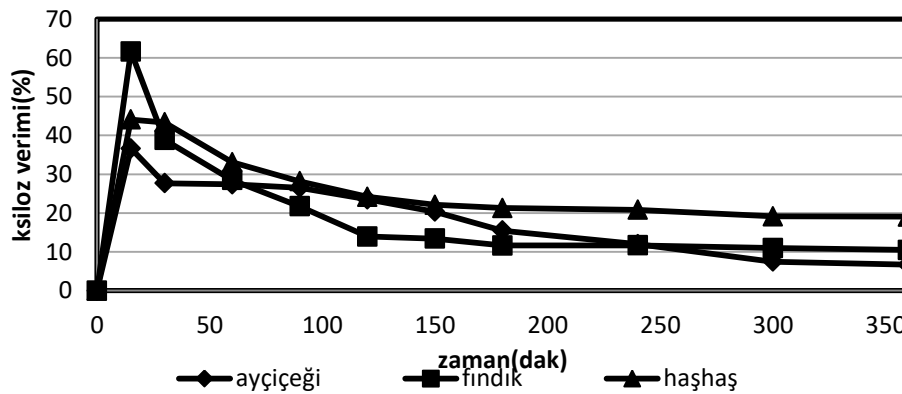
Bu kısımda fındık kabuğu, haşhaş ve ayçiçeği sapı gibi biyokütlelerden elde edilen hidroliz sıvısının katalitik dönüşüm işlemleri sonucundaki çeşitli verimler karşılaştırılmıştır.

Şekil 5.72'de, %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde farklı hammaddelerin hidroliz sıvıları kullanımı ile elde edilen glikoz verimleri verilmiştir. Burada biyokütle hidroliz sıvılarına ait olan verimlerin biyokütle verimlerine göre daha yüksek olması beklenmektedir. Biyokütle sıvılarının içerisinde bulunan selüloz önce glikoza, glikozdan sonra da HMF'ye dönüşmektedir (Hara, vd., 2015). Burada en yüksek glikoz verimi haşhaş hidroliz sıvısı (%95,75) ile elde edilmiştir. Biyokütle dönüşümünde de en yüksek verim haşhaş (%24,12) ile sağlanmıştı. Burada hidroliz sıvısının glikoz veriminin biyokütle glikoz verimine göre daha fazla olduğu görülmektedir. Belirli bir süre sonrasında da verimler düşmektedir. Bu da HMF'ye dönüşümün olduğunu gösterir.



Şekil 5.72. %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde farklı hammaddelerin hidroliz sıvıları kullanımı ile elde edilen glikoz verimleri.

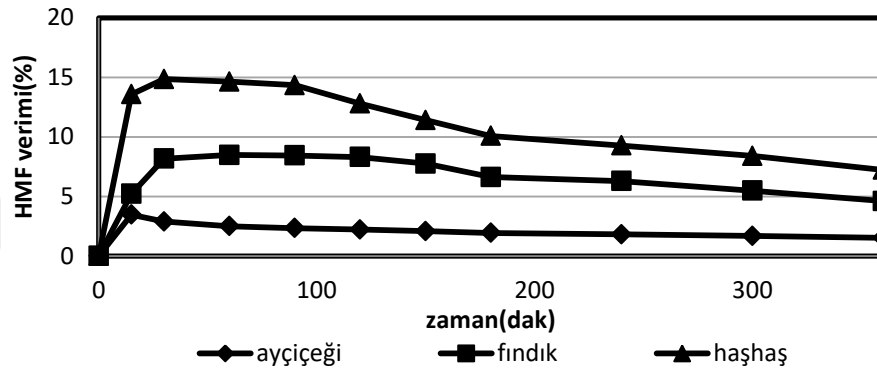
Şekil 5.73'te, %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde farklı hammaddelerin hidroliz sıvıları kullanımı ile elde edilen ksiloz verimleri verilmiştir. Karşılaştırma yapıldığında en yüksek ksiloz verimine fındık kabuğu hidroliz sıvısı (%61,52) ile ulaşılmıştır. Biyokütle dönüşümünde de en yüksek verime fındık kabuğu (%42,40) ile ulaşılmıştır. Burada hidroliz sıvısında artış olduğu görülmektedir. Aynı zamanda 15. dakikadan sonra verimlerde düşüş olduğu görülmektedir. Bu da ksilozun furfural ya da diğer bazı kimyasallara dönüştüğünü gösterir (Dhepe, vd., 2010).



Şekil 5.73. %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde farklı hammaddelerin hidroliz sıvıları kullanımı ile elde edilen ksiloz verimleri.

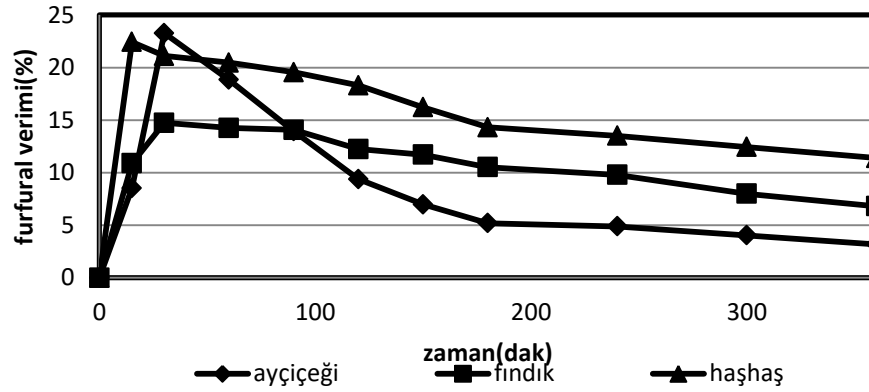
Şekil 5.74'te, %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde farklı hammaddelerin hidroliz sıvıları kullanımı ile elde edilen HMF verimleri verilmiştir. Karşılaştırma yapıldığında en yüksek verim haşhaş hidroliz sıvısı

(%14,84) ile elde edilmiştir. Biyokütle veriminde haşhaşın en yüksek HMF verimi %3,36'dır ve verimi 300. dakikadan sonra azalmaya başlamıştır. Haşhaştan elde edilen hidroliz sıvısında ise HMF verimi 30. dakikadan sonra azalmaya başlamıştır. Bu da hidroliz sıvısının dönüşümleri hızlandığını ve verimleri artırdığını gösterir. HMF diğer kimyasallara dönüşürken hidroliz sıvıları ile yapılan çalışmalarda verimlerinin daha yüksek olması beklenir. Çünkü 30. dakikadan sonra dönüşmeye başlamıştır. Biyokütle dönüşümlerinde HMF 300. dakikadan sonra azalmaya başladığı için verimlerinin yüksek olması beklenmez.



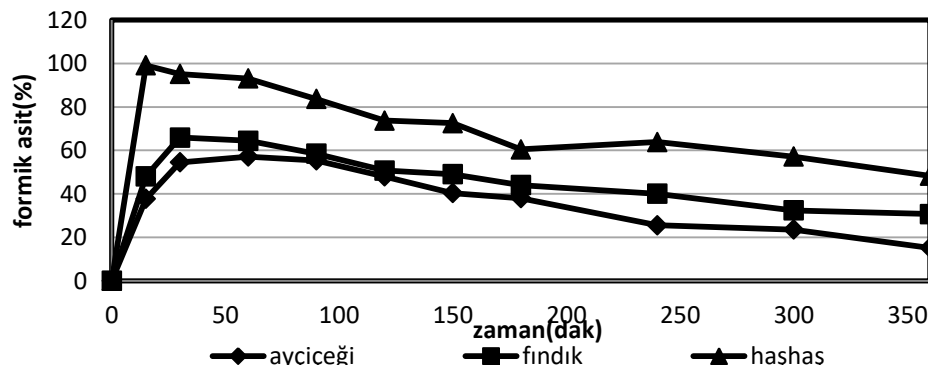
Şekil 5.74. %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde farklı hammaddelerin hidroliz sıvıları kullanımı ile elde edilen HMF verimleri.

Şekil 5.75'te, %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde farklı hammaddelerin hidroliz sıvıları kullanımı ile elde edilen furfural verimleri verilmiştir. Karşılaştırma yapıldığında en yüksek HMF verimi ayçiçeğinden elde edilen hidroliz sıvısı (%23,27) ile sağlanmıştır. Biyokütle dönüşümünde furfural verimleri 240. dakikadan sonra düşmeye başlarken burada 30. dakikadan sonra düşmeye başlamıştır. Bu dakikalardan sonra furfuralın furfuril alkol ve formik asite dönüştüğü bilinmektedir.



Şekil 5.75. %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde farklı hammaddelerin hidroliz sıvıları kullanımı ile elde edilen furfural verimleri.

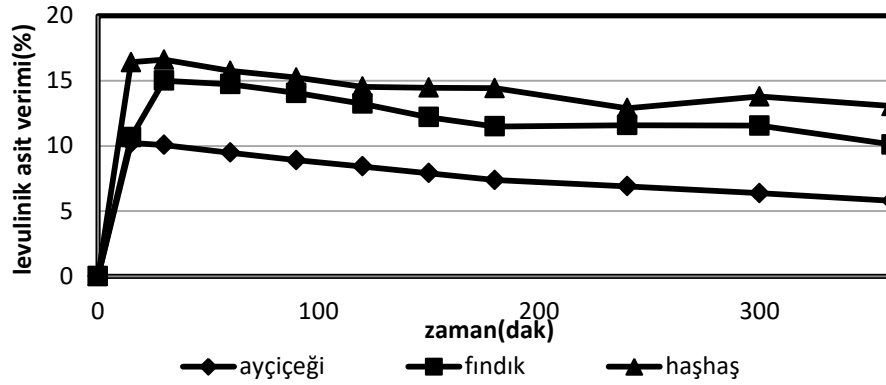
Şekil 5.76'da, %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde farklı hammaddelerin hidroliz sıvıları kullanımı ile elde edilen formik asit verimleri verilmiştir. Karşılaştırmalar yapıldığında en yüksek formik asit verimine haşhaş hidroliz sıvısı (%99,10) ile ulaşılmıştır. Biyokütleden dönüşümde de en yüksek verim haşhaş (%69,10) ile sağlanmıştır. Hidroliz sıvılarının formik asit verimlerini de artırdığı görülmektedir. HMF verimlerinde de haşhaş ve haşhaş hidroliz sıvısının verimleri yüksektir. Bu durumda HMF'den formik asite olan dönüşümün, furfuraldan formik asite olan dönüşümünden daha fazla olduğu söylenebilir. 30. dakikadan sonra verimler düşmeye başlamıştır. Bu dakikadan sonra formik asit farklı kimyasallara dönüşmeye başlamış olabilir.



Şekil 5.76. %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde farklı hammaddelerin hidroliz sıvıları kullanımı ile elde edilen formik asit verimleri.

Şekil 5.77'de, %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde farklı hammaddelerin hidroliz sıvıları kullanımı ile elde edilen levulinik asit

verimleri verilmiştir. En yüksek verim haşhaş hidroliz sıvısıyla (%16,61) elde edilmiştir. Bir süre sonrasında verimler düşmeye başlamıştır. Levulinik asit farklı kimyasallara dönüşmeye başlamış olabilir.



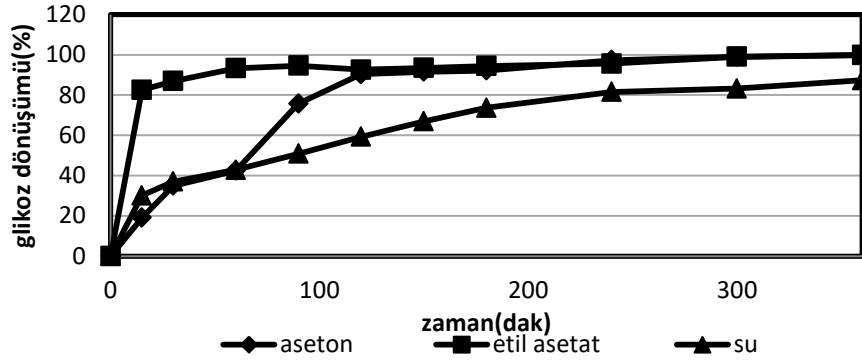
Şekil 5.77. %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde farklı hammaddelerin hidroliz sıvıları kullanımı ile elde edilen levulinik asit verimleri.

Yapılan bir çalışmaya göre, iki farklı mısır koçanı otoklav ve mikrodalga fırın sistemi ile aseton-etanol ile ekstrakte edilmiştir. Birkaç işlem sonrasında %54,14 furfural verimi elde edilmiştir. Bunun yanı sıra mikrodalga destekli hidrotermal işlemler ile hidroliz sıvısı elde edilmiştir. Bu sayede 10. Dakikada %57,80 furfural verimi elde edilmiştir (Li, Ren, vd., 2015).

5.9.5. Çözelti içerisinde dönüşümün etkilerinin incelenmesi

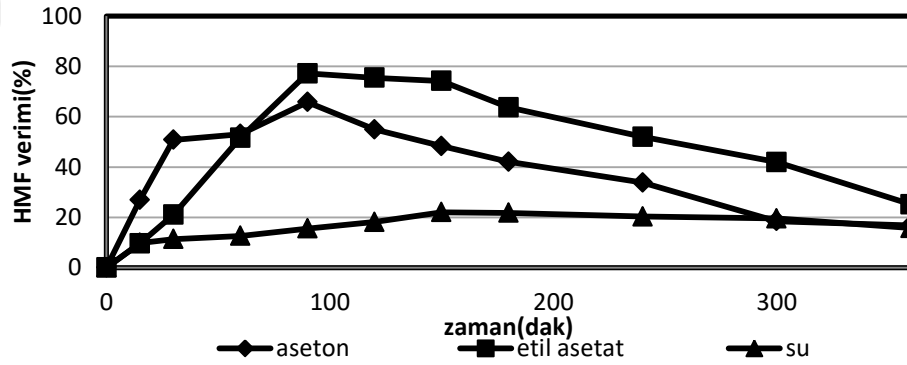
Bu kısımda, %1Ni-%5Cu/MMT katalizörünün aseton ve etil asetat ortamlarındaki katalitik dönüşüm işlemleri incelenmiş ve bunun sonucunda elde edilen çeşitli dönüşüm ve verimler karşılaştırılmıştır.

Şekil 5.78’de, %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde aseton ve etil asetat ortamlarında ile elde edilen glikoz dönüşümleri verilmiştir. Etil asetat varlığında glikoz hızlı bir şekilde dönüşmüş ve sonradan yavaşlamıştır. Katalitik işlemlerde etil asetat asetona göre daha hızlandırıcı etkiye sahip olmuştur denilebilir. 6 saat sonunda yaklaşık olarak glikozun tamamı dönüşmüştür. Aseton ile %99,88, etil asetat ile %99,86 glikoz dönüşümü sağlanmıştır.



Şekil 5.78. %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde aseton ve etil asetat ortamlarında ile elde edilen glikoz dönüşümleri.

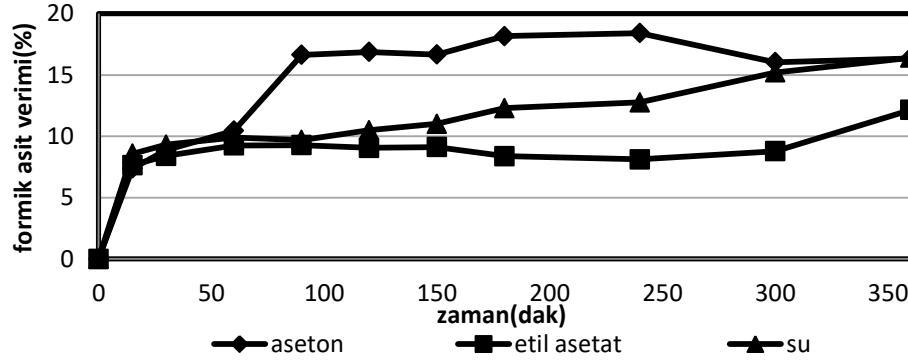
Şekil 5.79’da, %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde aseton ve etil asetat ortamlarında ile elde edilen HMF verimleri verilmiştir. Her iki çözelti ortamında da 90. dakikada en yüksek verime ulaşılmıştır. Bu dakikada etil asetat varlığında %77,22, aseton varlığında %65,83 HMF verimi elde edilmiştir. Bu durumda etil asetat hem glikoz dönüşümünde hem de HMF oluşumunda asetona göre daha etkindir. Etil asetat verimi çok daha fazla artırmaktadır.



Şekil 5.79. %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde aseton ve etil asetat ortamlarında ile elde edilen HMF verimleri.

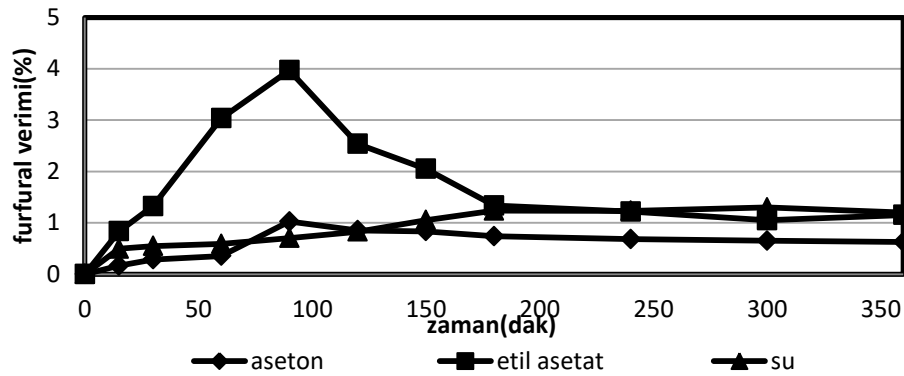
Şekil 5.80’de, %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde aseton ve etil asetat ortamlarında ile elde edilen formik asit verimleri verilmiştir. Formik asit verimleri en çok aseton ortamında fazladır. Etil asetat verimleri düşüktür. Bu durumda 60. dakikada aseton ortamındaki HMF formik aside hızlı bir şekilde dönüşmeye başlamıştır. Etil asetat ortamında HMF yavaş yavaş dönüşmektedir ve en yüksek verime 6 saat sonunda ulaşılmıştır. Aseton ortamında en yüksek

formik asit verimi %18,41 olurken, etil asetat ortamında en yüksek formik asit verimi ise %12,15 olarak elde edilmiştir.



Şekil 5.80. %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde aseton ve etil asetat ortamlarında ile elde edilen formik asit verimleri.

Şekil 5.81’de, %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde aseton ve etil asetat ortamlarında ile elde edilen furfural verimleri verilmiştir. En yüksek furfural verimlerine etil asetat ile ulaşılmıştır. 90. dakikada her iki ortamda da en yüksek furfural verimine ulaşılmıştır. Bu dakikada etil asetat ortamında %3,97 furfural verimi ve aseton ortamında ise %1,02 furfural verimi elde edilmiştir.



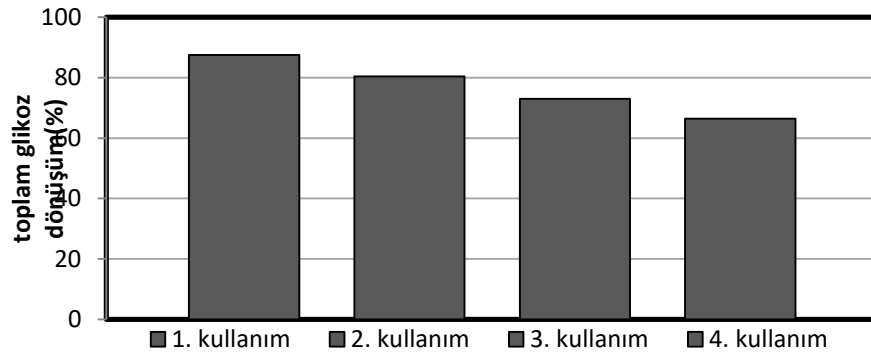
Şekil 5.81. %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde aseton ve etil asetat ortamlarında ile elde edilen furfural verimleri.

Literatüre göre, [BMIM]Cl ve katalitik reçine sistemlerine yardımcı çözücü olarak aseton, DMSO, metanol, etanol ve etil asetat eklenmiştir. 25°C’de, 6 saat sonra HMF verimleri yaklaşık olarak %90 dönüşümde %78 verim elde edilmiştir (Wang, 2014)

5.9.6. Katalizörün tekrar kullanımının incelenmesi

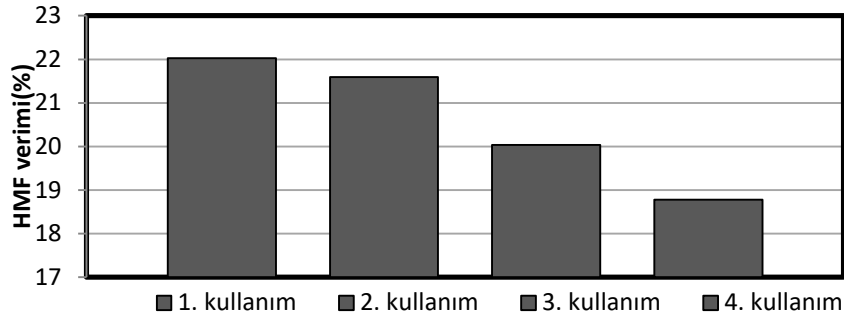
Bu bölümde %1Ni-%5Cu/MMT katalizörünün tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir. Katalizör yıkanarak tekrar tekrar kullanılmıştır. Aynı şartlarda katalitik dönüşüm işlemleri uygulanmış olup sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Şekil 5.82’de, %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde katalizörün tekrar kullanımının toplam glikoz dönüşümüne etkisi verilmiştir. İlk kullanımdan son kullanıma kadar glikoz dönüşümünde düşüş olduğu gözlemlenmiştir. İlk kullanımda %87,47, ikinci kullanımda %80,38, üçüncü kullanımda %72,97 ve son kullanımda %66,46 glikoz dönüşümüne ulaşılmıştır.



Şekil 5.82. %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde katalizörün tekrar kullanımının toplam glikoz dönüşümüne etkisi.

Şekil 5.83’te, %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde katalizörün tekrar kullanımının HMF verimine etkisi verilmiştir. İlk kullanımdan son kullanıma kadar HMF veriminde düşüş olduğu gözlemlenmiştir. İlk kullanımda %22,02, ikinci kullanımda %21,59, üçüncü kullanımda %20,03 ve son kullanımda %18,77 HMF verimleri elde edilmiştir.



Şekil 5.83. %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde katalizörün tekrar kullanımının HMF verimine etkisi.

Glikoz dönüşüm ve HMF verimli düzenli bir şekilde azalmıştır. Bu birçok nedene bağlı olarak gerçekleşmiş olabilir. Bunlardan en bilineni gözeneklerin kapanması olabilmektedir. Buna rağmen düzgün bir azalma elde edilmiş ve buna bağlı olarak mükemmel aktiviteye sahip olduğunu göstermektedir.

Yapılan bir çalışmaya göre, [Sn-Al]-Beta katalizörünün tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir. Tekrarlanan 3 reaksiyon sonucunda aktivite %32'den %28'e düşmüştür. Bu sonuçlar [Sn-Al]-Beta katalizörünün glikozun HMF'ye dönüşümünde mükemmel aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir (Li, vd., 2015).

6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında, glikoz ve ksilozun değerli kimyasallara dönüşümünde çeşitli bimetalik katalizörler sentezlenmiştir. Öncelikle tek metaller sentezlenerek dönüşüm ve verimlerinin karşılaştırılması yapılmıştır. Bu verilere göre de bimetalik katalizör kombinleri belirlenmiştir. Her katalizörün BET, XRD ve TCD karakterizasyonları yapılmış ve sonuçları karşılaştırılmıştır.

İlk olarak, MMT destekli %5 oranında Al, Cu, Fe, Ni, Zn ve Cr metal katalizörleri sentezlenmiştir. Bu katalizörler arasında en yüksek glikoz dönüşümü Cr/MMT (%93,86) katalizörü ile elde edilmiştir. Aynı şekilde en yüksek 5-HMF verimi %23,51, en yüksek formik asit verimi %18,67, en yüksek levulinik asit verimi %8,77 Cr/MMT katalizörü ile elde edilmiştir. En yüksek ksiloz dönüşümü %98,99, en yüksek furfural verimi Cr/MMT katalizörü ile elde edilmiştir. Tek metallerin zayıf asitlikleri karşılaştırıldığında en yüksek değer 0,019'dur ve Cr/MMT katalizörüne aittir. Buna bağlı olarak Cr/MMT verimleri yüksek çıkmıştır. En düşük verimlere ise Fe/MMT katalizörü ile ulaşılmıştır. Bu sonuçlara göre bimetalik çiftleri oluşturulmuştur.

Cr/MMT katalizörü verilerinin diğer tek metal katalizörlere göre yüksek çıkmasından dolayı bu katalizör seçilmiş ve bimetalik katalizör sentezlemeleri yapılmıştır. Bu sayede verimlerin ikinci metal yardımıyla daha fazla artırılması amaçlanmıştır. MMT destekli %5 oranında Ni, Cu, Al, Fe ile birlikte yüklenen Cr-bimetalik katalizörleri sentezlenmiştir. Glikoz, ksiloz dönüşümleri ve HMF, furfural verimleri karşılaştırıldığında en yüksek dönüşüm ve verime Cr/MMT katalizörü ile ulaşılmıştır. Eklenen metal ilaveleri ile zayıf asitliğin düştüğü görülmüştür. Buna bağlı olarak Cr/MMT katalizörü aktif gelmiştir. Bimetalikler kendi aralarında karşılaştırıldığında ise Al-Cr/MMT katalizörü glikoz dönüşüm ve verimlerinde, Fe-Cr/MMT katalizörü ise ksiloz dönüşüm ve verimlerinde en yüksek verilere sahiptir.

Tek metal karşılaştırmalarında en düşük verilere sahip olan katalizör Fe/MMMT idi. Buna bağlı olarak, ikinci metal ilavesi ile verimlerinin yükseltilmesi amaçlanmıştır. MMT destekli %5 oranında Ni, Cu, Zn, Cr ile birlikte yüklenen Fe-bimetalik katalizörleri sentezlenmiştir. Bimetalik katalizörler ile Fe/MMT değerlerinin artması sağlanmıştır. İkinci metal ilaveleri ile yüzey alanı, gözenek çap ve hacimlerinde artış olmuştur. Bu sayede glikoz dönüşümü (%89,69), HMF (%22,18), formik asit, levulinik asit ve furfural verimlerinde en yüksek değerlere Cr-Fe/MMT katalizörü ile ulaşılmıştır.

Ksiloz dönüşümü (%97,59), furfural (%39,58) ve formik asit verimlerinde en yüksek değerlere de Cu-Fe/MMT katalizörü ile ulaşılmıştır. Burada her iki metalin de farklı reaksiyonlarda etkin olduğu söylenebilir.

Tek metal karşılaştırmalarında Ni/MMT, Cu/MMT ve Zn/MMT katalizörleri orta değerlere sahiptir. Orta değerlere sahip olan katalizörler bimetalik olarak sentezlendiğinde verimleri artırdığı bilinmektedir. Ni-Cu/ZnO katalizörü ile yapılan çalışmada biyokütle üzerinde mükemmel aktivite sağladığı görülmüştür (Wang vd., 2012). Bu yüzden farklı oranlarda Ni-Cu/MMT katalizörleri sentezlenmiştir. Aynı şekilde Fe-bimetalik katalizörlerinin karşılaştırmalarında da Fe-Zn/MMT katalizörü orta değerlerde gelmesinden dolayı farklı oranlarda Fe-Zn/MMT katalizörleri sentezlenmiş ve hepsinin verimleri karşılaştırılmıştır. Glikoz dönüşümü, HMF (150. dakikada %22,03), formik asit, levulinik asit ve furfural verimlerinde en yüksek değerlere %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü ile ulaşılmıştır. Ksiloz dönüşümü, furfural verimi (%38,74) ve formik asit veriminde en yüksek değerlere de %5Ni-%1Cu/MMT katalizörü ile ulaşılmıştır. Aynı şekilde Ni-Cu bimetalik katalizörlerinin yüzey alanları, gözenek çap ve hacimleri de Fe-Zn bimetalik katalizörlerine göre daha yüksektir.

Ksiloz dönüşüm ve verimlerinde yüksek değerlere sahip olan %5Ni-%1Cu/MMT katalizörü ile parametre değişiklikleri yapılmıştır. 160, 180 ve 200°C sıcaklıklardaki verimler karşılaştırılmıştır. Sıcaklığın artması ile deney süresi kısalmaktadır. En yüksek furfural verimine 180°C sıcaklık ile ulaşılmıştır. Katalizör miktarları 1g, 2g ve 3g ayarlanarak verimler karşılaştırılmıştır. 2g katalizör ile en yüksek furfural ve formik asit verimleri elde edilmiştir. Katalizörün tekrar kullanılabilirliği karşılaştırılmıştır. İlk deneyde %38,74 çıkan furfural verimi 4. deneyde %35,05 verimine düşmüştür. Burada katalizörün gözeneklerinin kapanmaya başladığı söylenebilir.

Glikoz dönüşüm ve verimlerinde yüksek değerlere sahip olan %1Ni-%5Cu/MMT katalizörü ile parametre değişiklikleri yapılmıştır. 160, 180 ve 200°C sıcaklıklardaki verimler karşılaştırılmıştır. Sıcaklığın artması ile deney süresi kısalmaktadır. En yüksek HMF verimine 200°C ile ulaşılmıştır. Sıcaklığın artması ile reaksiyonun hızlandığı görülmüştür. Katalizör miktarları 1g, 2g ve 3g olarak karşılaştırma yapıldığında en yüksek HMF ve furfural verimleri 2g ile elde edilirken en yüksek formik ve levulinik asit verimleri 3g ile elde edilmiştir. Bu katalizör ile

biyokütle dönüşümleri karşılaştırıldığında en yüksek verimler; glikozda haşhaş ile %24,12; ksilozda fındık ile %41,40; HMF’de fındık ile %4,97; furfuralda fındık ile %42,89; formik asitte haşhaş ile %69,10; levulinik asitte fındık ile %4,42 verimlere ulaşılmıştır. Bu katalizör ile biyokütleden elde edilen hidroliz sıvılarının dönüşümleri karşılaştırıldığında en yüksek verimler; glikozda haşhaş ile %95,75; ksilozda fındık ile %61,62; HMF’de haşhaş ile %14,84; furfuralda ayçiçeği ile %23,27; formik asitte haşhaş ile %99,10; levulinik asitte haşhaş ile %16,61 verimlere ulaşılmıştır. Aynı katalizör ile ortamda aseton ve etil asetat varlığında deneyler yapılmış ve verimler karşılaştırılmıştır. En yüksek HMF verimi (%77,22) ve furfural verimine etil asetat varlığında ulaşılmıştır. En yüksek formik asit ve levulinik asit verimine aseton ile ulaşılmıştır. Katalizörün tekrar kullanılabilirliği karşılaştırılmıştır. İlk deneyde %22,02 çıkan HMF verimi 4. deneyde %18,77 verimine düşmüştür. Her iki katalizör için de büyük derece düşüş olduğu gözlemlenmemiştir ve katalizör stabilitesini korumuştur.

Çalışmanın devamında,

- Sentezlenen bimetalik katalizörlere 3. metal eklenerek trimetalik katalizörler ile çalışmalar yapılabilir.
- Sentezleme sırasında kalsinasyon sıcaklıkları değiştirilebilir.
- Farklı bimetalik katalizör sentezleme yöntemleri karşılaştırılabilir.
- HMF ve furfuralın değerli kimyasallara dönüştürülmesinde bimetalikler sentezlenebilir.
- Reaksiyon ortamlarında farklı çözücüler ve iyonik sıvılar eklenebilir.

KAYNAKLAR

- Alonso, D. M., Wettstein, S. G., & Dumesic, J. A., 'Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals' *Chemical Society Reviews*, 41(24): 8075-8098 (2012).
- Al-Naji, M., Yepez, A., Balu, A. M., Romero, A. A., Chen, Z., Wilde, N., ... & Luqueb, R., 'Insights into the selective hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone using supported mono-and bimetallic catalysts', *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 417: 145-152 (2016).
- Bahranowski, K., Kielski, A., Serwicka, E. M., Wisła-Walsh, E., & Wodnicka, K. 'Influence of doping with copper on the texture of pillared montmorillonite catalysts', *Microporous and mesoporous materials*, 41(1-3): 201-215 (2000).
- Bhatia, L., Johri, S., & Ahmad, R., 'An economic and ecological perspective of ethanol production from renewable agro waste: a review', *Amb Express*, 2(1): 65 (2012).
- Bozell, J. J., & Petersen, G. R., 'Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy's "Top 10" revisited', *Green Chemistry*, 12(4): 539-554 (2010).
- Chen, B., Li, F., Huang, Z., & Yuan, G., 'Carbon-coated Cu-Co bimetallic nanoparticles as selective and recyclable catalysts for production of biofuel 2, 5-dimethylfuran', *Applied Catalysis B: Environmental*, 200: 192-199 (2017).
- Debecker, D. P., & Mutin, P. H., 'Non-hydrolytic sol-gel routes to heterogeneous catalysts', *Chemical Society Reviews*, 41(9): 3624-3650 (2012).
- Deng, W., Zhang, Q., & Wang, Y., 'Catalytic transformations of cellulose and its derived carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural, levulinic acid, and lactic acid', *Science China Chemistry*, 58(1): 29-46 (2015).
- Dhepe, P. L., & Sahu, R., 'A solid-acid-based process for the conversion of hemicellulose', *Green Chemistry*, 12(12): 2153-2156 (2010).
- Fang, Z., Liu, B., Luo, J., Ren, Y., & Zhang, Z., 'Efficient conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by the chromium-exchanged montmorillonite K-10 clay', *Biomass and Bioenergy*, 60: 171-177 (2014).

KAYNAKLAR(Devam ediyor)

- Fu, Z., Wang, Z., Lin, W., Song, W., & Li, S., 'High efficient conversion of furfural to 2-methylfuran over Ni-Cu/Al₂O₃ catalyst with formic acid as a hydrogen donor', *Applied Catalysis A: General*, 547: 248-255 (2017).
- Goswami D. Y., Kreith F., *Handbook of energy efficiency and renewable energy*. Crc Press (2007).
- Gupta, P., & Paul, S., 'Solid acids: Green alternatives for acid catalysis', *Catalysis Today*, 236: 153-170 (2014).
- Hanif, M. A., Nisar, S., & Rashid, U., 'Supported solid and heteropoly acid catalysts for production of biodiesel', *Catalysis Reviews*, 59(2): 165-188 (2017).
- Hara, M., Nakajima, K., & Kamata, K., 'Recent progress in the development of solid catalysts for biomass conversion into high value-added chemicals', *Science and technology of advanced materials*, 16(3): 034903 (2015).
- Hendriks, A. T. W. M., & Zeeman, G., 'Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass', *Bioresource technology*, 100(1): 10-18 (2009).
- Jacobsen, H., 'Heterogeneous chemistry: Catalysts for hydrogen production from biomass' *Angewandte Chemie International Edition*, 43(15): 1912-1914 (2004).
- Käldström, M., Kumar, N., & Murzin, D. Y., 'Valorization of cellulose over metal supported mesoporous materials', *Catalysis Today*, 167(1): 91-95 (2011)
- Kulkarni Vishakha, S., Butte Kishor, D., & Rathod Sudha, S., 'Natural polymers—A comprehensive review', *International journal of research in pharmaceutical and biomedical sciences*, 3(4): 1579-1613 (2012).
- Lee, J., Kim, Y. T., & Huber, G. W., 'Aqueous-phase hydrogenation and hydrodeoxygenation of biomass-derived oxygenates with bimetallic catalysts', *Green Chemistry*, 16(2): 708-718 (2014).
- Liu, X., Wang, D., & Li, Y., 'Synthesis and catalytic properties of bimetallic nanomaterials with various architectures', *Nano Today*, 7(5): 448-466, (2012).
- Li, H., Ren, J., Zhong, L., Sun, R., & Liang, L., 'Production of furfural from xylose, water-insoluble hemicelluloses and water-soluble fraction of corncob via a tin-loaded montmorillonite solid acid catalyst', *Bioresource technology*, 176: 242-248 (2015).

KAYNAKLAR(Devam ediyor)

- Li, L., Ding, J., Jiang, J. G., Zhu, Z., & Wu, P., 'One-pot synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from glucose using bifunctional [Sn, Al]-Beta catalysts', *Chinese Journal of Catalysis*, 36(6): 820-828 (2015).
- Li, M. Q., Ma, Y. L., Ma, X. X., Sun, Y. G., & Song, Z., 'Insight into the efficient catalytic conversion of biomass to EG and 1, 2-PG over W-Ni bimetallic catalyst', *RSC Advances*, 8(20): 10907-10913 (2018).
- Lourvanij, K., & Rorrer, G. L., 'Dehydration of glucose to organic acids in microporous pillared clay catalysts', *Applied Catalysis A: General*, 109(1): 147-165 (1994).
- Machado, G., Leon, S., Santos, F., Lourega, R., Dullius, J., Mollmann, M. E., & Eichler, P., 'Literature review on furfural production from lignocellulosic biomass', *Natural Resources*, 7(03): 115 (2016).
- McCabe, L.W., Smith, J.C. ve Harriot, P., *Unit Operations of Chemical Engineering*, McGraw Hill, New York (1993),
- Meille, V., 'Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces', *Applied Catalysis A: General*, 315: 1-17 (2006).
- Moreno-Recio, M., Santamaría-González, J., & Maireles-Torres, P., 'Brønsted and Lewis acid ZSM-5 zeolites for the catalytic dehydration of glucose into 5-hydroxymethylfurfural', *Chemical Engineering Journal*, 303: 22-30 (2016).
- Mukherjee, A., Dumont, M. J., & Raghavan, V., 'Sustainable production of hydroxymethylfurfural and levulinic acid: challenges and opportunities', *Biomass and Bioenergy*, 72: 143-183 (2015).
- Nagendrappa, G., 'Organic synthesis using clay and clay-supported catalysts', *Applied Clay Science*, 53(2): 106-138 (2011).
- Ohta, K., Kawamoto, M., Mizuno, T., & Lowy, D. A., 'Electrochemical reduction of carbon dioxide in methanol at ambient temperature and pressure', *Journal of applied electrochemistry*, 28(7): 717-724 (1998).
- Patil, S. K., Heltzel, J., & Lund, C. R., 'Comparison of structural features of humins formed catalytically from glucose, fructose, and 5-hydroxymethylfurfuraldehyde', *Energy & Fuels*, 26(8): 5281-5293 (2012).

KAYNAKLAR(Devam ediyor)

- Peleteiro, S., Rivas, S., Alonso, J. L., Santos, V., & Parajó, J. C., 'Furfural production using ionic liquids: A review', *Bioresource technology*, 202: 181-191 (2016).
- Perlack, R. D., Wright, L. L., Turhollow, A. F., Graham, R. L., Stokes, B. J., & Erbach, D. C., 'Biomass as feedstock for a bioenergy and bioproducts industry: the technical feasibility of a billion-ton annual supply', *Oak Ridge National Lab TN*. (2005).
- Rackemann, D. W., & Doherty, W. O., 'The conversion of lignocellulosics to levulinic acid', *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 5(2): 198-214 (2011).
- Rackemann, D. W., & Doherty, W. O., 'A review on the production of levulinic acid and furanics from sugars', *In 34th Australian Society of Sugar Cane Technologists Conference* 34: 110 (2012).
- Robinson, A. M., Hensley, J. E., & Medlin, J. W. 'Bifunctional catalysts for upgrading of biomass-derived oxygenates: a review', *ACS Catalysis*, 6(8): 5026-5043 (2016).
- Romero, A., Nieto-Márquez, A., & Alonso, E. 'Bimetallic Ru: Ni/MCM-48 catalysts for the effective hydrogenation of d-glucose into sorbitol', *Applied Catalysis A: General*, 529: 49-59 (2017).
- Saha BC 'Hemicellulose bioconversion' *J Ind Microbiol Biotechnol* 2003(30):279–2791 (2003).
- Sahu, R., 'Solid acid and supported metal catalyst for biomass conversion into value added chemicals' (*Doctoral dissertation, CSIR-National Chemical Laboratory, Pune, India*) (2011).
- Sani, Y. M., Daud, W. M. A. W., & Aziz, A. A., 'Activity of solid acid catalysts for biodiesel production: a critical review', *Applied Catalysis A: General*, 470: 140-161 (2014).
- S. Quo, 'Biorefineries Industrial Process and Products', *Wiley-VCH*, Weinheim 2005.
- Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata C., Sluiter, J. ve Templeton, D., "Determination of Ash in Biomass", *Technical Report NREL/TP-510-42622* January (2008a).

KAYNAKLAR(Devam ediyor)

- Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata C., Sluiter, J. ve Templeton, D.,
“Determination of Extractives in Biomass,” *Technical Report NREL/TP-510-42619* January (2008c).
- Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Templeton, D. ve Crocker, D.,
“Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass,” *Technical Report NREL/TP-510-42618* Revised April (2008b).
- Simonetti, D. A., & Dumesic, J. A., ‘Catalytic Strategies for Changing the Energy Content and Achieving C-C Coupling in Biomass-Derived Oxygenated Hydrocarbons’, *ChemSusChem*, 1(8-9): 725-733 (2008).
- Sitthisa, S., Pham, T., Prasomsri, T., Sooknoi, T., Mallinson, R. G., & Resasco, D. E.,
‘Conversion of furfural and 2-methylpentanal on Pd/SiO₂ and Pd–Cu/SiO₂ catalysts’, *Journal of catalysis*, 280(1): 17-27 (2011).
- Takagaki, A., Tagusagawa, C., & Domen, K., ‘Glucose production from saccharides using layered transition metal oxide and exfoliated nanosheets as a water-tolerant solid acid catalyst’, *Chemical Communications*, (42): 5363-5365 (2008).
- Taarning, E., Osmundsen, C. M., Yang, X., Voss, B., Andersen, S. I., & Christensen, C. H., ‘Zeolite-catalyzed biomass conversion to fuels and chemicals’, *Energy & Environmental Science*, 4(3): 793-804 (2011).
- Tcherbi-Narteh, A., Hosur, M. V., Triggs, E., & Jelaani, S., ‘Effects of surface treatments of montmorillonite nanoclay on cure behavior of diglycidyl ether of bisphenol a epoxy resin’, *Journal of Nanoscience*, 2013.
- Thakur, V. K., Thakur, M. K., & Gupta, R. K., ‘Raw natural fiber-based polymer composites’, *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 19(3): 256-271 (2014).
- Wang, T., ‘Catalytic conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural as a potential biorenewable platform chemical’ (2014).
- Wang, X., Wu, F., Yao, S., Jiang, Y., Guan, J., & Mu, X., ‘Ni–Cu/ZnO-catalyzed hydrogenolysis of cellulose for the production of 1, 2-alkanediols in hot compressed water’, *Chemistry Letters*, 41(5): 476-478 (2012).

KAYNAKLAR(Devam ediyor)

- Weingarten, R., Conner, W. C., & Huber, G. W., 'Production of levulinic acid from cellulose by hydrothermal decomposition combined with aqueous phase dehydration with a solid acid catalyst', *Energy & Environmental Science*, 5(6): 7559-7574 (2012).
- Wettstein, S. G., Alonso, D. M., Gürbüz, E. I., & Dumesic, J. A., 'A roadmap for conversion of lignocellulosic biomass to chemicals and fuels', *Current Opinion in Chemical Engineering*, 1(3): 218-224 (2012).
- Yadav, J. S., Reddy, B. S., Sunitha, V., Reddy, K. S., & Ramakrishna, K. V. S. 'Montmorillonite KSF-catalyzed one-pot synthesis of hexahydro-1H-pyrrolo [3, 2-c] quinoline derivatives' *Tetrahedron letters*, 45(42): 7947-7950 (2004).
- Yan, K., Wu, X., An, X., & Xie, X., 'Facile synthesis of reusable CoAl-hydrotalcite catalyst for dehydration of biomass-derived fructose into platform chemical 5-hydroxymethylfurfural', *Chemical Engineering Communications*, 201(4): 456-465 (2014).
- Yang, P., Xia, Q., Liu, X., & Wang, Y., 'High-yield production of 2, 5-dimethylfuran from 5-hydroxymethylfurfural over carbon supported Ni-Co bimetallic catalyst', *Journal of energy chemistry*, 25(6): 1015-1020 (2016).
- Yang, Z., Liu, Y., Li, Y., Zeng, L., Liu, Z., Liu, X., & Liu, C., 'Effect of preparation method on the bimetallic NiCu/SAPO-11 catalysts for the hydroisomerization of n-octane', *Journal of Energy Chemistry* (2017).
- Yamaguchi, D., Kitano, M., Suganuma, S., Nakajima, K., Kato, H., & Hara, M., 'Hydrolysis of cellulose by a solid acid catalyst under optimal reaction conditions', *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(8): 3181-3188 (2009).
- Yu, F., Thomas, J., Smet, M., Dehaen, W., & Sels, B. F., 'Molecular design of sulfonated hyperbranched poly (arylene oxindole) s for efficient cellulose conversion to levulinic acid', *Green Chemistry*, 18(6): 1694-1705 (2016).
- Yu, W., & Chen, J. G., 'Reaction pathways of model compounds of biomass-derived oxygenates on Fe/Ni bimetallic surfaces', *Surface Science*, 640: 159-164 (2015).

KAYNAKLAR(Devam ediyor)

- Yu, W., Xiong, K., Ji, N., Porosoff, M. D., & Chen, J. G., 'Theoretical and experimental studies of the adsorption geometry and reaction pathways of furfural over FeNi bimetallic model surfaces and supported catalysts', *Journal of Catalysis*, 317: 253-262 (2014).
- Zhang, L., Xi, G., Chen, Z., Qi, Z., & Wang, X., 'Enhanced formation of 5-HMF from glucose using a highly selective and stable SAPO-34 catalyst', *Chemical Engineering Journal*, 307: 877-883 (2017).
- Zheng, X., Gu, X., Ren, Y., Zhi, Z., & Lu, X., 'Production of 5-hydroxymethyl furfural and levulinic acid from lignocellulose in aqueous solution and different solvents', *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 10(6): 917-931 (2016).
- Zhou, Q. L., 'Transition-Metal Catalysis and Organocatalysis: Where Can Progress Be Expected?', *Angewandte Chemie International Edition* (2015).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Zehra Sevde HATİPOĞLU

Doğum Yeri ve Tarihi : Eskişehir / 04.07.1991



Eğitim Durumu

Lisans Öğrenimi : Atatürk Üniversitesi

Mühendislik Fakültesi

Kimya Mühendisliği (2009-2014)

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

Bilimsel Faaliyetleri : Z. S. Hatipoğlu, E.Z. Hoşgün, H. L. Hoşgün, B. Bozan
'Supported Bimetallic Catalyst for the Glucose Conversion' International Eurasian
Conference on Biological and Chemical Sciences konferansı dahilinde 'Abstract Book'
online olarak yayınlanmıştır 26-27 April, 2018, Ankara, Turkey.

İş Deneyimi

Stajlar : DSİ

Çimsa Çimento A.Ş.

Çalıştığı Kurumlar : Asır Yemek Catering (12.2014-03.2015)

Es Ufuk Bisküvi Fabrikası(03.2015-09.2015)

İletişim

Adres : Batıkent Mah. Gülensu Sok. Çelik 1 sitesi, C Blok, 5/10

E-Posta Adresi : zehrasevde.hatipoglu@gmail.com

28.06.2018