

**MONTMORİLLONİT DESTEKLİ GEÇİŞ METALLERİ YÜKLENMİŞ
KATALİZÖRLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve BİYOKÜTLE
TÜREVİ KARBONHİDRATLARDAN FURFURAL ve
HİDROKSİMETİLFURFURAL (5-HMF) ÜRETİMİ İÇİN KULLANIMI**

Ebru TUNÇ

Yüksek Lisans Tezi

Eskişehir, 2017

**MONTMORİLLONİT DESTEKLİ GEÇİŞ METALLERİ YÜKLENMİŞ
KATALİZÖRLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve BİYOKÜTLE
TÜREVİ KARBONHİDRATLARDAN FURFURAL ve
HİDROKSİMETİLFURFURAL (5-HMF) ÜRETİMİ İÇİN KULLANIMI**

Ebru TUNÇ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Berrin BOZAN

**Eskişehir
Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Mayıs, 2017**

Bu Tez Çalışması BAP Komisyonunca kabul edilen 1410F417 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ ve ENSTİTÜ ONAYI

Ebru TUNÇ'un "Montmorillonit Destekli Geçiş Metalleri Yüklenmiş Katalizörlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Biyokütle Türevi Karbonhidratlardan Furfural ve Hidroksimetilfurfural (5-HMF) Üretimi için Kullanımı" başlıklı tezi 11/05/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Kimya Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

	<u>Unvanı-Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı)	:Prof. Dr. Berrin BOZAN
Üye	:Prof. Dr. Süleyman KAYTAKOĞLU
Üye	:Yrd. Doç. Dr. Halit Levent HOŞGÜN

.....

Enstitü Müdürü

ÖZET

MONTMORİLLONİT DESTEKLİ GEÇİŞ METALLERİ YÜKLENMİŞ KATALİZÖRLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve BİYOKÜTLE TÜREVİ KARBONHİDRATLARDAN FURFURAL VE HİDROKSİMETİLFURFURAL (5-HMF) ÜRETİMİ İÇİN KULLANIMI

Ebru TUNÇ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mayıs 2017
Danışman: Prof. Dr. Berrin BOZAN

Bu çalışmada, biyokütle türevi şekerlerden furfural, 5-hidroksimetilfurfural ve levulinik asit gibi platform kimyasalların katalitik üretimi araştırılmıştır. Bu amaçla, montmorillonit (MMT) destekli geçiş metalleri (%10 Cr, Cu, Zn, Fe, Co) yüklenmiş katalizörler sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir (BET, XRF, SEM-EDX, XRD). İlk çalışmalar, geçiş metalini belirlemek için selüloz ve fındık kabuğu ile yürütülmüştür. Sonrasında C5 (ksiloz), C6 (glikoz) şekerleri ve selüloz kullanılarak hem hidrotermal ortamda hem de sentezlenmiş katalizörlerin varlığında metal yükleme oranı, sıcaklık ve katı miktarı gibi işlem parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Kimyasalların en yüksek verimliliği Cr-MMT katalizörü ile elde edilmiştir. Glikoz kullanımında (1,25 g) en yüksek HMF verimi %25,31 olarak %5Cr-MMT ile 180 °C'de elde edilirken; 200 °C'de levulinik asit verimi %11,36 olarak elde edilmiştir. Ksiloz (5 g) kullanıldığında % 5Cr-MMT ile 180 °C'de maksimum furfural miktarı %50,17'dir. Hammadde olarak selüloz kullanıldığında ise (5 g) ise maksimum HMF verimi 220 °C'de %10 Cr-MMT ile %10,88 olarak elde edilmiş; aynı koşullar altında levulinik asit verimi %9,04 olarak tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Furfural, 5-hidroksimetilfurfural, katalitik, geçiş metalleri, selüloz.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MONTMORILLONITE SUPPORTED TRANSITION METALS LOADED CATALYSTS AND USING FOR PRODUCTION OF FURFURAL AND HYDROXYMETHYLFURFURAL (5-HMF) FROM BIOMASS DERIVATIVE CARBOHYDRATES

Ebru TUNÇ

Department of Chemical Engineering Program
Anadolu University, Graduate School of Science, May, 2017
Supervisor: Prof. Dr. Berrin BOZAN

In this study, the catalytic production of platform chemicals such as furfural, 5-hydroxymethylfurfural and levulinic acid from biomass derived sugars were investigated. For this purpose, montmorillonite (MMT) supported transition metals (10% Cr, Cu, Zn, Fe, Co) loaded catalysts were synthesized and characterized (BET, XRF, SEM-EDX, XRD). The initial studies were conducted with cellulose and hazelnut shell to select the transition metal. Then effect of process parameters such as metal loading rate, temperature and amount of solid in the presence of both the hydrothermal media and the synthesized catalysts by using C5 (xylose), C6 (glucose) sugars and cellulose were studied.

Maximum productivity of the chemicals was obtained with Cr-MMT catalyst. The highest HMF yield as 25.31% was obtained at 180 °C, using 1.25 g glucose with 5% Cr-MMT while, levulinic acid yield was 11.36% at 200 °C. The maximum amount of furfural was determined as 50.17% when using 5 g of xylose with 5% Cr-MMT at 180 °C. Maximum HMF yield was obtained as 10.88% using 5 g cellulose with 10% Cr-MMT at 220 °C, levulinic acid yield was 9.04% under the same conditions.

Keywords: Furfural, 5-hydroxymethylfurfural, catalytic, transition metals, cellulose.

TEŞEKKÜR

Bu tez alıŐmasının planlanmasında ve yürütülmesinde desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, her türlü imkanı sunan sayın hocam Prof. Dr. Berrin BOZAN'a,

ÇalıŐmalarımı yönlendiren, her aşamada bilgi ve tecrübesinden yararlandığım sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Halit Levent HOŞGÜN'e,

ÇalıŐmalarım sırasında yardımlarını ve desteğini esirgemeyen, her konuda beni yönlendiren sayın hocam Emir Zafer HOŞGÜN'e,

Laboratuvar çalışmalarında yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen başta Sevde HATİPOğLU olmak üzere Selin ÜREY, YeŐim YILMAZ ve Hakan ERASLAN'a,

SEM çekimleri sırasında yardımlarını esirgemeyen Elif GÜNEŐ ve Merve GEÇKİN'e

Tez çalıŐmam boyunca maddi ve manevi her zaman yanımda olduklarını hissettiren çok değerli aileme sonsuz teŐekkürlerimi sunarım.

Ebru TUNÇ

Mayıs, 2017

05/06/2017

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilemeyen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm.

Ebru TUNÇ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI.....	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
GÖRSELLER DİZİNİ.....	xx
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xxi
1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
2. KAYNAK TARAMASI.....	3
2.1. Biyokütle Enerjisinin Önemi.....	3
2.2. Biyorafineri.....	4
2.3. Lignoselülozik Biyokütle	6
2.3.1. Selüloz	7
2.3.3. Lignin	8
2.4. Platform Kimyasallar	9
2.4.1. HMF	10
2.4.2. Levulinik asit.....	12
2.4.3. Furfural	13
2.5. Biyorafinerilerde Katalizör Kullanımı ve Önemi	15
2.5.1. Katı asit katalizörler	15
2.5.2. Destekli katalizörler.....	17
2.5.3. Destekli katalizör hazırlama yöntemleri	18
2.5.3.1. Emdirme yöntemi	18
2.5.3.2. Çökeltme	19
2.5.3.3. Adsorpsiyon.....	19
2.5.3.4. İyon değişimi	19

2.5.3.5. Sol-jel işlemleri.....	19
2.5.3.6. Desteğin klorlanması ve türevlendirilmesi	20
2.6. Killer	20
2.6.1. Montmorillonit	21
2.7. Geçiş Metallerinin Önemi.....	23
2.8. Humin Oluşumu	23
2.9. Konu ile İlgili Yapılan Çalışmalar	24
3. MATERYAL ve YÖNTEM	30
3.1. Materyal	30
3.2. Yöntem	30
3.2.1. Hammadde hazırlanması	30
3.2.2. Katalizör hazırlanması	31
3.2.3. Katalizörün karakterizasyonu.....	31
3.2.4. Analitik yöntemler	32
3.2.4.1. Biyokütlelerin nem miktarının belirlenmesi	32
3.2.4.2. Biyokütlelerin kül miktarının belirlenmesi	32
3.2.4.3. Biyokütlelerin ekstraktif madde miktarının belirlenmesi	32
3.2.4.4. Reaksiyondan elde edilen sıvının yüksek basınçlı sıvı kromatografi (YBSK) yöntemi analiz edilmesi.....	33
3.2.4.5. Biyokütlelerin lignin, selüloz ve hemiselüloz içeriklerinin belirlenmesi	34
3.2.4.6. Biyokütleden sıvı ekstre elde edilmesi.....	35
3.3. Katalitik Dönüşüm İşlemleri.....	36
3.3.1. En uygun geçiş metalinin tespit edilmesi.....	36
3.3.2. C5, C6 şekerleri, selüloz, biyokütle ve biyokütleden elde edilen ekstreye uygulanan katalitik dönüşüm işlemleri	37
3.3.2.1. C5 ve C6 şekerlerine uygulanan katalitik dönüşüm işlemleri	37
3.3.2.2. Selüloza uygulanan katalitik dönüşüm işlemleri	39
3.3.2.3. Biyokütleye uygulanan katalitik dönüşüm işlemleri	40
3.3.2.4. Biyokütleden elde edilen sıvı ekstreye uygulanan katalitik dönüşüm işlemleri.....	40
3.4. Katalizörün Tekrar Kullanımının incelenmesi	41
4. DENEYSEL BULGULAR	42

4.1. C5, C6 Şekerleri, Selüloz ve Biyokütlelerin Nem İçeriklerinin Belirlenmesi	42
4.2. Biyokütlelerin Lignoselülozik İçeriklerinin Belirlenmesi.....	42
4.3. Sentezlenen Katalizörlerin Karakterizasyon Özelliklerinin Belirlenmesi....	42
4.3.1. Katalizörlerin BET yüzey alanı ve gözenek özelliklerinin belirlenmesi	42
4.3.2. Katalizörlerin XRF analizi ile element içeriklerinin belirlenmesi	47
4.3.3. Katalizörlerin SEM-EDX analizi ile morfoloji ve kimyasal kompozisyon özelliklerinin belirlenmesi.....	52
4.3.4. Katalizörlerin XRD analizi ile yapısal özelliklerinin belirlenmesi.....	56
4.4. Katalitik Dönüşüm İşlemleri için En Uygun Geçiş Metalinin Belirlenmesi .	61
4.4.1. En uygun geçiş metalinin belirlenmesi amacıyla selüloza katalitik işlem uygulanması.....	61
4.4.2. En uygun geçiş metalinin belirlenmesi amacıyla fındık kabuğuna katalitik işlem uygulanması	66
4.5. Glikoza Uygulanan Katalitik Dönüşüm İşlemleri.....	72
4.5.1. Metal yükleme oranının glikoz dönüşümüne etkisinin incelenmesi.....	72
4.5.2. Sıcaklığın glikoz dönüşümüne etkisinin incelenmesi.....	78
4.5.3. Başlangıçta kullanılan glikoz miktarının glikoz dönüşümüne etkisi ...	83
4.6. Ksilozla Uygulanan Katalitik Dönüşüm İşlemleri	88
4.6.1. Metal yükleme oranının ksiloz dönüşümüne etkisinin incelenmesi	88
4.6.2. Sıcaklığın ksiloz dönüşümüne etkisinin incelenmesi	94
4.6.3. Başlangıç ksiloz miktarı değişiminin ksiloz dönüşümüne etkisi.....	98
4.7. Selüloza Uygulanan Katalitik Dönüşüm İşlemleri	102
4.7.1. Metal yükleme oranının selüloz dönüşümüne etkisinin incelenmesi .	102
4.7.2. Sıcaklığın selüloz dönüşümüne etkisinin incelenmesi	109
4.7.3. Başlangıç selüloz miktarı değişiminin selüloz dönüşümüne etkisi	116
4.8. Biyokütleye Uygulanan Katalitik Dönüşüm İşlemleri	121
4.9. Biyokütleden Elde Edilen Hidroliz Sıvısına Katalitik İşlem Uygulanması.	129
4.10. Katalizörün Tekrar Kullanımı.....	134
4.10.1. Glikoz çalışmalarında katalizörün tekrar kullanımı.....	134
4.10.2. Ksiloz çalışmalarında katalizörün tekrar kullanımı	136
5. SONUÇ, TARTIŞMA ve ÖNERİLER.....	139
6. KAYNAKLAR	145
ÖZGEÇMİŞ	

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Çeşitli lignoselülozik biyokütlelerin kimyasal kompozisyonları	7
Çizelge 3.1. YBSK analizi sonucu standart şeker bileşiklerinin kalibrasyon doğrularının denklemleri	34
Çizelge 4.1. Montmorillonit ve montmorillonit destekli %10 oranında Cr, Cu, Zn, Fe, Co geçiş metalleri yüklenmiş katalizörlerin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapı özellikleri	43
Çizelge 4.2. Montmorillonit ve montmorillonit destekli %2,5,10 ve 15 oranında Cr geçiş metali yüklenmiş katalizörlerin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapı özellikleri	43
Çizelge 4.3. Montmorillonitin (MMT) oksit içeriği	48
Çizelge 4.4. %10-Cu-MMT katalizörünün oksit içeriği	48
Çizelge 4.5. %10-Zn-MMT katalizörünün oksit içeriği	48
Çizelge 4.6. %10-Fe-MMT katalizörünün oksit içeriği	49
Çizelge 4.7. %10-Co-MMT katalizörünün oksit içeriği	49
Çizelge 4.8. %2-Cr-MMT katalizörünün oksit içeriği	50
Çizelge 4.9. %5-Cr-MMT katalizörünün oksit içeriği	50
Çizelge 4.10. %10-Cr-MMT katalizörünün oksit içeriği	50
Çizelge 4.11. %15-Cr-MMT katalizörünün oksit içeriği	51

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 3.1. C5, C6 şekerleri ve değerli kimyasalların YBSK ile ayrılması.....	33
Şekil 3.2. YBSK analizi sonucu C5, C6 şekerleri ve değerli kimyasallara ait kalibrasyon doğruları	34
Şekil 4.1. Montmorillonit ve montmorillonit destekli %10 oranında Cr, Cu, Zn, Co, Fe geçiş metalleri yüklenmiş katalizörlerin N ₂ adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri	45
Şekil 4.2. Montmorillonit ve montmorillonit destekli %2,5,10 ve 15 oranında Cr geçiş metali yüklenmiş katalizörlerin N ₂ adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri.....	46
Şekil 4.3. Montmorillonit ve montmorillonit destekli %10 oranında Cr, Cu, Zn, Co, Fe geçiş metalleri yüklenmiş katalizörlerin gözenek dağılımı	46
Şekil 4.4. Montmorillonit ve montmorillonit destekli %2,5,10 ve 15 oranında Cr geçiş metali yüklenmiş katalizörlerin gözenek dağılımı	47
Şekil 4.6. Montmorillonit kilinin elementel içeriği	52
Şekil 4.8. %2 Cr-MMT katalizörünün elementel içeriği	53
Şekil 4.10. %5 Cr-MMT katalizörünün elementel içeriği	54
Şekil 4.12. %10 Cr-MMT katalizörünün elementel içeriği	55
Şekil 4.14. %15 Cr-MMT katalizörünün elementel içeriği	56
Şekil 4.15. Montmorillonit ve montmorillonit destekli %10 oranında Cr, Cu, Zn, Co, Fe geçiş metalleri yüklenmiş katalizörlerin XRD desenleri	58
Şekil 4.16. Montmorillonit ve montmorillonit destekli %2,5,10 ve 15 oranında Cr geçiş metali yüklenmiş katalizörlerin XRD desenleri.....	61
Şekil 4.17. Cu-MMT, Cr-MMT, Zn-MMT, Fe-MMT ve Co-MMT katalizörlerinin toplam selüloz dönüşümü üzerine etkisi	62
Şekil 4.18. Cu-MMT, Cr-MMT, Zn-MMT, Fe-MMT ve Co-MMT katalizörlerinin glikoz verimi üzerine etkisi.....	62
Şekil 4.19. Cu-MMT, Cr-MMT, Zn-MMT, Fe-MMT ve Co-MMT katalizörlerinin 5-HMF verimi üzerine etkisi	63
Şekil 4.20. Cu-MMT, Cr-MMT, Zn-MMT, Fe-MMT ve Co-MMT katalizörlerinin 5-HMF seçiciliği üzerine etkisi	63
Şekil 4.21. Cu-MMT, Cr-MMT, Zn-MMT, Fe-MMT ve Co-MMT katalizörlerinin levulinik asit verimi üzerine etkisi	64
Şekil 4.22. Cu-MMT, Cr-MMT, Zn-MMT, Fe-MMT ve Co-MMT katalizörlerinin formik asit verimi üzerine etkisi	65
Şekil 4.23. Cu-MMT, Cr-MMT, Zn-MMT, Fe-MMT ve Co-MMT katalizörlerinin furfural verimi üzerine etkisi	65

- Şekil 4.24.** Cu-MMT, Cr-MMT, Zn-MMT, Fe-MMT ve Co-MMT katalizörlerinin toplam katı dönüşümü üzerine etkisi 66
- Şekil 4.25.** Cu-MMT, Cr-MMT, Zn-MMT, Fe-MMT ve Co-MMT katalizörlerinin glikoz üretim verimi üzerine etkisi 67
- Şekil 4.26.** Cu-MMT, Cr-MMT, Zn-MMT, Fe-MMT ve Co-MMT katalizörlerinin ksiloz üretim verimi üzerine etkisi 68
- Şekil 4.27.** Cu-MMT, Cr-MMT, Zn-MMT, Fe-MMT ve Co-MMT katalizörlerinin 5-HMF üretim verimi üzerine etkisi..... 68
- Şekil 4.28.** Cu-MMT, Cr-MMT, Zn-MMT, Fe-MMT ve Co-MMT katalizörlerinin 5-HMF seçiciliği üzerine etkisi 69
- Şekil 4.29.** Cu-MMT, Cr-MMT, Zn-MMT, Fe-MMT ve Co-MMT katalizörlerinin furfural üretim verimi üzerine etkisi 69
- Şekil 4.30.** Cu-MMT, Cr-MMT, Zn-MMT, Fe-MMT ve Co-MMT katalizörlerinin furfural seçiciliği üzerine etkisi 70
- Şekil 4.31.** Cu-MMT, Cr-MMT, Zn-MMT, Fe-MMT ve Co-MMT katalizörlerinin levulinik asit üretim verimi üzerine etkisi 70
- Şekil 4.32.** Cu-MMT, Cr-MMT, Zn-MMT, Fe-MMT ve Co-MMT katalizörlerinin formik asit üretim verimi üzerine etkisi..... 71
- Şekil 4.33.** 1/2 katalizör/katı oranında, 180 °C sıcaklıkta, glikozun hidrotermal, MMT ve %2, %5 ve %10 Cr-MMT katalizörleri varlığında gerçekleştirilen katalitik ve katalitik olmayan dönüşüm işlemlerinde metal yükleme oranının glikozun toplam dönüşümüne etkisi 73
- Şekil 4.34.** 1/2 katalizör/katı oranında, 180 °C sıcaklıkta, glikozun hidrotermal, MMT ve %2, %5 ve %10 Cr-MMT katalizörleri varlığında gerçekleştirilen katalitik ve katalitik olmayan dönüşüm işlemlerinde metal yükleme oranının 5-HMF verimine etkisi..... 74
- Şekil 4.35.** 1/2 katalizör/katı oranında, 180 °C sıcaklıkta 150. dakikada glikozun hidrotermal, MMT ve %2, %5 ve %10 Cr-MMT katalizörleri varlığında gerçekleştirilen katalitik ve katalitik olmayan dönüşüm işlemlerinde metal yükleme oranının 5-HMF seçiciliğine etkisi..... 74
- Şekil 4.36.** 1/2 katalizör/katı oranında, 180 °C sıcaklıkta, glikozun hidrotermal, MMT ve %2, %5 ve %10 Cr-MMT katalizörleri varlığında gerçekleştirilen katalitik ve katalitik olmayan dönüşüm işlemlerinde metal yükleme oranının levulinik asit verimine etkisi 75

- Şekil 4.37.** 1/2 katalizör/katı oranında, 180 °C sıcaklıkta, glikozun hidrotermal, MMT ve %2, %5 ve %10 Cr-MMT katalizörleri varlığında gerçekleştirilen katalitik ve katalitik olmayan dönüşüm işlemlerinde metal yükleme oranının formik asit verimine etkisi..... 76
- Şekil 4.38.** 1/2 katalizör/katı oranında, 180 °C sıcaklıkta, glikozun hidrotermal, MMT ve %2, %5 ve %10 Cr-MMT katalizörleri varlığında gerçekleştirilen katalitik ve katalitik olmayan dönüşüm işlemlerinde metal yükleme oranının furfural verimine etkisi..... 77
- Şekil 4.39.** 1/2 katalizör/katı oranında, 180 °C sıcaklıkta glikozun %5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işleminde elde edilen yüzdece glikoz dönüşümü ve ürün verimleri 78
- Şekil 4.40.** 1/2 katalizör/katı oranında glikozun %5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde sıcaklığın glikozun toplam dönüşümüne etkisi 79
- Şekil 4.41.** 1/2 katalizör/katı oranında %5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde sıcaklığın 5-HMF verimine etkisi..... 80
- Şekil 4.42.** 1/2 katalizör/katı oranında glikozun %5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde 150. dakikada sıcaklığın 5-HMF seçiciliğine etkisi 80
- Şekil 4.43.** 1/2 katalizör/katı oranında glikozun %5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde sıcaklığın levulinik asit verimine etkisi..... 81
- Şekil 4.44.** 1/2 katalizör/katı oranında glikozun %5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde sıcaklığın formik asit verimine etkisi..... 82
- Şekil 4.45.** 1/2 katalizör/katı oranında glikozun %5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde sıcaklığın furfural verimine etkisi 82
- Şekil 4.46.** 1/2 katalizör/katı oranında, %5-Cr-MMT katalizörü varlığında 180 °C sıcaklıktaki glikozun katalitik dönüşüm işleminde elde edilen yüzdece glikoz dönüşümü ve ürün verimleri 83
- Şekil 4.47.** Glikoz miktarı değişiminin 180 °C sıcaklıkta glikozun %5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde toplam glikoz dönüşümüne etkisi 84
- Şekil 4.48.** Glikoz miktarı değişiminin 180 °C sıcaklıkta glikozun %5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde 5-HMF verimine etkisi..... 85

- Şekil 4.49.** Glikoz miktarı değişiminin 150. dakikada 180 °C sıcaklıkta glikozun %5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde 5-HMF seçiciliğine etkisi 85
- Şekil 4.50.** Glikoz miktarı değişiminin 180 °C sıcaklıkta glikozun %5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde 5-levulinik asit verimine etkisi 86
- Şekil 4.51.** Glikoz miktarı değişiminin 180 °C sıcaklıkta glikozun %5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde 5-formik asit verimine etkisi 86
- Şekil 4.52.** Glikoz miktarı değişiminin 180 °C sıcaklıkta %5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde 5-furfural verimine etkisi..... 87
- Şekil 4.53.** 180 °C sıcaklıkta, %5-Cr-MMT varlığında glikozun katalitik dönüşüm işlemlerinde 1,25 g glikoz kullanımı durumunda elde edilen yüzdece glikoz dönüşümü ve ürün verimleri 88
- Şekil 4.54.** 1/2 katalizör/katı oranında, 180 °C sıcaklıkta, ksilozun hidrotermal, MMT ve %2, %5 ve %10 Cr-MMT katalizörleri varlığında gerçekleştirilen katalitik ve katalitik olmayan dönüşüm işlemlerinde metal yükleme oranının ksilozun toplam dönüşümüne etkisi 89
- Şekil 4.55.** 1/2 katalizör/katı oranında, 180 °C sıcaklıkta ksilozun hidrotermal, MMT ve %2, %5 ve %10 Cr-MMT katalizörleri varlığında gerçekleştirilen katalitik ve katalitik olmayan dönüşüm işlemlerinde metal yükleme oranının furfural verimine etkisi..... 90
- Şekil 4.56.** 1/2 katalizör/katı oranında, 180 °C sıcaklıkta 90. dakikada ksilozun hidrotermal, MMT ve %2, %5 ve %10 Cr-MMT katalizörleri varlığında gerçekleştirilen katalitik ve katalitik olmayan dönüşüm işlemlerinde metal yükleme oranının furfural seçiciliğine etkisi 91
- Şekil 4.57.** 1/2 katalizör/katı oranında, 180 °C sıcaklıkta ksilozun hidrotermal, MMT ve %2, %5 ve %10 Cr-MMT katalizörleri varlığında gerçekleştirilen katalitik ve katalitik olmayan dönüşüm işlemlerinde metal yükleme oranının levulinik asit verimine etkisi 92
- Şekil 4.58.** 1/2 katalizör/katı oranında, 180 °C sıcaklıkta ksilozun hidrotermal, MMT ve %2, %5 ve %10 Cr-MMT katalizörleri varlığında gerçekleştirilen katalitik ve katalitik olmayan dönüşüm işlemlerinde metal yükleme oranının formik asit verimine etkisi..... 93
- Şekil 4.59.** 1/2 katalizör/katı oranında, 180 °C sıcaklıkta ksilozun %5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işleminde elde edilen yüzdece ksiloz dönüşümü ve ürün verimleri..... 94

- Şekil 4.60.** 1/2 katalizör/katı oranında ksilozun %5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde sıcaklığın ksilozun toplam dönüşümüne etkisi 95
- Şekil 4.61.** 1/2 katalizör/katı oranında ksilozun %5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde sıcaklığın furfural verimine etkisi 96
- Şekil 4.62.** 1/2 katalizör/katı oranında ksilozun 90. dakikada %5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde sıcaklığın furfural seçiciliğine etkisi 96
- Şekil 4.63.** 1/2 katalizör/katı oranında ksilozun %5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde sıcaklığın levulinik asit verimine etkisi 97
- Şekil 4.64.** 1/2 katalizör/katı oranında ksilozun %5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde sıcaklığın formik asit verimine etkisi 97
- Şekil 4.65.** 1/2 katalizör/katı oranında, %5-Cr-MMT katalizörü varlığında 180 °C sıcaklıktaki ksilozun katalitik dönüşüm işlemi elde edilen yüzde ksiloz dönüşümü ve ürün verimleri 98
- Şekil 4.66.** Ksiloz miktarı değişiminin 180 °C sıcaklıkta %5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde toplam ksiloz dönüşümüne etkisi 99
- Şekil 4.67.** Ksiloz miktarı değişiminin 180 °C sıcaklıkta ksilozun %5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde furfural verimine etkisi 99
- Şekil 4.68.** Ksiloz miktarı değişiminin 180 °C sıcaklıkta ksilozun 90. dakikada %5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde furfural seçiciliğine etkisi 100
- Şekil 4.69.** Ksiloz miktarı değişiminin 180 °C sıcaklıkta ksilozun %5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde levulinik asit verimine etkisi 100
- Şekil 4.70.** Ksiloz miktarı değişiminin 180 °C sıcaklıkta ksilozun %5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm formik asit verimine etkisi. 101
- Şekil 4.71.** 180 °C sıcaklıkta %5-Cr-MMT varlığında ksilozun katalitik dönüşüm işlemlerinde 1,25 g ksiloz kullanımı durumunda elde edilen yüzde ksiloz dönüşümü ve ürün verimleri 102
- Şekil 4.72.** 1/2 katalizör/katı oranında, 180 °C sıcaklıkta selülozun hidrotermal, MMT ve %5, %10 ve %15 Cr-MMT katalizörleri varlığında gerçekleştirilen katalitik ve katalitik olmayan dönüşüm işlemlerinde metal yükleme oranının selülozun toplam dönüşümüne etkisi 103

- Şekil 4.73.** 1/2 katalizör/katı oranında, 180 °C sıcaklıkta selülozun hidrotermal, MMT ve %5, %10 ve %15 Cr-MMT katalizörleri varlığında gerçekleştirilen katalitik ve katalitik olmayan dönüşüm işlemlerinde metal yükleme oranının glikoz verimine etkisi..... 104
- Şekil 4.74.** 1/2 katalizör/katı oranında, 180 °C sıcaklıkta selülozun hidrotermal, MMT ve %5, %10 ve %15 Cr-MMT katalizörleri varlığında gerçekleştirilen katalitik ve katalitik olmayan dönüşüm işlemlerinde metal yükleme oranının 5-HMF verimine etkisi..... 105
- Şekil 4.75.** 1/2 katalizör/katı oranında, 180 °C sıcaklıkta 6. saatte selülozun hidrotermal, MMT ve %5, %10 ve %15 Cr-MMT katalizörleri varlığında gerçekleştirilen katalitik ve katalitik olmayan dönüşüm işlemlerinde metal yükleme oranının 5-HMF seçiciliğine etkisi..... 105
- Şekil 4.76.** 1/2 katalizör/katı oranında, 180 °C sıcaklıkta 2 selülozun hidrotermal, MMT ve %5, %10 ve %15 Cr-MMT katalizörleri varlığında gerçekleştirilen katalitik ve katalitik olmayan dönüşüm işlemlerinde metal yükleme oranının levulinik asit verimine etkisi 106
- Şekil 4.77.** 1/2 katalizör/katı oranında, 180 °C sıcaklıkta selülozun hidrotermal, MMT ve %5, %10 ve %15 Cr-MMT katalizörleri varlığında gerçekleştirilen katalitik ve katalitik olmayan dönüşüm işlemlerinde metal yükleme oranının formik asit verimine etkisi 107
- Şekil 4.78.** 1/2 katalizör/katı oranında, 180 °C sıcaklıkta selülozun hidrotermal, MMT ve %5, %10 ve %15 Cr-MMT katalizörleri varlığında gerçekleştirilen katalitik ve katalitik olmayan dönüşüm işlemlerinde metal yükleme oranının furfural verimine etkisi..... 108
- Şekil 4.79.** 1/2 katalizör/katı oranında, 180 °C sıcaklıkta selülozun %10Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işleminde elde edilen ürün verimleri..... 109
- Şekil 4.80.** 1/2 katalizör/katı oranında, %10-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde sıcaklığın selülozun toplam dönüşümüne etkisi 110
- Şekil 4.81.** 1/2 katalizör/katı oranında selülozun %10Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde sıcaklığın glikoz verimine etkisi..... 111
- Şekil 4.82.** 1/2 katalizör/katı oranında selülozun %10Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde sıcaklığın 5-HMF verimine etkisi..... 112
- Şekil 4.83.** 1/2 katalizör/katı oranında selülozun 6. saatte %10Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde sıcaklığın 5-HMF seçiciliğine etkisi..... 112

- Şekil 4.84.** 1/2 katalizör/katı oranında selülozun %10-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde sıcaklığın levulinik asit verimine etkisi..... 113
- Şekil 4.85.** 1/2 katalizör/katı oranında selülozun %10Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde sıcaklığın formik asit verimine etkisi..... 114
- Şekil 4.86.** 1/2 katalizör/katı oranında selülozun %10Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde sıcaklığın furfural verimine etkisi..... 114
- Şekil 4.87.** 1/2 katalizör/katı oranında, %10Cr-MMT katalizörü 200 °C sıcaklıktaki selülozun katalitik dönüşüm işleminde elde edilen yüzde ürün verimleri 116
- Şekil 4.88.** Selüloz miktarı değişiminin 200 °C sıcaklıkta selülozun %10-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde toplam selüloz dönüşümüne etkisi 117
- Şekil 4.89.** Selüloz miktarı değişiminin 200 °C sıcaklıkta selülozun %10-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde glikoz verimine etkisi..... 117
- Şekil 4.90.** Selüloz miktarı değişiminin 200 °C sıcaklıkta selülozun %10-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde 5-HMF verimine etkisi..... 118
- Şekil 4.91.** Selüloz miktarı değişiminin 200 °C sıcaklıkta selülozun 6. saatte %10-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde 5-HMF seçiciliğine etkisi 118
- Şekil 4.92.** Selüloz miktarı değişiminin 200 °C sıcaklıkta selülozun montmorillonit destekli %10-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde levulinik asit verimine etkisi 119
- Şekil 4.93.** Selüloz miktarı değişiminin 200 °C sıcaklıkta selülozun %10-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde Selüloz miktarı değişiminin formik asit verimine etkisi..... 120
- Şekil 4.94.** Selüloz miktarı değişiminin 200 °C sıcaklıkta selülozun %10-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde furfural verimine etkisi..... 120
- Şekil 4.95.** 200 °C sıcaklıkta selülozun %10Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde 1,25 g Selüloz kullanımı durumunda elde edilen yüzde ürün verimleri..... 121
- Şekil 4.96.** 1,0 /1,0 katı/katalizör oranında, %10Cr-MMT katalizörü varlığında, 200 °C sıcaklıkta gerçekleşen katalitik dönüşüm işlemlerinde farklı hammadde kullanımı durumunda elde edilen toplam katı dönüşümleri 122

- Şekil 4.97.** 1,0 /1,0 katı/katalizör oranında, %10Cr-MMT katalizörü varlığında, 200 °C sıcaklıkta gerçekleşen katalitik dönüşüm işlemlerinde farklı hammadde kullanımı durumunda elde edilen glikoz verimleri 123
- Şekil 4.98.** 1,0 /1,0 katı/katalizör oranında, %10Cr-MMT katalizörü varlığında, 200 °C sıcaklıkta gerçekleşen katalitik dönüşüm işlemlerinde farklı hammadde kullanımı durumunda elde edilen ksiloz verimleri 124
- Şekil 4.99.** 1,0 /1,0 katı/katalizör oranında, %10Cr-MMT katalizörü varlığında, 200 °C sıcaklıkta gerçekleşen katalitik dönüşüm işlemlerinde farklı hammadde kullanımı durumunda elde edilen 5-HMF verimleri 125
- Şekil 4.100.** 1,0 /1,0 katı/katalizör oranında, %10Cr-MMT katalizörü varlığında, 200 °C sıcaklıkta 6. saatte gerçekleşen katalitik dönüşüm işlemlerinde farklı hammadde kullanımı durumunda elde edilen 5-HMF seçicilikleri 125
- Şekil 4.101.** 1,0 /1,0 katı/katalizör oranında, %10Cr-MMT katalizörü varlığında, 200 °C sıcaklıkta gerçekleşen katalitik dönüşüm işlemlerinde farklı hammadde kullanımı durumunda elde edilen furfural verimleri 126
- Şekil 4.102.** 1,0 /1,0 katı/katalizör oranında, %10Cr-MMT katalizörü varlığında, 200 °C sıcaklıkta 6. saatte gerçekleşen katalitik dönüşüm işlemlerinde farklı hammadde kullanımı durumunda elde edilen furfural seçicilikleri 127
- Şekil 4.103.** 1,0 /1,0 katı/katalizör oranında, %10Cr-MMT katalizörü varlığında, 200 °C sıcaklıkta gerçekleşen katalitik dönüşüm işlemlerinde farklı hammadde kullanımı durumunda elde edilen levulinik asit verimleri 128
- Şekil 4.104.** 1,0 /1,0 katı/katalizör oranında, %10Cr-MMT katalizörü varlığında, 200 °C sıcaklıkta gerçekleşen katalitik dönüşüm işlemlerinde farklı hammadde kullanımı durumunda elde edilen formik asit verimleri 129
- Şekil 4.105.** 1/100 katalizör/hidroliz sıvısı oranında, %5Cr-MMT katalizörü varlığında, 180 °C sıcaklıkta gerçekleşen katalitik dönüşüm işlemlerinde fındık kabuğu hidroliz sıvısından elde edilen glikoz dönüşümü 130
- Şekil 4.106.** 1/100 katalizör/hidroliz sıvısı oranında, %5Cr-MMT katalizörü varlığında, 180 °C sıcaklıkta gerçekleşen katalitik dönüşüm işlemlerinde fındık kabuğu hidroliz sıvısından elde edilen ksiloz dönüşümü 130
- Şekil 4.107.** 1/100 katalizör/hidroliz sıvısı oranında, %5Cr-MMT katalizörü varlığında, 180 °C sıcaklıkta gerçekleşen katalitik dönüşüm işlemlerinde fındık kabuğu hidroliz sıvısından elde edilen 5-HMF verimi 131
- Şekil 4.108.** 1/100 katalizör/hidroliz sıvısı oranında, %5Cr-MMT katalizörü varlığında, 180 °C sıcaklıkta gerçekleşen katalitik dönüşüm işlemlerinde fındık kabuğu hidroliz sıvısından elde edilen furfural verimi 132
- Şekil 4.109.** 1/100 katalizör/hidroliz sıvısı oranında, %5-Cr-MMT katalizörü varlığında, 180 °C sıcaklıkta gerçekleşen katalitik dönüşüm işlemlerinde fındık kabuğu hidroliz sıvısından elde edilen 5-HMF ve furfural seçicilikleri 132

- Şekil 4.110.** 1/100 katalizör/hidroлиз sıvısı oranında, %5-Cr-MMT katalizörü varlığında, 180 °C sıcaklıkta gerçekleşen katalitik dönüşüm işlemlerinde fındık kabuğu hidroлиз sıvısından elde edilen levulinik asit verimi 133
- Şekil 4.111.** 1/100 katalizör/hidroлиз sıvısı oranında, %5-Cr-MMT katalizörü varlığında, 180 °C sıcaklıkta gerçekleşen katalitik dönüşüm işlemlerinde fındık kabuğu hidroлиз sıvısından elde edilen laktik asit verimi 134
- Şekil 4.112.** 1/2 katalizör/katı oranında, 180 °C sıcaklıkta glikozun %5Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işleminde katalizörün tekrar kullanımının glikozun toplam dönüşümüne etkisi..... 135
- Şekil 4.113.** 1/2 katalizör/katı oranında, 180 °C sıcaklıkta glikozun %5Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işleminde katalizörün tekrar kullanımının 5-HMF verimine etkisi 136
- Şekil 4.114.** 1/2 katalizör/katı oranında, 180 °C sıcaklıkta ksilozun %5Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işleminde katalizörün tekrar kullanımının toplam ksiloz dönüşümüne etkisi 137
- Şekil 4.115.** 1/2 katalizör/katı oranında, 180 °C sıcaklıkta ksilozun %5 krom metali yüklenmiş Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işleminde katalizörün tekrar kullanımının furfural verimine etkisi 138

GÖRSELLER DİZİNİ

Sayfa

Görsel 2.1. Lignoselülozik biyokütlenin yapısı	6
Görsel 2.2. Selüloz molekülünün şematik gösterimi.	7
Görsel 2.3. Hemiselüloz molekülünün şematik gösterimi.	8
Görsel 2.4. Okaliptüs lignin molekülünün şematik gösterimi.....	9
Görsel 2.5. Selülozdan HMF ve levulinik asit ile diğer yan ürünlerin oluşum mekanizması	13
Görsel 2.6. Hemiselülozdan furfural ve diğer yan ürünlerin oluşum mekanizması.....	15
Görsel 2.7. Montmorillonitin yapısı (T: tetrahedral yüzey, O: oktahedral yüzey).	21
Görsel 4.5. Montmorillonit kilinin SEM görüntüsü.....	52
Görsel 4.7. %2 Cr-MMT katalizörünün SEM görüntüsü.....	53
Görsel 4.9. %5 Cr-MMT katalizörünün SEM görüntüsü.....	54
Görsel 4.11. %10 Cr-MMT katalizörünün SEM görüntüsü.....	54
Görsel 4.13. %15 Cr-MMT katalizörünün SEM görüntüsü.....	55

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

MMT	:Montmorillonit
Cr-MMT	:Krom Metali Yüklenmiş Montmorillonit Katalizörü
Cu -MMT	:Bakır Metali Yüklenmiş Montmorillonit Katalizörü
Co-MMT	:Kobalt Metali Yüklenmiş Montmorillonit Katalizörü
Zn-MMT	:Çinko Metali Yüklenmiş Montmorillonit Katalizörü
Fe-MMT	:Demir Metali Yüklenmiş Montmorillonit Katalizörü
XRD	: X-Işını Kırınım
SEM-EDX	: Taramalı Elektron Mikroskopunda Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopi
XRF	: X-ışını Floresan
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
YBSK	:Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Teknolojinin ilerlemesiyle birlikte enerjiye olan ihtiyaç her geçen gün artmaktadır. Enerji gereksinimleri çoğunlukla fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Ancak fosil yakıtlar yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji kaynakları değildir. Bunun yanında, CO₂ oranını arttırdıkları için sera gazı yayılımına da sebep olmaktadır. Çevre üzerinde olumsuz etkileri vardır. Bu durum dünyayı yenilenebilir, sürdürülebilir, çevre dostu teknolojiler üretmeye teşvik etmiştir.

Çeşitli endüstriyel, orman ve evsel atıklardan çeşitli teknolojiler ve ürünlerin üretimi konusunda çalışmalar yapılmıştır ve halen bu çalışmalar sürdürülmektedir. Bu atıkların başında biyokütle gelmektedir.

Biyokütle, fosil yakıtlara sürdürülebilir tek kaynak olma yönüyle en ideal alternatiftir. Yakıt ve kimyasal üretimi konusunda petrole eşdeğerdir. Nişasta, trigliseridler ve lignoselüloz yenilenebilir biyoyakıt ve kimyasalların üretiminde kullanılan biyokütle türevi hammaddeleri oluşturmaktadır. Bunlar arasında lignoselüloz en yaygın ve en ucuz olanıdır. Gıda olarak tüketilmediği için gıda sektörünü de etkilememektedir (Climent vd., 2014).

Biyokütleden biyoyakıt ve kimyasal üretimi, petrol rafinerilerine eşdeğer biyorafinerileri gündeme getirmektedir. Biyorafineri temeli biyokütleyle dayanan, biyokütleden yakıt, kimyasal ve güç üretimi imkanı sağlayan dönüşüm süreçlerine verilen addır (Doelle ve ark., 2009). Olumlu çevre karakteristikleri ile birlikte fosil yakıtlara kıyasla, biyorafineriler büyüyen ekonominin bir parçasıdır. Bu ticari tesisler ile biyokütleden, biyoenerji ve biyoürünlerin çeşitli formları ve organik hammaddeler üretilir. Günümüz biyorafinerileri yeni ve nispeten küçük bir endüstri oluşturmuştur; ancak, çeşitli sektörler ve temel sosyal ihtiyaçlar için geniş bir ürün yelpazesi oluşturmaktadır. Çeşitli kirlilik faktörleri ve sonlu fosil yakıtlara dayanan günümüz endüstrisinin yerini almak için en büyük adaylardır (Budzianowski ve ark., 2016).

Biyokütlenin değerli ürünlere dönüşümünde, biyokütle türevi moleküllerin sıralı bir dizi dönüşümü öngörülmektedir, bu moleküller platform moleküller olarak adlandırılmaktadır. Bu moleküller Amerikan Enerji Bakanlığı (DOE) tarafından 2004 yılında belirlenmiş ve şeker molekülleri (glikoz, ksiloz), polyoller (sorbitol, ksilitol, gliserol), furanlar (furfural, 5-hidroksimetilfurfural), ve asitleri (suksinik, levulinik, laktik) kapsamaktadır. Bunlar biyorafineri olarak adlandırılan tesislerde, üretimleri ve eş

zamanlı olarak yakıtlara ve kimyasallara dönüşüm işlemlerinde ticari teknolojilerin varlığı gibi birkaç gösterge temel alınarak seçilmiştir (Climent vd.,2014).

Biyorafinerilerde katalizör kullanımı verimlerin ve istenen yönde seçiciliklerin artırılması için son derece önemlidir. Temiz enerji yaklaşımı temelli biyorafinerilerde yine temeli bu yaklaşımla paralel olan katı asit katalizörler dikkat çekmektedir. Katı asit katalizörlerin aktivite, seçicilik, katalizör ömrü, geri kazanım kolaylığı, tekrar kullanım ve çevresel etkileri açısından sıvı katalizörlere göre sayısız avantajları vardır (Guo vd., 2012).

Bu çalışmada çeşitli yakıt ve kimyasal madde üretim süreçlerinde etkin rol oynayan platform kimyasallar furfural, 5-hidroksimetilfurfural ve levulinik asit üretimi üzerinde durulmuştur. Bu amaçla glikoz, ksiloz, selüloz, çeşitli biyokütleler (findık kabuğu, haşhaş sapı ve ayçiçek sapı) ve biyokütleden (findık kabuğu) elde edilen C5 ve C6 şekerlerini içeren hidroliz sıvısına katalitik dönüşüm işlemleri uygulanmıştır. Dönüşüm işlemlerinde kullanılmak üzere montmorillonit destekli çeşitli geçiş metalleri yüklenmiş katı asit katalizörler sentezlenmiştir. Katalizörün metal yükleme oranı, sıcaklık ve kullanılan reaktant (glikoz, ksiloz vb.) miktarının toplam dönüşüm ve ürün verimleri üzerine etkisi incelenmiştir. Ayrıca sentezlenen katalizörler tekrar tekrar kullanılmış ve aktivitesi izlenmiştir.

2. KAYNAK TARAMASI

Bu bölümde enerjinin önemi, biyorafineri konsepti, platform kimyasallar ve önemi, katı asit katalizörler, destekli katalizörler ve hazırlama yöntemleri, killer, montmorillonit ve geçiş metalleri hakkında literatür bilgisi verilecektir.

2.1. Biyokütle Enerjisinin Önemi

Enerji, günlük yaşamımızın çok önemli bir parçasıdır. Enerji olmadan insanoğlu özellikle hijyen, sağlık gibi temel ihtiyaçlarını karşılayamayacak ve refah düzeyi düşecektir. Son yıllarda özellikle teknolojinin de gelişmesiyle birlikte enerji ihtiyacı artmış ve buna bağlı olarak enerji tüketimi de artış göstermiştir. Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığı'nın raporuna göre enerji tüketiminin 2010 yılından 2040 yılına kadar %56 oranında artacağı öngörülmüştür. Günümüz enerji ihtiyaçları ise kömür, doğal gaz, petrol ve diğer fosil yakıtlardan karşılanmaktadır.

Günümüzde, fosil yakıtlar dünyanın toplam enerji tüketimini önemli ölçüde karşılamaktadır. Ancak fosil yakıtlar sürdürülebilir enerji kaynakları değildir. Artan enerji ihtiyacı ile birlikte ise kullanımları her geçen gün artmaktadır. Buna bağlı olarak sonlu enerji kaynakları hızlı bir şekilde tükenmektedir. Dünya ise bu durum karşısında çeşitli çıkış yolları aramaktadır. Ayrıca sürdürülebilir olmayan enerji uygulamaları (fosil yakıtlar) atmosferi devasa bir ölçekte saran sera gazı yayılımına sebep olmaktadır. Karbondioksit, küresel ısınmaya neden olan başlıca sera gazlarından biridir. Küresel ısınma dünyanın ortalama sıcaklığının yükselmesine neden olmaktadır ve bu ısınmaya bağlı olarak değişen iklime adapte olamayan hayvan türleri yok olmaktadır. Bu sürdürülemez uygulamalar, hava, su, çevre üzerinde daha birçok istenmeyen etkiyi de beraberinde getirir. Bu durum, tümüyle insanlığın geleceğini tehdit etmektedir. Yenilenemeyen enerji ve dünya üzerindeki etkileri göz önünde bulundurulduğunda, dünya ülkeleri sürdürülebilir enerji kaynaklarına yönelmiştir. Bu durum, enerji ve kimyasal üretiminin yeni teknolojiler kullanılarak sürdürülebilir enerji kaynaklarından üretilmesi konusunu gündeme getirmiştir. Hiç kuşkusuz bu kaynakların en önemlisi aynı zamanda önemli bir araştırma alanı olan biyokütledir.

Biyokütle, fosil yakıtlara sürdürülebilir tek kaynak olma yönüyle en ideal alternatiftir. Yakıt ve kimyasal üretimi konusunda petrole eşdeğerdir. Nişasta, trigliseridler ve lignoselüloz yenilenebilir biyoyakıt ve kimyasalların üretiminde kullanılan biyokütle türevi hammaddeleri oluşturmaktadır. Bunlar arasında lignoselüloz

en yaygın ve en ucuz olanıdır. Gıda olarak tüketilmediği için gıda sektörünü de etkilememektedir (Climent vd., 2014). Biyokütleden biyoyakıt ve kimyasal üretimi, petrol rafinerilerine eşdeğer biyorafinerileri gündeme getirmektedir.

2.2. Biyorafineri

Biyorafineri temeli biyokütleye dayanan, biyokütleden yakıt, kimyasal ve güç üretimi imkanı sağlayan dönüşüm süreçlerine verilen addır (Doelle ve ark., 2009). Olumlu çevre karakteristikleri ile birlikte fosil yakıtlara kıyasla, biyorafineriler büyüyen ekonominin bir parçasıdır. Bu ticari tesisler ile biyokütleden, biyoenerji ve biyoürünlerin çeşitli formları ve organik hammaddeler üretilebilir. Günümüz biyorafinerileri yeni ve nispeten küçük bir endüstri oluşturmuştur; ancak, çeşitli sektörler ve temel sosyal ihtiyaçlar için geniş bir ürün yelpazesi oluşturmaktadır. Çeşitli kirlilik faktörleri ve sonlu fosil yakıtlara dayanan günümüz endüstrisinin yerini almak için en büyük adaylardır.

Isıtma, pişirme için biyoyakıtlar, mekanik cihazlar için yağlayıcılar, ambalaj için polimerler, beslenme için yem ya da gıda, sanayi için kimyasallar, tarım için organik gübreler, çoğu ticaret sektörü ve sosyal ihtiyaçlar için elektrik biyorafineri konsepti ile üretilebilir. Bu durum sadece geleneksel rafinerilerin yerini almakla kalmaz, enerji, kimyasal, beslenme sektörleri ve diğer sektörlere katkı da sağlar. Böylece temiz ve sürdürülebilir bir yöntemle hem ticari sektörler hem de sosyal ihtiyaçlara hizmet sağlanabilir (Budzianowski ve ark., 2016).

Biyobazlı ürünler petrol türevi ürünler ile kıyaslandığında, kirlilik yaratmayan, çevre dostu, sürdürülebilir, insan ve hayvan sağlığını tehdit etmeyen zararsız ve toksik olmayan ürünlerdir. Biyorafineriler, aynı zamanda kırsal ekonomiyi güçlendirir, cinslerin kalitesini artırır ve yeni iş ve pazar fırsatları sunması bakımından yoksulluğu azaltır.

Biyorafinerilerin kurulumu ve işletilmesi sırasında arazi durumu, biyokütle durumu, biyoçeşitlilik, toprak verimliliği, mahsul verimi, nüfus artışı ve talebi, üretilen hayvanların türü (tavuk, keçi), üretimden yada hayvan ve insan nüfusundan kaynaklanan atık birikimleri ve türleri dikkate alınmalıdır (Doelle ve ark., 2009).

Biyokütlenin sürdürülebilirliğine bağlı sorunlar özellikle göz ardı edilmemelidir. Biyokütlenin kullanımı üretimden fazla olabilir. Artan biyokütle kullanımı biyoçeşitliliği düşürebilir ve uzun vadede sera gazı dengesini bozabilir. Çok fazla biyokütle kullanılan sistemlerde biyorafinerinin sürdürülebilirliğinden endişe edilebilir. Biyokütlenin taşınması konusu da bir başka zorluk olarak karşımıza çıkmaktadır. Buna

ek olarak, biyoküteller ormandan dönüştürülen arazilerden ve diğer yüksek oranda çeşitlilik gösteren yüksek karbon içerikli depo alanlardan sağlanamaz. Sürdürülemezliği en aza indirmek için, biyorafineri ürünlerinin fosil yakıtlara kıyasla yaşam döngüleri boyunca (ekim, işleme ve nakliyat) %40-60 arasında sera gazını düşürmeleri beklenir. Sera gazının bu oranlarda düşmesi, fosil yakıtlardan elde edilen ürünlere kıyasla biyorafineri ürünlerinin önemli ölçüde ilerleme kaydetmesi için yeterince yüksek bir orandır. Bazı biyorafineri sistemlerinde ise CO₂ dışında başka sorunlarla karşılaşmaktadır. Örneğin, biyorafineri ürünlerinin ötrofikasyon potansiyeli fosil referans sistemlerinden daha yüksek olabilir. Bu sorunların üstesinden kolay gelinmeyebilir. Bu durumda potansiyel biyokütle sürdürülemezliğinin kaynağı biyorafineri sisteminin tasarımı sırasında iyi belirlenmelidir.

Ekonomik fizibilite, yüksek biyokütle üretimi ve nakliyat maliyeti de diğer zorlukları oluşturmaktadır. Burada fiyatlandırma mekanizmaları da önem kazanmaktadır ve sürdürülebilirliği destekleyecektir. Dolayısıyla, tüm bu durumların dikkate alınması, biyorafinerilerin gelişmesine ve devamlılığına katkı sağlayacaktır (Budzianowski ve ark., 2016).

Kullanılan hammaddenin türüne göre biyorafineriler sınıflandırılabilir.

Mahsul (ekin) biyorafinerileri: Ana kaynakları tahıl ve mısır gibi bitkiler olan biyorafinerilerdir.

Yeşil biyorafineriler: Yüksek oranda su içeren (yeşil otlar gibi) materyalleri kullanan biyorafinerilerdir.

Lignoselüloz-şeker biyorafinerileri: Yüksek selüloz içerikli doğal-kuru hammaddeler, ağaç, saman gibi maddeleri hammadde olarak kullanan biyorafinerilerdir.

Termokimyasal ve sentez gazı biyorafinerileri: Özellikle kağıt sektöründe siyah renkli sıvı kalıntının gazlaştırılması için termal süreçleri kapsar.

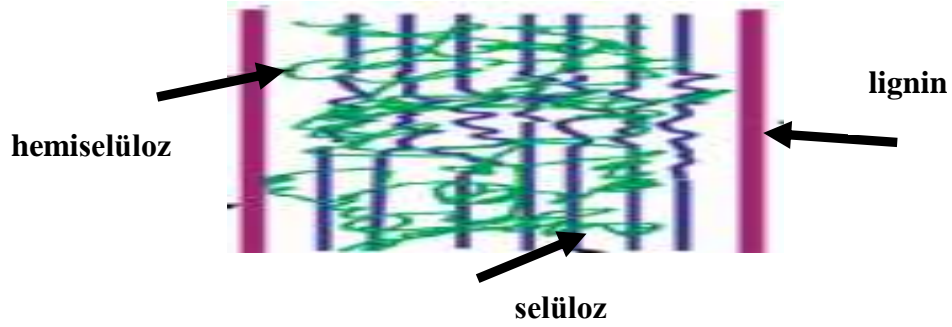
Biyogaz biyorafineri platformu: Organik bileşiklerden ve atıklardan mikroorganizmalar kullanılarak metan (sentez gazı) eldesi süreçlerini kapsar.

Yağ geri dönüşümü biyorafineri platformu: Bitkisel, hayvansal ve atık yağların kullanımı ile transesterifikasyon reaksiyonu ile biyodizel eldesi süreçlerini kapsar.

Genetik mühendisliği biyorafineri platformu: Genetik mühendisliğinin kullanılmasıyla yeni bitki türlerinin yada kimyasalların daha fazla miktarlarda üretimini sağlar (Doelle ve ark., 2009).

2.3. Lignoselülozik Biyokütle

Lignoselülozik biyokütle selüloz, hemiselüloz ve lignin olmak üzere başlıca üç ana bileşenden oluşur. Selüloz mikrofibriller hemiselüloz ve lignin matrisi içerisine dahil edilmiş bir yapı oluştururlar. Yapının geri kalan kısmında daha düşük oranlarda düşük molekül ağırlıklı organik bileşen olan ekstraktifler ve inorganik bileşik olan kül bulunmaktadır. Lignoselülozik biyokütlenin yapısı Görsel 2.1’de gösterilmiştir. Biyokütle kimyasal bileşimi bitki türüne, ekim koşullarına ve bitki yaşına bağlı olarak değişmektedir. Çeşitli lignoselülozik biyokütlelerin kimyasal kompozisyonları Çizelge 2.1’de verilmektedir (Machado vd., 2016).



Görsel 2.1. Lignoselülozik biyokütlenin yapısı

Kaynak: Kumar vd., 2009

Çizelge 2.1. Çeşitli lignoselülozik biyokütlelerin kimyasal kompozisyonları

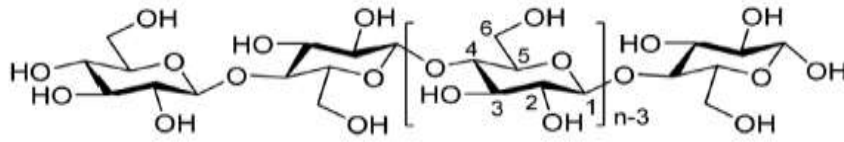
Lignoselülozik Materyal	Selüloz (%)	Hemiselüloz (%)	Lignin (%)
Şeker kamışı küspesi	40	24	25
Mısır samanı	40	25	17
Mısır unu	39	35	15
Mısır lifi	15	35	8
Pamuk sapı	31	11	30
Çeltik samanı	35	25	12
Soya samanı	25	12	18
Buğday kepeği	10-15	35 - 39	8,3 – 12,5
Buğday samanı	38.2	21.2	23.4
Çim	25 - 40	35 - 50	10 - 30
Sert ağaç	44.7	18.6	26.4
Yumuşak ağaç	44.6	21.9	27.7
Kağıt kalıntıları	76	13	11

Kaynak: Machado vd., 2016

2.3.1. Selüloz

Selüloz, dünyadaki en büyük doğal polimerdir. Bir homopolimer olup, yinelenen β -sellobiyoz birimleri ve iki D-glikoz molekülü tarafından oluşturulan bir disakkarit molekülü β -1,4 glikozidik bağları ile bağlıdır.

β -sellobiyozdaki glikoz birimleri komşu moleküllerine göre ters çevrilmiş olup, bir doğrusal glukoz zinciri oluşturur. Zincir doğrusallığı, moleküllerin yakınlığını sağlar, molekül içinde ve dışında hidrojen bağı oluşumunu kolaylaştırır ve sonuç olarak, uzun ve kompakt yarı kristalin mikrofibriller oluştururlar. Mikro fibril boyları uzun olduğundan bazı bölgeler sırasız ve amorf olur. Selüloza kristal yapı kazandıran özellikler, gerilime karşı yüksek direnç sağlar ve selülozu suda ve diğer çözücülerin büyük bir kısmında çözünmez hale getirir. Selüloz molekülünün şematik gösterimi Görsel 2.2’de verilmiştir.



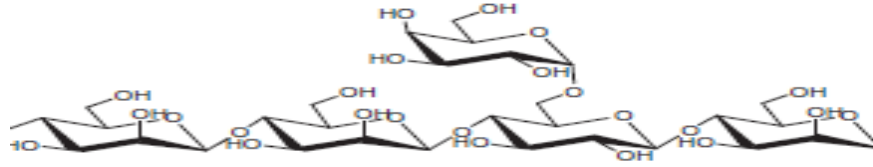
Görsel 2.2. Selüloz molekülünün şematik gösterimi

Kaynak: Hu vd., 2015

2.3.2. Hemiselüloz

Hemiselülozlar, D-glikoz, D-galaktoz, D-mannoz, D-ksiloz, L-arabinoz, glukuronik asit ve 4-O-metil-glukuronik asitin oluşturduğu kompleks heteropolisakkaritlerdir. Bu polimerler amorf olup, asetik asitin yüksek oranda yerine geçen ve selüloz ile kolayca etkileşime giren, tüm yapıya stabilite ve esneklik sağlayan mevcut dallardan oluşur.

Monosakkaritler birbirlerine β -1,4 ve β -1,3 glikozidik bağlarla bağlanırlar. Sert ağaçlarda ve tarımsal bitkilerde yapısal blok olan en bol hemiselüloz, ksiloz ünitelerinden oluşan ksilan polimeridir. Yumuşak ağaçlarda ise yapısal blok glukomannan bol miktarda bulunur. Glukomannan, D-mannoz ve D-glikoz doğrusal zincirlerinin β -1,4 glikozidik bağlarla ve bazı dallarla bağlanmasından oluşur. Hemiselülozlarda bulunan bazı şekerler ise lignin ile birleşerek karbonhidrat-lignin kompleksleri oluşturur. Hemiselüloz molekülünün şematik gösterimi Görsel 2.3’de verilmiştir.

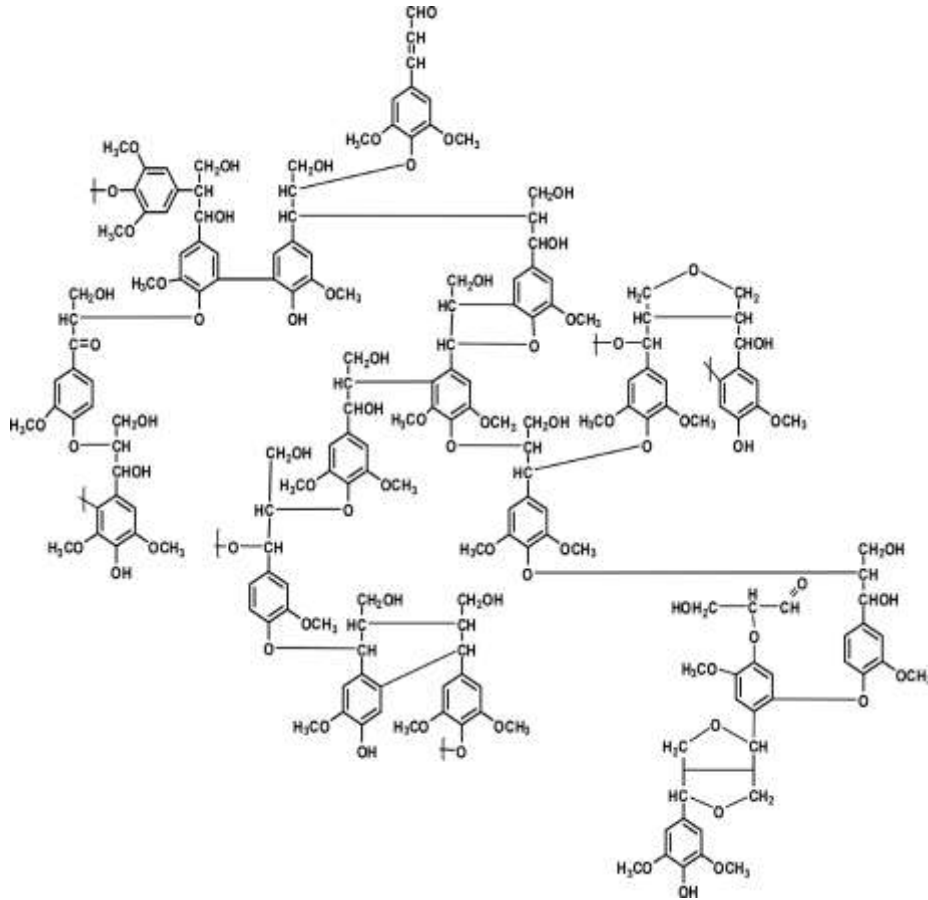


Görsel 2.3. Hemiselüloz molekülünün şematik gösterimi

Kaynak: Rasmussen vd., 2014

2.3.3. Lignin

Lignin, p-kumaril alkol, koniferil alkol ve sinapil alkolden oluşan amorf bir heteropolimerdir. Lignin bileşenlerinin yapısı düzgün değildir ve biyokütlenin türüne göre değişir. Yumuşak odun lignininde ana yapısal blok, koniferil alkoldür ve az miktarda p-kumaril alkol bulunur. Sert ağaçlardaki lignin yapısında ise hem koniferil hem de sinapil alkoller ile birlikte az miktarda p-kumaril alkol bulunur. Lignin molekülünün şematik gösterimi Görsel 2.4’de verilmiştir.



Görsel 2.4. Okaliptüs lignin molekülünün şematik gösterimi

Kaynak: Machado vd., 2016

Bu üç polimer arasındaki moleküler etkileşim biyokütlenin dayanımını belirlemektedir. Selülozun mikrofibril kristal yapısı hücre duvarını kimyasal ve biyolojik hidrolizlere karşı dayanıklı yapar. Bunun yanı sıra mikrofibrillerin lignin, hemiselülozlar ve selülozun amorf bölgeleri tarafından kapsanması da katalitik enzimlerin mikrofibrillere erişmesini zorlaştırmaktadır (Machado vd., 2016).

2.4. Platform Kimyasallar

Biyokütlenin değerli ürünlere dönüşümünde, biyokütle türevi moleküllerin sıralı bir dizi dönüşümü öngörülmektedir, bu moleküller platform moleküller olarak adlandırılmaktadır. Bu moleküller Amerikan Enerji Bakanlığı (DOE) tarafından 2004 yılında belirlenmiş ve şeker molekülleri (glikoz, ksiloz), polyoller (sorbitol, ksilitol, gliserol), furanlar (furfural, 5-hidroksimetilfurfural), ve asitleri (suksinik, levulinik, laktik) kapsamaktadır. Bunlar biyorafineri olarak adlandırılan tesislerde, üretimleri ve eş zamanlı olarak yakıtlara ve kimyasallara dönüşüm işlemlerinde ticari teknolojilerin varlığı gibi birkaç gösterge temel alınarak seçilmiştir.

Fosil hammaddelerden elde edilen ve aslında fonksiyonel olma özelliği taşımayan alkan moleküllerinin aksine, platform moleküller çok fonksiyoneldir. Platform moleküller pek çok değerli kimyasala alkanlardan başladığında daha az basamakta dönüşebilirler (Climent vd.,2014).

Lignoselülozik biyokütlenin yakıt ve kimyasallara dönüşümü için gazlaştırma, piroliz ve önişlem/hidroliz işlemleri uygulanmaktadır. Gazlaştırma ve piroliz lignoselülozdan yakıt ve kimyasalların üretiminde önemli rol oynayan sentez gazı ve biyo-oil gibi sıvı ürünlerin elde edilmesi için uygulanan termal işlemlerdir. Ancak bu işlemler için yüksek sıcaklıklar gereklidir. Bu durum reaksiyon sırasında elde edilen ürünlerin kimyasal açıdan kontrolünü zorlaştırır. Reaksiyon ortamı çok fazla safsızlık içerdiğinden dolayı sistemin değerli kimyasalların üretiminden önce derinlemesine temizlenmesi gerekmektedir. Önişlem/hidroliz ise lignoselülozun lignin ve karbonhidrat bileşenlerinin ayırma/parçalama işlemlerini kapsar. Lignin çeşitli prosesler için ısı ve elektrik sağlamak için yakılırken; şeker üniteleri biyokimyasal ve biyolojik yollar izlenerek yakıt ve kimyasallara dönüştürülebilir. Lignoselüloz yapısını oluşturan selüloz ve hemiselüloz bileşenleri için çeşitli katalitik yöntemler kullanılarak platform

kimyasallar elde edilebilir. Platform kimyasalların üretimini takiben çeşitli katalitik stratejilerle ise bu platformların yakıt ve kimyasallara dönüştürülmesi sağlanabilir. (De vd., 2015).

2.4.1. HMF

Hidroksimetilfurfural (HMF) aynı zamanda 5-(hidroksimetil)-2-furankarboksaldehit ve 5-(hidroksimetil)-2-furaldehit olarak da bilinir. Araştırmacıların ilgisini çeken bu molekül yüzyılı aşkın bir süredir araştırılmaktadır. Aynı zamanda bir furan halkası da olan HMF hidroksil ve aldehit gruplarını içermekte, bu grupların varlığından kaynaklanan çeşitli işlevselliklere sahip olmaktadır. Sarı renkli bir katı olan HMF'nin erime noktası 28 ile 34 °C; kaynama noktası ise 114 ile 116 °C arasındadır. Yoğunluğu 1.206 g /mL olarak belirtilmiştir. Su, metanol, etanol, benzen, aseton, kloroform, etil asetat ve formaldehit gibi çözücüler içerisinde çözünebilir.

HMF yüksek potansiyeli ile biyokütle türevi ara ürünlerin üretiminde kilit rol oynamasından dolayı ortaya çıkan biyolojik temelli ekonomide 'uyuyan dev' olarak tasvir edilmiştir. HMF'nin petrol türevi kimyasallardan biri olduğu söylenir; ancak yenilenebilir kaynaklardan da kolaylıkla sentezlenebilir ve mineral petrol bazlı organik bir kimyası vardır. Potansiyel kullanımları ile çok sayıda kimyasal HMF'den üretilebilir. Ara ürün olmasının yanı sıra HMF'nin yakıt hücrelerinde olduğu gibi kendi başına potansiyel kullanımları da mevcuttur. HMF'nin anahtar platform olarak görülmesinin ana sebebi kolay bulunabilirliği ve maliyetinden kaynaklanmaktadır (Mukherjee vd., 2015).

HMF geniş çapta kullanım alanına sahiptir. Oksidasyon reaksiyonları ile 2,5-furan dikarboksilik asit (poliamid sentezinde teraftalik asite alternatif olarak, poliüretan ve polyester), 2,5-diformilfuran (diamin sentezi, Schiff bazları), 5-hidroksimetil 2-furankarboksilik asit (2,5-furan dikarboksilik asit için ortam) üretilebilir. HMF'nin hidrojenasyonu ile 2,5 dimetil furan (yakıt), 2,5-bis(hidroksimetil)furan (poliüretan köpük), 2,5-bis(hidroksimetil)tetrahidrofuran (polyester) üretilebilir. Ulaşımında yakıt olarak kullanılan uzun zincirli alkanların üretimi de mümkündür. Ayrıca HMF'nin halka hidrojenasyonu ile plastik ve çeşitli kimyasalların üretiminde kullanılan 1,6- heksandiol elde edilebilir ve 1,6- heksandiol daha sonra aminasyon ile naylon-6'nın monomeri olan kaprolaktama dönüşebilir. HMF'nin rehidrasyon reaksiyonu ile çeşitli kimyasalların sentezlerinde kullanılan formik ve levulinik asit üretilir. HMF'nin eterifikasyonu ile 5-alkoksimetilfurfural (potansiyel dizel katkısı) ve devamında da etanolizis reaksiyonu ile

alkil levulinat (değerli kimyasal, çözücü, katkı maddesi) üretilebilir (Bhaumik ve ark., 2016).

Selülozun HMF'ye dönüşümü çeşitli anahtar adımlar içerir. Önce selüloz hidroliz reaksiyonu ile glikoza hidrolize olur. Glikoz ile fruktoz arasında izomerizasyon reaksiyonu gerçekleşir ve fruktoz dehidrasyon reaksiyonu ile HMF'ye dönüşür (Deng vd., 2015). Fruktozu HMF'ye dönüştürmek daha kolaydır, ancak glikozun bulunabilirliği fruktoza göre daha fazladır, bu da HMF'ye dönüşüm açısından daha iyi bir aday olabileceği anlamına gelmektedir. Hammadde olarak glikozu kullanmak için glukozu fruktoza dönüştüren bir katalizör kullanılabilir (Mukherjee vd., 2015).

Hidroliz reaksiyonunun selüloz yapısındaki glikozidik oksijenlerin protonasyonunu takiben glikozidik bağların ayrılması ile gerçekleştiği düşünülmektedir. Çünkü selüloz yapısında büyük hidrojen bağlarının bulunması pek çok çözücü ortamında aktif asit alanların glikozidik bağlara ulaşması açısından selülozun çözünürlüğünü zorlaştırır (Deng vd., 2015). Selülozun heksoz şekerlere hidrolizi sonrası bu şekerler asit katalizör varlığında 3 mol su kaybederler ve HMF oluşur (Mukherjee vd., 2015).

2.4.2. Levulinik asit

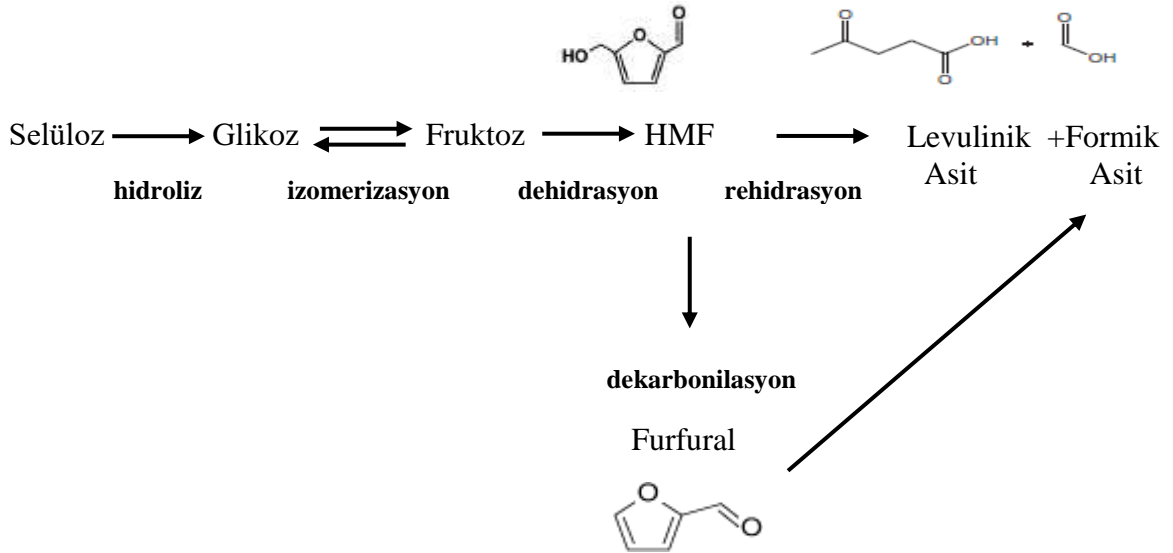
4-okso-pentanoik asit olarak da bilinen levulinik asit, renksiz, kristal yapıya sahip bir bileşiktir. Bu bileşiğin (ticari ürün sarı renkte), erime noktası 33 ile 37 °C arasında; kaynama noktası ise 245 ile 246 °C arasında değişir. Yoğunluğu yaklaşık 1.14 g / mL olarak belirtilmiştir. Sıcak suda ve ayrıca etanol, dietil eter, kloroform, aseton, seyreltik asitler, vb. içerisinde çözünür. Suda, levulinik asidin pKa değeri (25 °C) 4.59'dur. Asitliği, bu değer sayesinde çoğu karboksilik asitler ile kıyaslanabilir. Karbonil ve karboksi grupları olmak üzere iki adet reaktif fonksiyonel grup taşır. Dolayısıyla çok çeşitli sentetik dönüşümler için uygun olmaktadır (Mukherjee vd., 2015).

Levulinik asit, 5-HMF'nin rehidrasyon reaksiyonu ile formik asit ile birlikte eşmolar olarak oluşmaktadır (Yu vd., 2016). Ara ürün olarak hedef ürünlere dönüşmesi açısından son derece umut vericidir. Amerikan Enerji Bakanlığı'nın 2004'teki Biyokütle Programı'ndaki biyokütleden elde edilen gelecek vaat eden katma değeri yüksek kimyasallar listesinde ilk 12'de yer almaktadır ve bu özelliği ile en önemli biyorafineri hedef ürünü olmaktadır. Levulinik asit potansiyelinin fark edilmesi yeni bir durum değildir, 1870'lerde tespit edilmiş ve 1956'da levulinik asit, türevleri ve potansiyel uygulamaları rapor halinde yayımlanmıştır. Buna karşın, levulinik asitin ticari potansiyel

uygulamaları yavaş gelişim göstermektedir. Pahalı hammaddeler, düşük verimler, yüksek ekipman maliyetleri, geri dönüşümde karşılaşılan problemler gibi sorunlar bu durumun nedenleri olarak sıralanabilir. Yine de, günümüzde kişisel bakım ürünleri, yağlayıcılar, adsorbanlar, elektronik, fotoğrafçılık, piller ve ilaç salınım sistemleri gibi çeşitli endüstriyel sektörlerde kullanılmaktadır. Ara ürün olarak çok çeşitli pazar uygulamalarına sahip olan levulinik asitin düşük maliyetle üretimi ancak kullanımının büyük ölçüde geliştirilmesi ile sağlanabilir (Mukherjee vd., 2015).

Levulinik asitten difenolik asit (epoksi reçine, yağlayıcı, yapıştırıcı, boya, polimer), suksinik asit (polimer, çözücü, pestisid), δ -aminolevulinik asit (böcek ilaçları, kanser tedavisi), metiltetrahidrofuran (yakıt katkısı, çözücü), etil levulinat (yakıt katkısı, gıda aromaları), γ -valerolakton (GVL) (çözücü, yakıt katkısı, biyoyakıt, polimer), çeşitli levulinik asit esterleri (çözücü), α -angelikalakton (yakıt katkısı, çözücü), sodyum levulinat (antifriz), kalsiyum levulinat (antifriz, eczacılık), 1,4-bütandiol (polimer, çözücü, değerli kimyasallar), valerik (pentanoik) asit (yakıt katkısı), 5-nonanon (boyalar, reçineler) üretilmektedir (Mukherjee vd., 2015).

Biyokütlenin önemli bileşenlerinden biri olan selülozdan HMF ve levulinik asit ile diğer yan ürünlerin oluşum mekanizması Görsel 2.5'te verilmiştir.



Görsel 2.5. Selülozdan HMF ve levulinik asit ile diğer yan ürünlerin oluşumu

Kaynak: Climent vd., 2014

2.4.3. Furfural

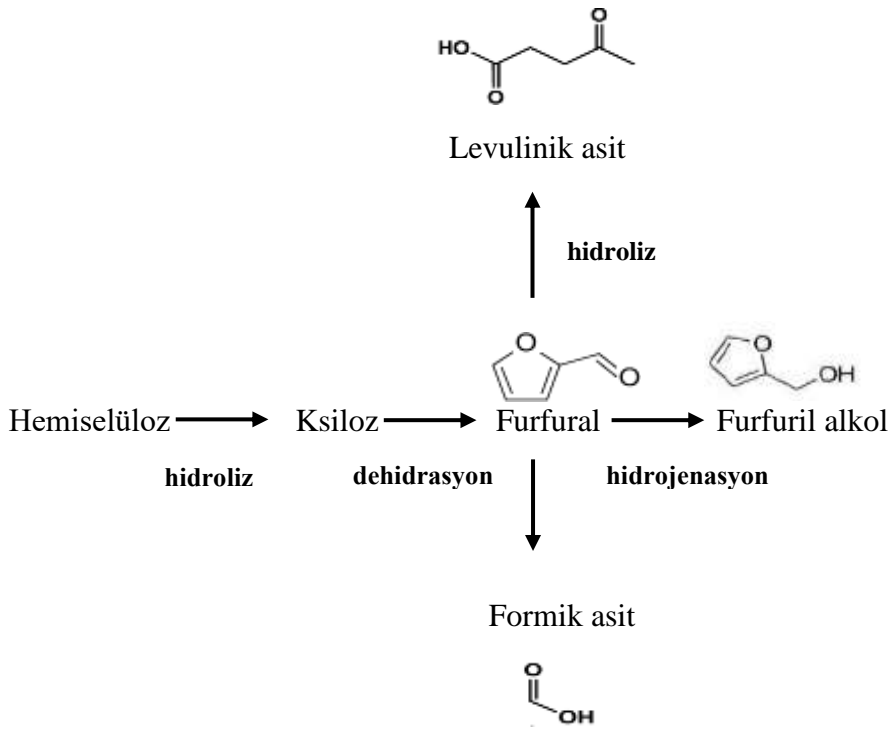
Furfural kimyasal yapısı 5-hidroksimetilfurfurala benzeyen ve furan türevi bir kimyasaldır. Bu heterosiklik ve aromatik aldehit ($C_5H_4O_2$) ayrıca 2-furankarboksialdehit, furaldehit, 2-furanaldehit, fural ve furfuraldehit olarak da bilinir. Furfuralın mükemmel fiziksel özellikleri viskozite ile sıcaklık arasındaki ilişkiyi geliştirerek yağlayıcı yağlardan aromatiklerin uzaklaştırılması, ateşleme özelliklerini geliştirmek için dizelten aromatiklerin uzaklaştırılması, polimerlerin çapraz bağlanması ve fungusit olarak kullanılması gibi çeşitli uygulama alanlarında seçiciliğini artırır. Kaynama noktası 162 °C, yoğunluğu ise 1,16 g/cm³ olarak belirtilmiştir (Machato vd., 2016).

Furfuralın endüstriyel pek çok uygulama alanı olduğu ve hidrojenasyon reaksiyonu ile furfural alkol (reçine, yapıştırıcı, yapıştırma ajanı, çözücü), 2-metilfuran (alternatif yakıt, tatlandırma ajanı) ve 2-metiltetrahidrofuran (biyoyakıt, tetrahidrofuran yer değiştirip yüksek sıcaklıkta reaksiyonlara girebilir) eldesinde kullanıldığı bilinmektedir. Benzer olarak furfural ayrıca Aldol yoğunlaşma reaksiyonları ile ulaşımda yakıt olarak kullanılan alkanların sentezinde de kullanılır. Burada furan halkalarının doygunluğu önem taşımaktadır. Doymuş bileşikler furan ve metil furandan elde edilen yoğunlaşma ürünlerinden daha iyi yakıt özellikleri (setan sayısı, akma noktası) göstermektedirler. Ayrıca furfural oksidasyon reaksiyonları ile furoik asit (nylon eldesi, optik teknolojiler, gıda ürünleri, tatlandırma ajanı, prezervatif) ve maleik asit (çeşitli değerli kimyasal sentezleri) üretiminde de kullanılabilir. Bunun yanında Buhar fazlı dekarbonilasyon reaksiyonu ile platform kimyasal olarak kullanılan furan sentezi uygulamalarında yer almaktadır. Furfuralın hidrolizinden pek çok kimyasalın sentezinde kullanılan levulinik asit üretilmektedir. Dahası furfural petrol türevi olmayan yenilenebilir çözücü olarak doğrudan da kullanılabilir.

Pentozan (hemiselüloz) polisakkariti birbirine glikozidik bağlarla bağlanmış C5 şeker ünitelerinden oluşmaktadır. Dolayısıyla pentozandan furfural sentezi için pentozan hidroliz reaksiyonu ile C5 şekerlerine dönüşür, C5 şekerleri ise daha sonra dehidrasyon ile furfurala dönüşür. Protonik asit ile katalizlenen pentozanın furfurala tipik dönüşüm reaksiyonunda önce üç değerlikli oksijen elde etmek için glikozidik oksijen protonlanır. C-O bağı ayrılır ve böylece karbon halkası bir karbokasyon kazanmış olur. Su karbokatyona saldırır ve proton serbest kalır. Bu süreç tüm glikozentoidik bağlar

ayrılana kadar devam eder. Önce şekerler oluşur, bunlar asit katalizörü varlığında her adımda 3 mol su kaybederler. Mekanizma, su moleküllerinin iki 1,2 eliminasyonunu ve bir 1,4 eliminasyonunu gösterir. 1,2 eliminasyon aşamasında iki komşu karbon atomunun çift bağ oluşumunda yer almaktadır. Bununla birlikte, 1,4 eliminasyon durumunda, iki karbon atomu birbirinden başka iki karbon atomuyla ayrılır. Böylece furfural şekerlerden elde edilmiş olur (Bhaumik ve ark., 2016).

Hemiselülozdan furfural ve diğer yan ürünlerin oluşum mekanizması Görsel 2.6'da verilmiştir.



Görsel 2.6. Hemiselülozdan furfural ve diğer yan ürünlerin oluşumu

Kaynak: Climent vd., 2014

2.5. Biyorafinerilerde Katalizör Kullanımı ve Önemi

Biyokütlenin değerli kimyasallara dönüşümünde katalizörler büyük rol oynamaktadır. Günümüzde de nispeten az sayıda araştırmacı bu konu üzerine çalışmaktadır. Çevresel ve ekonomik zorlukların üstesinden gelmenin önemini göz önünde bulundurarak, bu heyecan verici araştırma alanını geliştirmek için işgücü güçlendirilmelidir. En önemlisi, yeni süreçlerin ekoloji ve ekonomi açısından faydalarını doğrulamak için yaşam döngüsü analiz çalışmaları paralel yürütülmelidir (Gazzelot.,

2007). Bu konuda, katı asit katalizörlerin ürünlerden kolay ayrılması ve tekrar kullanılabilir olması çevre dostu teknolojiler açısından dikkat çekmektedir. Ayrıca bu sebeplerden dolayı endüstriyel olarak da tercih edilmektedirler. Yüksek sıcaklıklarda kullanılabilir, alıkonma süresini düşürebilirler (Mukherjee vd., 2015).

2.5.1. Katı asit katalizörler

Kimyasal önişlem ve hidroliz tekniklerinde homojen katalizörler reaksiyon etkinliği ve kütle transfer mekanizmaları açısından oldukça avantajlıdır ve ilgi çekmektedirler. Ancak homojen katalizörler üründen ayrılmaması, reaktör ve ekipmanlarda korozyona sebep olması katalizörün geri kazanılamaması gibi dezavantajlara sahiptir. Öte yandan katı asit katalizörler homojen asit katalizörlerin aksine bu dezavantajların üstesinden gelebilmektedir. Ayrıca benzersiz pek çok özelliğe ve avantaja da sahiptir.

Katı asit katalizör reaksiyon sırasında proton veren ya da elektron alan katı olarak tanımlanabilir. Bu katalizörlerin katalitik fonksiyonları çoğunlukla yüzeylerinde yer alan asidik alanlardan kaynaklanmaktadır. Buna bağlı olarak, Bronsted asit alanlarına sahip katı asit katalizörler biyokütle hidrolizlerine katalizleyebilirler.

Katı asit katalizörlerin aktivite, seçicilik, katalizör ömrü, geri kazanım kolaylığı ve tekrar kullanım durumları açısından sıvı katalizörlere göre sayısız avantajları vardır (Guo vd., 2012). Ancak avantajlarının yanında katı asitlerin dezavantajları da bulunmaktadır. Hem lignoselülozik biyokütlenin hem de katalizörün suda çözünmemesi ve katı halde bulunması reaksiyon sırasında düşük etkileşim sağlar. Ne katı Bronsted asitten gelen H^+ iyonları ne de katı Lewis asitin aktif alanları reaktanta ulaşamaz. Böylece 1,4- β glikozidik bağları aktive olamaz, saldırıya uğrar ve açılır. Reaksiyon düşük aktivite ile sonuçlanır. Bir diğer zorluk ise, biyokütle uygulamalarında reaksiyona girmeyen selüloz ile katalizör üzerine adsorplanmış olan yapışkan kalıntılar ve çözünür olamayan ürünlerin ayrılması kolay değildir (Zhou vd., 2011). Ayrıca katı asitlerin sulu ortamda kullanılmaları asit dayanıklılıklarını ve aktivitelerini düşürür. Sonuç olarak iyi bir katı asit katalizör suya dayanıklı, güçlü asitliğe sahip ve polisakkaritlerle etkileşim açısından fazla miktarda asit alan bulundurulmalıdır (Guo vd., 2012). Toksik özellikleri ve maliyeti de önem taşımaktadır (Mukherjee vd., 2015).

Katı asit katalizörlerin tekrar kullanımları sırasında katalitik aktivitelerinde düşüşler görülmektedir. Bu durum, kok, huminler gibi katalizörün üzerinde biriken

ürünlerle birlikte çökelme reaksiyonlarından yada aktif metal yada asit gruplarının yapıdan ayrılması sebebiyle kaynaklanıyor olabilir. Aktivite kayıplarını önlemek için 400-500 °C sıcaklıklarda 3-4 saat boyunca kalsinasyon her kullanımda uygulanabilir. Yüksek sıcaklıklarda stabil olmayan katalizörler için ise, H₂O₂, HCl, etanol, metanol, NaOH ve asetonla yıkanarak katalizör tekrar kullanılabilir.

Biyorafineri konseptinde kullanılan çok çeşitli katı asit katalizörler mevcuttur. Katyon değişim reçineleri, metal oksitler, H-form zeolitler, heteropoli asitler, fonksiyonlandırılmış silikalar, destekli katalizörler katı asit katalizör örnekleridir (Mukherjee vd., 2015).

2.5.2. Destekli katalizörler

Destekli katalizörler çeşitli endüstri dallarında çok önemli bir rol üstlenmişlerdir. Destek maddesi yüksek yüzey alanı ve aktif bileşenlerin dağılımı konusunda stabilite sağlar. Yüzey kimyası tarafından belirlenen aktif faz-destek etkileşimleri, dağılım ve kimyasal durumdan sorumludur. Destekler çoğunlukla inert olarak kabul edilmekle birlikte, genellikle durum böyle değildir. Destekler katalitik süreci aktif bir şekilde etkileyebilir. Yüksek yüzey alanlarına ulaşmak ve dağılık olan aktif fazı stabilize etmek için, destekler tipik olarak yüksek ısıl dayanıklılığa sahip gözenekli malzemelerdir. Endüstriyel proseslerde uygulama için yeterli bir mekanik mukavemete sahip olmalıdırlar (Deutschman vd., 2009).

Destek malzemesinin seçimi, destek öncesi OH gruplarının yüzey alanını arttırmak için HCl ile muamele, reaktif yüklemesi (genellikle tek tabakada en iyi olduğu varsayılır), hazırlama metodu ve sentez sonrası kalsinasyon işlemleri (reaktifi sabitlemek için) ve uygulanacak koşullar dikkate alınmalıdır.

Destekli katalizörlerde aktif alanların termal bozunması (bazı sütunlu killer dışında destekler stabil özellikler gösterir), aktif alanlarla atmosfer arasında reaksiyonların oluşması (CO adsorbe edilebilir, karbonatlar oluşur), aktif alanların kaybı (organik karışımın kontaminasyonu ve katalizörün tekrar kullanılmasını önler) gibi nedenlerden dolayı aktivite sınırlamaları oluşabilir.

Destekli katalizörlerde yüzey özelliklerinin belirlenmesi, destek ve reaktif arasındaki etkileşimin dayanıklılığının incelenmesi, Lewis ve Bronsted asit alanlarının belirlenmesi, destek maddesinde reaksiyon sonrası değişim olup olmadığının incelenmesi kullanım açısından faydalı olacaktır (Clark ve ark., 1996).

Yığın malzemelerin birçoğu destek olarak da işlev görebilir. En sık kullanılan destekler, geçişli alüminalar, α - Al_2O_3 , SiO_2 , MCM-41, TiO_2 (anataz), ZrO_2 (tetragonal), MgO vb. ile ikili oksitler içeren amorf SiO_2 - Al_2O_3 ve üçlü oksitler içeren zeolitlerdir. Alüminofosfatlar, mullit, kieselguhr, boksit ve kalsiyum alüminat ilave potansiyel katalizör destekleri olarak kullanılabilir. Çeşitli formlardaki karbonlar (odun kömürü, aktif karbon) yüksek sıcaklıkta oksijen gerekmedikçe destek olarak uygulanabilir (Deutschman vd., 2009).

2.5.3. Destekli katalizör hazırlama yöntemleri

Destekli katalizör hazırlamada emdirme (ıslak ve kuru olarak uygulanır), çökeltme, adsorpsiyon, katı karışımların homojenleştirilmesi, iyon değişimi, Sol-gel teknikleri, desteğin klorlanması ve türevlendirilmesi gibi teknikler kullanılmaktadır (Clark ve ark., 1996).

2.5.3.1. Emdirme yöntemi

Emdirme yöntemi destekli katalizör hazırlamada yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Emdirme yöntemi üç aşamayı kapsamaktadır: desteğin emdirme çözeltisi ile belli bir süre temas etmesi, sıvının uzaklaştırılması için kurutma işlemi ve katalizörün kalsinasyon, indirgeme veya başka bir yöntemle aktive edilmesi. Kullanılan çözeltinin toplam miktarına bağlı olarak ıslak ve kuru olmak üzere iki emdirme yöntemi vardır. Kuru emdirme yönteminde, emdirme için kullanılan çözücü hacmi, desteğin gözenek hacmine eşittir ve çözünen madde destek yüzeyi üzerinde daha iyi dağılır. Süreç, endüstride sürekli olarak uygulanabilir. Tekrarlanabilir bir yöntemdir. Destek ve reaktif birbirine yapışır ve homojen bir dağılım olur. Kristal yapı ve yüzey morfolojisi gibi işlem parametrelerini kontrol etmek kolaydır (Tao vd., 2005).

Islak emdirme yönteminin uygulanması kolaydır, bu yüzden yaygın olarak kullanılır. Ancak, genel olarak, bir destek üzerinde aktif fazın dağılımı kontrol edilememektedir. Yani, desteğin yüzeyinde homojen bir reaktif dağılımının garantisi yoktur. Bu durumun başlıca nedenleri vardır. Çözelti içindeki türler (destek maddesine tutunmasını istediğimiz reaktifler) ile destek arasındaki güçlü etkileşimler, türlerin gözeneklerin tabanına ulaşmasını önleyebilir. Bir diğer sebep ise, kurutma aşamasında (örneğin, bir döner buharlaştırıcı içinde), desteğin bir kısmının kuru olması, şişenin kenarına yapışması ve bir başka bölümün hala kalan çözeltiyle temas halinde olmasıdır.

Bu gibi durumlarda, farklı destek parçacıkları üzerine reaktif miktarı farklı olabilir, bu da farklı yüzey yoğunluklarına ve dağınık ve yığılmış türlerin dağınık dağılımına neden olur (Debecker vd., 2010).

Bu yöntemde, aktif bileşenlerin birikimi söz konusudur. Bu birikim niceliksel değildir. İşlem sırasında yüzeyde çeşitli değişiklikler de meydana gelebilir. Örneğin yüzey alanı kaybolabilir. Ancak iyon ve katı arasındaki iyi bir etkileşim söz konusuysa iyi sonuçlar elde edilebilir (Haber vd., 1995).

2.5.3.2. Çökelme

Destekler çoğunlukla toz olarak tuz çözeltisi ile bulamaç haline getirilir ve ortama alkali eklenir. Toplu halde çökelmeyi önlemek için hızlı karıştırma şarttır. Düzgün bir çökelme işlemi geleneksel alkaliler yerine üre kullanılarak da sağlanabilir. Üre, bulamaç haline getirilmiş tuz ve destek maddesine uygun miktarda eklenir ve karışım karıştırılarak ısıtılır. Bu metoda birikmeyle çökelme denir ve özellikle yüksek derecede aktif Ni - SiO₂ veya Ni - Al₂O₃ katalizörlerinin üretiminde kullanılır (Deutschmann vd., 2009). Az çözünen reaktifler için uygun olmakla birlikte kontrolü zordur (Clark ve ark., 1996).

2.5.3.3. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir destek üzerinde az miktarda aktif bileşenin düzenli olarak dağılmasını sağlamak için çok iyi bir yöntemdir. Metal tuzu çözeltileri ile karıştırılan tozlar veya partiküller, adsorpsiyon izotermine uygun olarak tuz iyonlarının denge miktarlarını adsorbe eder. Adsorpsiyon taşıyıcı yüzeyin özelliklerine bağlı olarak katyonik veya anyonik olabilir. Örneğin, alümina (adsorpsiyon koşullarına bağlı olarak, çoğunlukla çözeltinin pH'ı) hem katyonları hem de anyonları adsorbe eder. Silika zayıf şekilde katyonları adsorbe ederken, magnezyum anyonları güçlü bir şekilde adsorbe eder (Deutschmann vd., 2009). Uygulanması kolay bir yöntemdir; ancak verimler düşük seyredebilir (Clark ve ark., 1996).

2.5.3.4. İyon değişimi

İyon değişimi, iyonik adsorpsiyonla benzerlik göstermektedir; ancak protonlar dışındaki iyonların değişimi söz konusu olmaktadır. Na⁺ veya NH⁴⁺ gibi daha az valans iyonlar, Ni²⁺ veya Pt⁴⁺ gibi yüksek valans iyonları ile yer değiştirilebilir. Bu yöntem esas olarak, metal içeren zeolitlerin, örneğin, Ni veya Pd içeren Y zeolitlerin veya petrol rafine etme işlemlerinde kullanılan mordenitlerin hazırlanmasında kullanılır (Deutschmann vd.,

2009). Değiştirilebilir iyonlara sahip materyaller için basit ve etkili (çoğunlukla zeolitler ve killer) bir yöntemdir (Clark ve ark., 1996).

2.5.3.5. Sol-jel işlemi

Sol-jel işlemi, bir jel oluşumunu takiben sol oluşumunu içeren bir süreçtir. Bir inorganik tuz veya bir metal alkoksitin hidrolize edilmesi ve kısmi yoğunlaştırılması ile bir sol (katı taneciklerin 1 mm'den küçük sıvı süspansiyonu) elde edilir. Sol parçacıklarının bir sonraki adımda üç boyutlu ağ yapısına yoğunlaşması jel oluşumu ile sonuçlanır. Jelin gözenekliliği ve mukavemeti, oluşum koşullarından oldukça etkilenmektedir. Örneğin yavaş pıhtılaşma (tortu haline gelme), yüksek sıcaklık veya işlem sonrası hidrotermal proses ile jelin kristalin fraksiyonu artar (Deutschmann vd., 2009). İşlem için bir destek maddesine ihtiyaç duyulmaz. Silan monomeri sentezlenmelidir. İşlem sırasında malzeme yapısını kontrol etmek zordur (Clark ve ark., 1996).

2.5.3.6. Desteğin Klorlanması ve Türevlendirilmesi

Yüzeyin klorlanması verimi yüksek ve uygulaması kolay bir işlemdir. Si-Cl grupları oldukça reaktif davranmaktadır. Daha ileri reaksiyonlarda, bir organometal bileşiği oluşabilir (Clark ve ark., 1996).

2.6. Killer

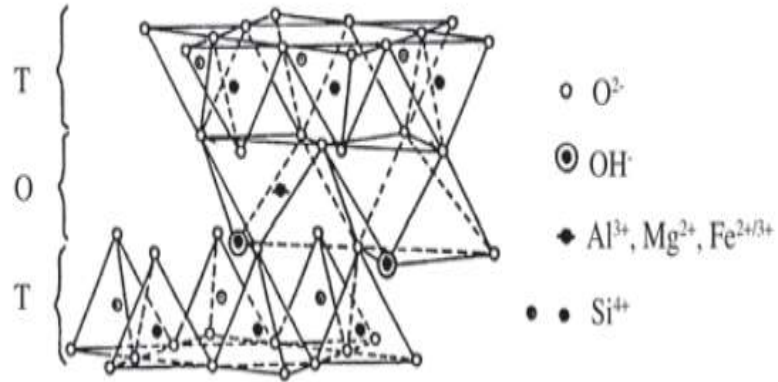
Destek materyali olarak sıklıkla karşımıza çıkan killer, alüminasilikat grubudur ve sahip oldukları asitlik, şişme, iyon değişimi, çok yönlülük, çalışma kolaylığı, yüksek verim ve seçicilik, düşük maliyet gibi özelliklerden dolayı çok geniş uygulama alanı bulmaktadır.

Killer katyonik ve anyonik killer olmak üzere iki grupta toplanabilir. Katyonik killer negatif yüklü alüminosilikat katmanlarına sahiptirler ve yükü dengelemek için ara katmanlarda küçük katyonlar içerirler. Anyonik killer ise pozitif yüklü anyonlarla yüklenmiştir ve su molekülleri ve brucite tipi metal hidroksit bulunduran tabakalara sahiptir. Kil mineralleri, fillosilikat ailesinin (yani, iki boyutlu bir yapıya dayanan katmanlı silikatlar veya silikatlar) hidrose silikatları olup, burada temel yapı taşları Si (O, OH) 4 tetrahedra ve M (O, OH) 6 oktahedradır (burada M = Al³⁺, Mg²⁺, Fe³⁺ veya Fe²⁺). Bir tetrahedra tabakasının bir oktahedra tabakasıyla kombinasyonu, 1: 1 mineralleri (sırasıyla M = Al³⁺ veya Mg²⁺ için kaolinitler veya serpantinitler) için katman kalınlığı

(kalınlığı yaklaşık 0,7 nm) sağlar. 2: 1 tipi killer için ise (kalınlık yaklaşık 1.0 nm) bir oktahedra tabakası iki Si-tetrahedra tabakası arasında sıkıştırılmış halde bulunur. Kil mineralleri, birim hücre başına düşen oktahedrik alanların sayısına dayanılarak dioktahedral veya trioktahedral olabilir; bu da, oktahedral tabakalardaki mevcut katyona (örn., Al^{3+} veya Mg^{2+}) bağlıdır (Kumar vd., 2014).

2.6.1. Montmorillonit

Montmorillonit $M_x(Al_{2-x}Mg_x)(Si_4)O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ molekül formülüne sahip dioktahedral katman tipli bir kildir. Montmorillonit kil minerallerinin 2: 1 smektit ailesindedir. Alüminosilikat tabakalardan oluşur ve burada bir oktahedral alüminyum levha iki tetrahedral silika tabakası arasında sıkıştırılmış halde bulunur. İki tabaka arasındaki mesafe tabaka aralığı olarak bilinirken, tabaka aralığı ve tek bir alüminosilikat tabakasının kalınlığının toplamı temel aralığı oluşturur. Alüminosilikat tabakalarında, Si_4 + iyonlarının üç değerlikli metal katyonları ve Al^{3+} iyonlarının iki değerlikli metal katyonları ile kısmi izomorf yer değişimi bir yük eksikliğine neden olur. Hidrat içerikli alkali ve toprak alkali metal katyonları (genellikle K^+ , Na^+ ve Ca^{2+}) montmorillonitin ara katmanını kaplarlar. Ara kattaki bu katyonlar son derece değişebilir durumdadır. Böylece montmorillonit, ara katta çeşitli konuk moleküllerini (metal kompleksleri, metal nanopartiküllerini ve organokatalizörleri) barındırabilir ve katyon değişim kapasitesini artırabilir (Kumar vd., 2014). Değiştirilebilir katyonların konsantrasyonuna Katyon Değiştirme Kapasitesi (CEC) adı verilir. Mineralin birim ağırlığı başına geri dönüşümlü olarak adsorbe edilen katyonların miktarına CEC denir ve genellikle kurutulmuş kil için 100 g başına mili eşdeğer cinsinden ifade edilir (Dutta vd., 2015). Bu değer sabit ve kile özgüdür. Montmorillonit ve genel olarak smektitler tipik olarak, yüksek bir katyon değişim kapasitesine sahiptir ve bu kapasite 70 ile 100 g başına 130 meq olarak belirtilmiştir (Kloprogge vd., 2006).



Değişebilir katyonlar (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) + H_2O

Görsel 2.7. Montmorillonitin yapısı (T: tetrahedral yüzey, O: oktahedral yüzey)

Kaynak: Volzone vd., 2002

Organik sentezde kullanılan en yaygın iki ticari kil katalizörü montmorillonit K-10 ve montmorillonit KSF'dir. Her ikisi de doğal montmorillonitten üretilir ve bu katalizörler arasındaki temel fark yüzey alanlarında (BET) bulunur. Asitlikleri karşılaştırılabilir olmasına rağmen montmorillonit K-10 montmorillonit KSF'ye ($40 \text{ m}^2 / \text{g}$) göre oldukça yüksek bir yüzey alanına ($270 \text{ m}^2 / \text{g}$) sahiptir.

Katalitik aktivite, reaksiyon mekanizmasına katkıda bulunan Lewis veya Bronsted asit bölgeleri ile açıklanabilir. Kil katalizörlerinin, hem Bronsted hem de Lewis asit bölgelerini içerdiği gösterilmiştir. Smektitlerin asitliği tabakalar arasındaki su miktarından etkilenir. Ara tabakada bazik ve asidik adsorpsiyon alanları mevcuttur. O düzlemlerinin ve değiştirilebilir metal katyonlarının oksijenleri, hem elektron çifti (Lewis asit yada bazı) alır hem de verir. Ara yüzey alanı ortam koşullarında su içerdiğinden, ara katmanın genel yüzey asitliğine Lewis bazlarının ve asitlerin katkısı önemsizdir. Bununla birlikte, bir organik bileşiğin adsorpsiyonu, ara katman suyunun itilerek uzaklaştırılmasını sağladığı zaman Lewis baz ve asit özellikleri ortaya çıkar. Katyonların hidrasyon kürelerindeki su molekülleri proton vericidir (Bronsted asitleri) (Jankovic ve ark., 2003).

Montmorillonit killeri çok düşük termal kararlılığa sahiptir. Kil, 200°C 'nin üzerine ısıtıldığında, ara tabakalardan su uzaklaşarak katı yapının çökmesine neden olur. Bu gibi ısı işlemleri nedeniyle kilin yüzey alanı ve aktivitesi de azalır. Isıl kararlılığı artırmak ve yüzey özelliklerini iyileştirmek için, montmorillonit killeri sıklıkla modifiye edilir. Kil doğal haliyle fazla katalitik etkinlik göstermez. İstenilen forma dönüştürmek

için etkinleştirilmesi gerekir. Al^{3+} , alüminosilikatlarda yüzeyin asidik doğasının kaynağıdır. Al^{3+} iyonları elektron çifti alıcılarıdır ve Lewis asit türünün aprotik asitleri olarak işlev görürler. Asit aktivasyon, sütunlama ve iyon yüklemesi gibi çeşitli modifikasyonlar ile kilin yapısal değiştirilerek asitlik arttırılabilir (Yadav vd., 2005).

2.7. Geçiş Metallerinin Önemi

Geçiş metalleri elektronik konfigürasyonları tamamlanmamış d orbitalleri içeren metaller olarak tanımlanır. Bu tanıma göre 3-11 grupları arasında yer alan metaller geçiş metalleridir. Aynı zamanda d-bloğuna ait olan grup 12 atomları, s^2d^{10} konfigürasyonuna sahiptir ve s^nd^{10} ($n = 1$ veya 2) konfigürasyonlu iyonlar oluşturabilirler, bu yüzden tanım gereği geçiş metalleri değildirler. Geçiş elementlerinin kısmen dolu olan d-orbitalleri, ana grup elementlerinde nadir bulunan veya bulunmayan özelliklere neden olur. Bu özelliklerin üçü, kimyasal tepkimelerde katalizör görevi görmeleri için özel önem taşımaktadır. Bu üç özellik arasında geçiş metallerinin beş veya daha fazla kimyasal bağ oluşturabilmesi, oksidasyon sayılarının yüksek oluşu ve elektron çiftlerini kabul etme, koordinasyon bileşiklerini oluşturma eğilimi yer almaktadır.

Geçiş metalleri d orbitallerini tamamlamak ve soy metal düzenine ulaşmak için elektron verici ligandları koordine eder. Ligandların sterik ve elektronik özellikleri, koordine edildiği metal atomun özelliklerini değiştirir ve bir şekilde ligand gibi davranabilen metal merkezinin özelliklerini değiştirmek için muazzam bir olanak sağlayan nötr veya anyonik moleküller oluşturur (Verendel., 2012).

Substratın aktive edilmesi, koordinasyon ile reaksiyonu hızlandırma ve ligand değişimleri d orbitalleri yardımıyla gerçekleştirilir. Böylece H-H, C-H, C-C bağları ayrılır yada oluşumları sağlanır. Geçiş metali katalizörlerinin aktivitesi ve seçiciliği, ligandlarının modifikasyonu ile ayarlanabilir. Çeşitli alanlarda çok sayıda geçiş metali katalizörü geliştirilmiş ve kullanılmıştır (Zhou vd., 2015).

2.8. Humin Oluşumu

Tipik olarak, furfural veya ksiloz reaksiyonlarından meydana gelen humin oluşumunun, furfural verimi düşüren ana faktör olduğuna inanılmaktadır (Li vd., 2015). Huminler genellikle furanlar ve şekerler arasındaki yoğunlaşma tepkimeleriyle oluşan suda çözünmeyen kahverengi renkli polimerik organik bileşiklerdir, ancak bunlar

çoğunlukla furanlardan oluşur. Dehidrasyon reaksiyonlarında her zaman humin oluşumu gözlemlendiğinden furfural verimi de düşüş göstermektedir. Araştırmacılar reaksiyon koşullarının humin oluşumunu üzerine etkisini incelemek amacıyla çalışmalar yapmışlardır. Kullanılan hammadde, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, çözücü vs. ile birlikte humin oluşum mekanizması değişebildiğinden dolayı huminlerin yapısı tam olarak bilinmemektedir. Asit katalizör varlığında HMF'nin levulinik asite dönüşümü sırasında, C = %61,2, H = %4,5 ve ortalama partikül boyutu = 5-10 µm olan elemental bileşime sahip olan humin oluşumu rapor edilmiştir. GC-MS verileri, huminlerde %60 furan halkaları ve %20 alifatik zincir varlığını saptamıştır (Bhaumik ve ark., 2016).

2.9. Konu ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Literatürde C5, C6 şekerleri, selüloz, çeşitli biyokütleler kullanılarak yapılan pek çok çalışma mevcuttur. Bu çalışmaların bazıları hidrotermal olarak gerçekleştirilirken, bazıları sentezlenmiş ya da ticari katalizörlerin ortama eklenmesiyle gerçekleştirilmiştir. Çeşitli parametrelerin verim üzerine etkileri izlenmiştir. Metal yüklemesi yapılmış çeşitli katalizörlerde farklı metal kullanımı, metal yükleme oranı, sıcaklık, katı miktarı ve aynı katalizörün tekrar kullanımı gibi parametrelerin toplam dönüşüm ve değerli kimyasal verimi üzerine etkilerinin incelendiği bazı çalışmalar özetlenmiştir.

Farklı geçiş metalleri kullanılarak yapılan çalışmalar incelendiğinde; demir, krom, alüminyum metallerinin klorür formları yüklenmiş ve sütunlanmış sodyum montmorillonit katalizörü (4 g) ile 0,75 M glikoza 150 mL sulu ortamda 0-24 saat alıkonma süresi ve 130-170 °C sıcaklıkları arasında işlem uygulanmış, glikoz, 5-HMF, levulinik ve formik asit dönüşümleri incelenmiştir. 150 °C sıcaklığın glikozun %100 dönüşümü için uygun olduğu tespit edilmiştir. Belirtilen koşullarda 150 °C'de krom yüklenmiş katalizör ile en yüksek HMF verimi elde edilirken, formik asit verimi ise demir yüklenmiş katalizör ile elde edilmiştir. Ayrıca demir yüklenmiş ve sütunlanmış montmorillonit ile en yüksek glikoz dönüşümü, en yüksek formik asit seçiciliği (0,6 g formik asit/ mol glikoz) ve en düşük 5-HMF seçiciliği (0,03 mol HMF/ mol reaksiyona giren glikoz) sağlanmıştır (Laurvanij ve ark., 1994).

Glikoz ile yapılan çalışmalar incelenmiştir. Yapılan bir çalışmada destek materyaline metal yükleme oranının etkisi incelendiğinde, 195 °C'de 150 dakika alıkonma süresinde glikoz/katalizör oranı 3/1 (ağırlıkça), su/ MIBK (metil izobütil keton) oranı 3/1 (hacimce) olan ortamda alüminyum yüklenmiş ZrO₂ içeren ticari bir silika türü

olan n-Hekzadesiltrimetilamonyum bromid altlık MCM-41 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3$) gözenekli silika katalizörü (50 mg) kullanılarak işlem yapılmıştır. Bu katalizörlerin Si/Al oranları 5 ve 10 olarak bildirilmiştir. Si/Al oranı 5'ten 10'a çıktığında toplam glikoz dönüşümünün arttığı ve oran 10 olduğunda ise %87 dönüşüm elde edildiği belirtilmiştir. Aynı şekilde Si/ Al oranının artışı ile 5-HMF veriminin ve seçiciliğinin arttığı ve oran 10 olduğunda %36 5-HMF verimi ile %40 civarında 5-HMF seçiciliği elde edildiği belirtilmiştir.

Bu çalışmada, sentezlenen 10Al-MCM katalizörü üç kez kullanılmış ve glikoz dönüşümü, HMF verimi ve seçiciliği incelenmiştir. Glikoz dönüşümü, HMF verimi ve seçiciliği birinci kullanımdan üçüncü kullanıma kadar düşüş göstermiştir; ancak bu kullanımlar arasında önemli katalitik aktivite kayıpları gözlenmemiştir. HMF verimi birinci kullanımdan sonra %7, ikinci kullanımdan sonra ise %10 oranında düşüş göstermiştir. Kısmi katalitik aktivite kayıplarının katalizörün bazı aktif alanlarının huminler tarafından engellenmesi nedeniyle oluşabileceği belirtilmiştir (Morales vd., 2015).

Toplam glikoz dönüşümünün literatürde sıcaklıkla değişimi incelendiğinde, %1 (kütlece) glikoz ile kesikli bir sistemde 2 saat boyunca katalizör kullanmadan yapılan hidrotermal işlemde 150 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda glikoz dönüşümünün arttığı, 180 °C'den 250 °C'ye çıkıldığında glikoz dönüşümünün %25'ten %95'e çıktığı görülmüştür. Aynı çalışmada ortama %5 (kütlece) niobik asit (NbOH) katı asit katalizörü eklendiğinde ise 250 °C'ye ulaşıldığında glikozun tamamının YBSK (yüksek basınçlı sıvı kromatografi) ile analiz edilemeyen suda çözünür oligomerlere ve 5-HMF'ye dönüştüğü tespit edilmiştir. 5-HMF verimi ise 2 saatin sonunda 200 °C'de maksimum %16 olarak tespit edilmiş ve sıcaklığın 250 °C'ye artmasıyla birlikte verim %10'un altına düşmüştür (Sauza vd.,2012).

5-HMF'nin farklı sıcaklıklarda zamanla değişimi 30 mg glikoz içeren 160 mg'lık sulu çözeltide 20 mg SAPO-34 (silikoalüminofosfat) katalizörü ve GVL (gama-valerolakton) çözeltisi (1,6 g) kullanılarak gözlemlenmiştir. Bu işlemler 150, 160 ve 170 °C sıcaklıklarda 100 dakika boyunca devam etmiş, sıcaklık artışıyla birlikte 170 °C'de 5-HMF verimi özellikle çözücü kullanımının da etkisiyle %82,2'ye ulaşmıştır. Her 3 sıcaklık içinde 40.-60. dakikalar arasında 5-HMF verimleri düşmeye başlamıştır.

Aynı çalışmada, glikoz konsantrasyonunun etkisi araştırılmış, 10 mg ile 60 mg arasında (10 mg artışlarla) glikoz konsantrasyonu denenmiştir. 50 mg ve üstü glikoz

yüklemesinde glikoz dönüşümünün azaldığı gözlemlenmiştir. 5-HMF verimi ve seçiciliği 40 mg glikoz yüklemesine kadar stabil devam etmiş, 10 mg'dan 40 mg'a kadar glikoz kullanımlarında %90'dan fazla 5-HMF verimi elde edilmiştir. 50 mg ve üstü glikoz yüklendiğinde ise 5-HMF veriminin düştüğü görülmüştür. Bunun sebebi olarak ortamdan yada glikozdan kaynaklı yüksek miktarda humin bileşeninin oluşması gösterilmiştir. Bu hipotez reaksiyon sonunda numunenin açık sarı renkten koyu kahverengi renge geçişiyle savunulmuştur. Bu renk değişiminin yoğunlaşma ve başlıca çözünebilir huminler ve polimerler olan çapraz bağlı polimerlere bağlı olabileceği belirtilmiştir (Zhang vd., 2017).

Glikoz dönüşümü sırasında elde edilen levulinik ve formik asit verimlerinin sıcaklıkla değişimi incelendiğinde, 1 g glikoz, 50 ml su, 10 mmol/ L geçiş metal sülfatları ortama eklenmiş, 30 dakika süreyle 160 °C'den 240 °C'ye kadar 10'ar °C sıcaklık artışı ile yapılan çalışmada, levulinik asit 240 °C'ye kadar artmış ve her bir geçiş metal sülfatı için en yüksek değerlerini bu sıcaklıkta vermiştir. Formik asit ise bazı geçiş metali sülfatlarında 240 °C'ye kadar artmış, bazılarında ise 220 °C'den sonra düşüş göstermiştir (Cao vd., 2015).

Ksiloz ile yapılan çalışmalar incelenmiştir. Destekli katalizörlerde metal yükleme oranının etkisi araştırılmıştır. Ticari bir silika türü olan SBA destek maddesine %4, 12 ve 20 oranlarında Nb₂O₅ (niobium oksit) yüklenmiş, ksiloz dehidrasyon etkinlikleri kıyaslanmıştır. 160 °C'de 24 saat boyunca gerçekleşen deneylerde ağırlıkça %2 ksiloz, 0,3 g katalizör su-toluen karışımında kullanılmıştır. Ksiloz dönüşümü için %4 oranında Nb₂O₅ yüklenmiş katalizör en iyi sonucu verirken, ardından sırayla en yüksek dönüşümü %20 ve %12 Nb₂O₅ yüklenmiş katalizörlerin verdiği görülmüştür. Furfural seçiciliği için ise %12 oranında Nb₂O₅ yüklenmiş katalizör en iyi sonucu verirken, ardından sırayla en yüksek dönüşümü %20 ve %4 Nb₂O₅ yüklenmiş katalizörlerin verdiği görülmüştür (Sancho vd., 2014).

Ksilozun sıcaklık ve zamanın etkisi ile dönüşümü incelendiğinde, SC-CCA (sülfolanmış karbon kaplı alüminyum) katalizörü GVL (gama-valerolakton) sisteminde kullanılarak 160, 170, 180, 190 °C sıcaklıklarda 50 dakika alıkonma süresince uygulanan çalışmada, ksiloz dönüşümünün artan sıcaklık ve zamanın etkisi ile arttığı ve reaksiyon sonunda neredeyse tamamen dönüştüğü görülmüştür. Ayrıca bu çalışmada, sentezlenen SC-CCA katalizörü beş kez kullanılmış ve katalizörün tekrar kullanımının furfural dönüşümüne etkisi incelenmiştir. Furfuralın ilk verimi %76,2 olarak gözlenmiş, bu verim

dördüncü kullanıma kadar artmış ve 5. kullanımda düşüş göstermiştir. İkinci kullanımdan 5. kullanıma kadar furfural veriminde önemli bir fark gözlenmemiştir (Zhang vd., 2016).

Sentezlenen Sn-MMT (kalay yüklenmiş montmorillonit) katalizörü varlığında, ağırlıkça %10 ksiloz kullanılarak, ksiloz/ katalizör oranı 5 olarak belirlenmiş, SBP (2-sek bütülfenol)/NaCl-DMSO (dimetilsülfoksit) sisteminde sıcaklığın furfural dönüşümüne etkisi incelenmiştir. 250 dakika alıkonma süresince 150, 160, 170, 180 °C sıcaklıklar uygulanmıştır. Sıcaklığın artışıyla birlikte furfuralın en yüksek değerine ulaştığı ve sonrasında artan zamanın da etkisiyle çözünebilir indirgenme ürünleri ve siyah renkli çözünür olmayan katıya dönüşümüyle birlikte düştüğü görülmüştür. En yüksek furfural verimi %76,79 olarak toplam %93,13 ksiloz dönüşümü ve %82,45 furfural seçiciliği ile 180 °C sıcaklıkta 30. dakikada elde edilmiştir. Sn-MMT katalizörü dört kez kullanılmış ve ksiloz dönüşümü, furfural verimi ve seçiciliği üzerine etkisi incelenmiştir. Birinci kullanım sonrasında ksiloz dönüşümü, furfural verimi ve seçiciliğinin küçük farklar ile düştüğü gözlenmiştir (Li vd., 2015).

Başlangıç ksiloz derişiminin etkisi (ağırlıkça %1'den %15'e kadar) literatürde denenmiştir. Bu amaçla niobiyum fosfat (NbP) katalizörü varlığında, 160 °C sıcaklık, 1 saat alıkonma süresi, 18 mL su-30 mL toluen ve 0,14 g katalizör reaksiyon koşullarında toplam ksiloz dönüşüm verileri incelenmiştir. Başlangıç ksiloz derişimi arttığında toplam ksiloz dönüşümünün azaldığı görülmüştür. Aynı şekilde furfural dönüşümünün ve seçiciliğinin de azaldığı görülmüştür (Pholjaroen vd., 2013).

Selüloz ile yapılan çalışmalar incelenmiştir. Rutenyum yüklenmiş polimerik bir katalizör ile selülozun polyollere dönüşümünde rutenyum miktarının polyol dönüşümü üzerine etkisi literatürde incelenmiştir. Bu amaçla subkritik su ortamında 245 °C'de 0,5 g selüloz ve 0,07 g sentezlenen katalizör 30 ml sulu ortamda denemeler gerçekleştirilmiştir. Rutenyum %0,5, 1, 2 ve 3 oranlarında polimere yüklenmiştir. %0,5 rutenyum yüklü katalizör ile %61,0 selüloz dönüşümü elde edilirken, oran %1'e çıkarıldığında dönüşüm %91,4'e ulaşmış ve daha sonraki artan yükleme oranlarında selüloz dönüşümü azalmıştır. Hekzitol verimi incelendiğinde ise, %0,5 rutenyum yüklü katalizör ile %4,10 verim elde edilirken, oran %1'e çıkarıldığında verim %41,0'e ulaşmış, daha sonraki artan yükleme oranlarında azalmıştır (Matveeva vd.).

Selüloz hidrolizinin sıcaklık etkisi ile dönüşümünün incelenmesi amacı ile montmorillonit kili %10 oranında H₃PO₄ ile muamelesi sonrası katalizör olarak kullanılmış, 4 saat alıkonma süresince 0,25 g selüloz 0,5 g katalizör ile 7 ml su

kullanılarak 50, 100, 150, 200 °C sıcaklıklarda selüloz hidrolize edilmiştir. Selüloz dönüşümünün sıcaklık ile sürekli artış gösterdiği, en yüksek dönüşümün 200 °C’de %71,9 olarak elde edildiği tespit edilmiştir (Tong vd., 2013).

Zirkonyum fosfat (ZrP) katı asit katalizörü kullanılan başka bir çalışmada, ortama ağırlıkça %4 oranında selüloz ve katalizör eklenmiş, glikoz, 5-HMF, levulinik asit ve çözünebilir huminlerin 5 saate kadar 190, 220, 250, 270 °C sıcaklıklarda davranışları izlenmiştir. Buna göre, glikoz ve 5-HMF benzer davranışlar sergilemiş, optimum verimler 250 °C’de daha kısa alıkonma zamanlarında elde edilmiştir. 270 °C’de ise huminlerin oluşumuna bağlı olarak keskin düşüşler söz konusu olmuştur. En yüksek glikoz ve 5-HMF 250 °C’de 0. dakikada sırasıyla %9 ve %20 olarak elde edilmiştir. Levulinik asit verimi sistematik olarak zamanla ve sıcaklıkla (220 °C’ye kadar) artmıştır ve en yüksek levulinik asit verimi %14 olarak 220 °C’de 100 dakikayı aşkın bir sürede elde edilmiştir.

Genel olarak selüloz hidrolizinde hedef ürünler olan glikoz, 5-HMF, levulinik ve formik asit yapılan çalışmada çok yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça düşüş göstermiştir. Bu ürünlerin yanında fruktoz, sellobiyoz, levoglukosan ve furfural da gözlenmiştir. Furfuralın 5-HMF’den formaldehit yapısının ayrılmasıyla oluştuğu belirtilmiş, bu çalışmada furfural verimleri %5’ten az elde edilmiştir (Weingarten vd., 2012).

Biyokütle ile yapılan çalışmalar incelenmiştir. Literatürde özellikle selüloz ve hemiselüloz oranı açısından yüksek değerlere sahip olan biyokütlere çeşitli katalizör ve çözücü ortamları kullanılarak katalitik dönüşüm işlemleri uygulanmıştır. Mısır koçanı, çam, çimen (dallı darı) ve kavak biyokütlelerine 0,05 g biyokütleyle 0,1 mmol $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, 6 mmol NaCl, 1 mL su, 3 mL THF (tetrahidrofuran) eklenerek 140 °C ve 60 dakika boyunca işlem uygulanmıştır ve elde edilen furfural ve 5-HMF verimleri incelenmiştir. Söz konusu olan bitkilerin pentoz (hemiselüloz) içerikleri sırası ile %27, 22, 23, 19; heksoz (selüloz) içerikleri ise %35, 26, 35 ve 45 olarak belirtilmiştir. Belirtilen koşullarda elde edilen furfural verimleri sırası ile %51, 29, 50, 45 olarak tespit edilirken; 5-HMF verimleri %6, 19, 11, 4 olarak tespit edilmiştir. Bu biyokütlelerin selüloz içerikleri yüksek olmasına rağmen 5-HMF verimleri furfurala göre düşük seyretmektedir (Yang vd., 2012).

$SO_4^{2-}/TiO_2-ZrO_2/La^{3+}$ katı asit katalizörü ile mısır koçanı kullanılarak yapılan başka bir çalışmada, 6 g biyokütleyle 1,2 g katalizör ve 60 ml su ilave edilmiş, 160, 170, 180, 190 °C sıcaklıklarda 2 saat boyunca furfural ve 5-HMF verimleri zaman ve sıcaklık

etkisi altında araştırılmıştır. Glikoz artan sıcaklık ve zamanın etkisiyle sürekli artarken, ksiloz için tam tersi bir davranış gözlenmiştir. Ksiloz en yüksek değerine artan zamanın etkisiyle ulaşmış, daha sonra düşüş göstermiştir. En yüksek ksiloz verimi 170 °C’de 1 saat sonunda 21,17 g/ 100 g olarak elde edilmiştir. Ksiloz veriminin glikoz veriminden daha fazla oluşu hemiselülozun selülüloza göre daha kolay indirgenmesi ile açıklanmaktadır. Furfural, 5-HMF, levulinik ve formik asidin en yüksek çalışma sıcaklığı olan 190 °C’deki artan zamanın da etkisi ile davranışları incelendiğinde, bu ürünler reaksiyonun ilk dakikalarında pik yapmış, zamanın artışıyla birlikte ise düşüşe geçmişlerdir. Maksimum furfural verimi 6,18 g/ 100 g (180 °C, 120 dakika), 5-HMF verimi 4,25 g/ 100 g (170 °C, 90 dakika), formik asit verimi 3,52 g/ 100 g (190 °C, 90 dakika) ve levulinik asit verimi ise 2,70 g/ 100 g (180 °C, 120 dakika) olarak tespit edilmiştir (Li vd., 2014).

Biyokütleden glikoz ve ksilozca zengin sıvı ekstre (hidroliz sıvısı) elde edilmesi için yapılan çalışmalar incelenmiştir. Bu amaçla, mısır koçanı otoklav ve mikrodalga fırından oluşan sistemde aseton-etanol (2:1 h/h) ile ekstrakte edilmiş, geri kalan katı 55 °C sıcaklıkta 16 saat boyunca kurutulmuş, su ile 1:20 (g/ml) oranında süspansiyonu oluşturularak 30 dakika ultrasonik (140 °C, 5 saat) işlem uygulanmıştır. Suda çözünen fraksiyon filtrasyonla elde edilmiştir. Daha sonra elde edilen fraksiyona 180 °C’de 2 saat boyunca 5 ml doyurulmuş NaCl, 1 ml dimetil sülfoksit, 6 ml 2-sek bütülfenol ortamında 20 mg kalay yüklenmiş montmorillonit katalizörü varlığında, işlem uygulanmış %54,14 furfural verimi elde edilmiştir (Li vd., 2015).

Biyokütleden hidroliz sıvısı elde edilen başka bir çalışmada ise, mısır koçanına mikrodalga destekli hidrotermal işlem yapılmıştır. İşlem 160 °C’de gerçekleştirilmiş, hidroliz sıvısında maksimum toplam ksiloz miktarı 272,06 mg/g olarak 90. dakikada gözlenmiştir. Daha sonra elde edilen sıvıya 190 °C’de 2 saat boyunca 3 ml doyurulmuş NaCl, 10 ml dimetil sülfoksit, 4 ml 2-sek bütülfenol ortamında 0,1 g kalay yüklenmiş montmorillonit katalizörü varlığında, işlem uygulanmış, maksimum %57,80 furfural verimi 10. dakikada elde edilmiştir (Li vd., 2015).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

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

3.1. Materyal

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

3.2. Yöntem

Bu kısımda hammadde ve katalizör hazırlığı, karakterizasyon yöntemleri açıklanmıştır.

3.2.1. 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 3.1'e göre hesaplanmış ve 0,519 mm bulunmuştur.

$$D_w = \sum_{i=1}^n X_i D_{pi} \quad (3.1)$$

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 ve ark. 1993).

3.2.2. Katalizör hazırlanması

Başlangıç çalışmaları sırasında kullanılmak üzere, monmorillonit destekli %10 oranında çeşitli geçiş metalleri yüklenmiş (krom, bakır, çinko, demir ve kobalt) katalizörlerin ve çalışmanın devamında kullanılmak üzere montmorillonit destekli %2, %5, %10 ve %15 oranında krom metali içeren katalizörlerin sentezlenmesi amacıyla ıslak emdirme yöntemi kullanılmıştır. Kullanılan geçiş metallerinin nitrat formları ile sentez işlemleri gerçekleştirilmiştir. %10 oranında katalizör sentezlemek amacıyla, 1 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. %2, %5 ve %15 oranlarında sentez yapmak için de aynı hesaplama yöntemi kullanılmıştır. Montmorillonit ilavesinden sonra hazırlanan karışım oda sıcaklığında 24 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Karışım 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.

3.2.3. Katalizörün karakterizasyonu

Katalizörün özelliklerinin belirlenmesi amacıyla, Brunauer-Emmett-Teller (BET), X-ışını floresan (XRF) ve taramalı elektron mikroskopunda enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (SEM-EDX) ve X ışını kırınım (XRD) analizleri yapılmıştır.

Katalizörlerin yüzey alanı ve gözenek karakteristik özellikleri BET analizi ile 77 K'de azot adsorpsiyon-desorpsiyon izoterminden 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.

Katalizörlerin içerdikleri metal miktarları Rigaku ZSX Primus marka XRF cihazı ile belirlenirken; 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.

Katalizörlerin kimyasal kompozisyonu SEM-EDX analizi ile belirlenmiş ve yapıda bulunan elementlerin dağılımı Zeiss EVO marka 50 EP serisi ile 10 kV voltaj altında gözlenmiştir. Uygulama öncesi numuneler altın-paladyum kaplama ile kaplanmıştır.

3.2.4. Analitik yöntemler

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

3.2.4.1. *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.

3.2.4.2. *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 3.2 kullanılarak hesaplanmıştır (Slutier ve ark., 2008a).

$$Kül miktarı (\%) = \frac{Kül ağırlığı (g)}{Örnek ağırlığı (g)} \times 100 \quad (3.2)$$

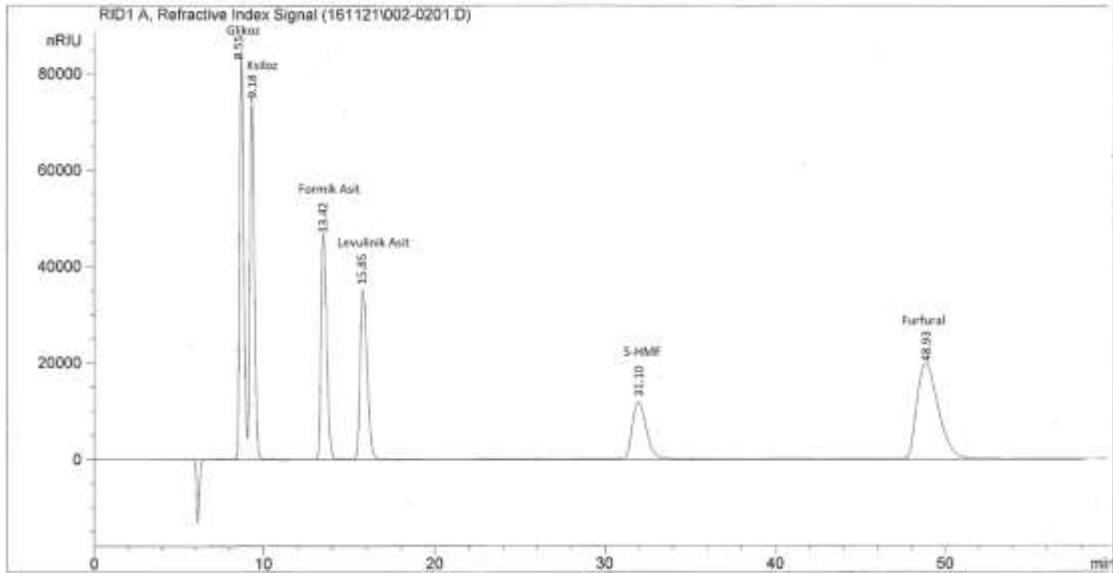
3.2.4.3. *Biyokütlelerin ekstraktif madde miktarının belirlenmesi*

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 3.3'e göre hesaplanmıştır (Slutier ve ark., 2008c).

$$Ekstraktif miktarı (\%) = \frac{ekstre edilen miktar (g)}{örnek miktarı (g)} \times 100 \quad (3.3)$$

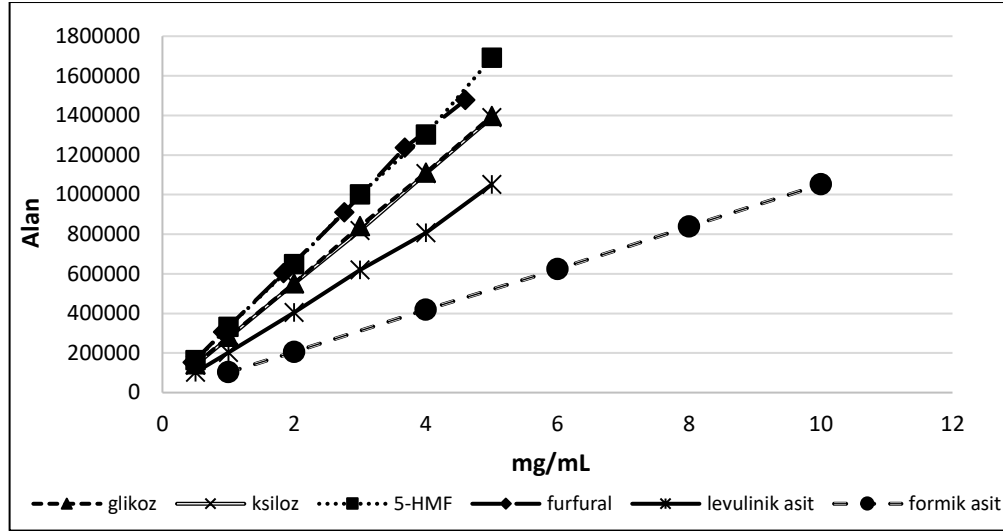
3.2.4.4. Reaksiyondan elde edilen sıvının yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (YBSK) yöntemi analiz edilmesi

Reaksiyondan elde edilen sıvının yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (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 0,005 M sülfürik asit kullanılmıştır. Miktar tayinleri ticari olarak sağlanan standartlar ile (glukoz, ksiloz, 5-HMF, furfural, levulinik asit ve formik asit) kalibrasyon eğrileri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Örnekler kolona verilmeden önce naylon membran (40 µm) filtrelerden süzülmüştür. 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 3.1’de gösterilmiştir. Glukoz, ksiloz, 5-HMF, furfural, levulinik ve formik aside ait kalibrasyon doğruları Şekil 3.2’de ve kalibrasyon doğrularına ait denklemler de Çizelge 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. 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 3.2. YBSK analizi sonucu C5, C6 şekerleri ve değerli kimyasallara ait kalibrasyon doğruları

Çizelge 3.1. 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

3.2.4.5. Biyokütlelerin lignin, selüloz ve hemiselüloz içeriklerinin belirlenmesi

Lignin tayini için, analizi yapılacak hammaddeden 300 mg (m₀) 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 H₂SO₄ derişimi daha sonra 84 mL saf su ile %4 oluncaya kadar seyreltilmiş ve 121 °C’de otoklavda 60 dakika hidroliz işlemleri 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 (m₁). Kurutulmuş örnek daha sonra 600 °C Nabertherm marka kül fırınında 24 saat yakılarak ve krozede kalan kül tartılıp kaydedilmiştir (m₂). Lignin miktarı kuru baz üzerinden Eşitlik 3.4 kullanılarak hesaplanmıştır (Slutier ve ark., 2008b).

$$\text{Lignin miktarı (\%)} = \frac{m_1 - m_2}{m_0} \times 100 \quad (3.4)$$

Lignin tayininde filtre kâğıdından ayrılan süzöntü biyokütlerde bulunan selöloz ve hemiselölozun 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 selöloz (Eşitlik 3.5); ksiloz, arabinoz, mannoz ve galaktozun miktarlarının toplamı üzerinden ise katıda bulunan hemiselöloz miktarları (Eşitlik 3.6) hesaplanmıştır (Slutier ve ark., 2008b).

$$\text{Selöloz miktarı (\%)} = \frac{(\text{glikoz} + \text{sellobiyoz})(g)}{0,3 \text{ g}} \times 0,90 \times 100 \quad (3.5)$$

$$\text{Hemiselöloz miktarı (\%)} = \frac{(\text{ksiloz} + \text{arabinoz} + \text{mannoz} + \text{galaktoz})(g)}{0,3 \text{ g}} \times 0,88 \times 100 \quad (3.6)$$

3.2.4.6. 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 süzüntü 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 kâğıdından geçirilerek süzölmüştür. Filtre kâğıdından ayrılan ekstrede biyokütlerde bulunan selüloz ve hemiselülozun derişik asit ile hidroliz ürünleri olan monomerik şekerleri içermektedir. (Slutier ve ark., 2008b).

3.3. Katalitik Dönüşüm İşlemleri

3.3.1. En uygun geçiş metalinin tespit edilmesi

En uygun geçiş metalinin tespit edilmesi için uygulanan katalitik dönüşüm işlemleri 160 ml'lik paslanmaz çelik reaktörde (PARR, USA) mikrokristalin selüloz ve fındık kabuğuna uygulanmıştır. Bu işlemler montmorillonit destekli %10 oranında krom, bakır, çinko, kobalt ve demir geçiş metalleri yüklenmiş katalizörler varlığında 180 °C sıcaklıkta 200 rpm karıştırma hızında ve 2 saat alıkonma süresi boyunca gerçekleştirilmiştir. 5 g selüloz ve fındık kabuğu kullanılan deneylerde, katı/sıvı (a/h) oranı ile katalizör/katı (a/a) 1/10 olarak belirlenmiştir. Ayrıca işlemler hidrotermal olarak da uygulanmış ve katalizör kullanımı durumunda verimlerde meydana gelen değişimler incelenmiştir.

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.

3.3.2. C5, C6 şekerleri, selüloz, biyokütle ve biyokütleden elde edilen ekstreye uygulanan katalitik dönüşüm işlemleri

En uygun geçiş metalinin belirlenmesinden sonra, katalitik dönüşüm işlemleri 600 mL'lik paslanmaz çelik reaktörde (PARR, USA) C5, C6 şekerleri, selüloz, biyokütle ve biyokütleden elde edilen sıvı ekstreye uygulanmıştır. Bu işlemler hem hidrotermal olarak hem de çeşitli yüzdelerde yükleme yapılmış en uygun geçiş metalini içeren montmorillonit destekli katalizörler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İşlemlerde metal yükleme oranı, sıcaklık ve katı miktarının toplam dönüşüm ve değerli kimyasalların verimi üzerine etkileri incelenmiştir.

Reaksiyon sırasında sıcaklık istenilen değere ayarlanmış ve ayarlanan sıcaklığa gelindiği zaman hidroliz süresi başlatılmıştır. Belirlenen zamanlarda anlık numuneler alınmış, alınan numune miktarları daha sonra hesaplamalarda kullanılmak üzere not edilmiştir. İşlem sonunda ısıtıcı reaktörden çıkartılmış ve reaktör soğutulmaya bırakılmıştır. 120 °C'ye kadar kendi kendine soğutulmaya bırakılmış, 120 °C'nin altında ise soğutma suyu yardımıyla soğutulmuştur. 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 son numunenin analizi için anlık alınmış olan numunelerle birlikte pH ayarlaması yapılarak YBSK'ya verilmiştir.

3.3.2.1. C5 ve C6 şekerlerine uygulanan katalitik dönüşüm işlemleri

Optimum metal yükleme miktarının belirlenmesi amacıyla, %2, 5 ve 10 oranında seçilen en uygun geçiş metalini içeren montmorillonit destekli katalizörler kullanılarak 180 °C sıcaklıkta 200 rpm karıştırma hızında 5 g glikoz ve 5 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 metal yükleme oranı belirlenmiştir.

Metal yükleme oranının 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 5 g glikoza ve 5 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 seçilen sıcaklıkta 200 rpm karıştırma hızında 1,25, 2,5 ve 5 g glikoz ve ksiloza katalitik işlem uygulanmıştır. Katı/sıvı oranı (a/h) her bir katı miktarı için sırasıyla 1/200, 1/100, 1/50 ve katalizör/katı oranı için ise 1/2, 1/1, 2/1 (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 ile yapılan çalışmalar 6 saat alıkonma süresince uygulanmış, ilk 3 saat içinde yarım saat ara, daha sonra ise 1 saat ara ile numune alınmıştır. Ksiloz ile yapılan çalışmalarda ise 2,5 saat alıkonma süresi uygulanmış, reaksiyonun sonuna kadar yarım saat aralar ile numune alınma işlemi gerçekleştirilmiştir.

C5 ve C6 şekerlerinin dönüşümü Eşitlik (3.7) ve (3.9) ile; glikozdan elde edilen 5-HMF, ksilozdan elde edilen furfural verimleri ise Eşitlik (3.8) ve (3.10) ile hesaplanmıştır.

$$\text{Glikoz Dönüşümü (\%)} = \frac{\text{Reaksiyona giren glikoz miktarı } \left(\frac{mg}{mL}\right)}{\text{Başlangıçtaki glikoz miktarı } \left(\frac{mg}{mL}\right)} \times 100 \quad (3.7)$$

$$\text{5 – HMF Verimi (glikozdan) (\%)} = \frac{\text{Üretilen 5-HMF (mol)}}{\text{Başlangıç glikoz (mol)}} \times 100 \quad (3.8)$$

$$\text{Ksiloz Dönüşümü (\%)} = \frac{\text{Reaksiyona giren ksiloz miktarı } \left(\frac{mg}{mL}\right)}{\text{Başlangıçtaki ksiloz miktarı } \left(\frac{mg}{mL}\right)} \times 100 \quad (3.9)$$

$$\text{Furfural Verimi (ksilozdan) (\%)} = \frac{\text{Üretilen furfural (mol)}}{\text{Başlangıç ksiloz (mol)}} \times 100 \quad (3.10)$$

3.3.2.2. Selüloza uygulanan katalitik dönüşüm işlemleri

Optimum metal yükleme miktarının belirlenmesi amacıyla, %5, 10 ve 15 oranında seçilen en uygun geçiş metalini içeren montmorillonit destekli katalizörler kullanılarak 180 °C sıcaklıkta 200 rpm karıştırma hızında 6 saat alıkonma süresince 5 g selüloza 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 5-HMF verimleri göz önünde bulundurularak metal yükleme oranı belirlenmiştir.

Metal yükleme oranının belirlenmesinin ardından, sıcaklık parametresi incelenmiştir. Bu amaçla en uygun metal yükleme oranına sahip katalizör varlığında 200 rpm karıştırma hızında 160, 180, 200 ve 220 °C sıcaklıklarda 6 saat alıkonma süresince 5 g selüloza 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 5-HMF verimleri göz önünde bulundurularak en uygun sıcaklık belirlenmiştir.

Sıcaklık parametresinin de seçilmesinin ardından, selüloz miktarının etkisi incelenmiştir. Bu amaçla en uygun metal yükleme oranına sahip katalizör varlığında seçilen sıcaklıkta 200 rpm karıştırma hızında 1,25, 2,5 ve 5 g selüloza 6 saat alıkonma süresi boyunca katalitik işlem uygulanmıştır. Katı/sıvı oranı (a/h) her bir katı miktarı için sırasıyla 1/200, 1/100, 1/50 ve katalizör/katı oranı için ise 1/2, 1/1, 2/1 (a/a) olarak ayarlanmıştır. Hem toplam dönüşümler hem de 5-HMF verimleri göz önünde bulundurularak en uygun katı miktarı belirlenmiştir.

Numuneler her bir çalışmada 3. saate kadar yarım saat ara ile, 3. saatten sonra ise 1 saat ara ile alınmıştır.

Selüloz dönüşümü Eşitlik (3.11) ile, selülozdan elde edilen 5-HMF verimi ise Eşitlik (3.12) ile hesaplanmıştır.

$$\text{Selüloz Dönüşümü (\%)} = \frac{\text{Reaksiyona giren selüloz miktarı (g)}}{\text{Başlangıçtaki selüloz miktarı (g)}} \times 100 \quad (3.11)$$

$$\text{5 – HMF Verimi (selülozdan) (\%)} = \frac{\text{Üretilen 5–HMF (mol)}}{\text{Selülozun glikoz içeriği (mol)}} \times 100 \quad (3.12)$$

3.3.2.3. *Biyokütleyle uygulanan katalitik dönüşüm işlemleri*

Selüloz sonuçlarından 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 (3.13) ile, biyokütleden elde edilen 5-HMF verimi, Eşitlik (3.14) ve furfural verimi ise Eşitlik (3.15) ile hesaplanmıştır.

$$\text{Biyokütle Dönüşümü (\%)} = \frac{\text{Reaksiyona giren biyokütle miktarı (g)}}{\text{Başlangıçtaki biyokütle miktarı (g)}} \times 100 \quad (3.13)$$

$$\text{5 – HMF Verimi (biyokütleden) (\%)} = \frac{\text{Üretilen 5–HMF (mol)}}{\text{Biyokütlenin glikoz içeriği (mol)}} \times 100 \quad (3.14)$$

$$\text{Furfural Verimi (biyokütleden) (\%)} = \frac{\text{Üretilen furfural (mol)}}{\text{Biyokütlenin ksiloz içeriği (mol)}} \times 100 \quad (3.15)$$

3.3.2.4. *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 biyokütleyle 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 (3.7),

Eşitlik (3.8), Eşitlik (3.9), Eşitlik (3.10) yardımıyla hesaplanmıştır. Ayrıca tüm katılar için 5-HMF ve furfural seçiciliği sırasıyla Eşitlik (3.16) ve (3.17) ile hesaplanmıştır.

$$5 - \text{HMF Seçiciliği} = \frac{\text{Üretilen 5-HMF (mol)}}{\text{Reaksiyona giren glikoz (mol)}} \times 100 \quad (3.16)$$

$$\text{Furfural Seçiciliği (\%)} = \frac{\text{Üretilen Furfural (mol)}}{\text{Reaksiyona giren ksiloz (mol)}} \times 100 \quad (3.17)$$

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

3.4. 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.

4. DENEYSEL BULGULAR

Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar bu bölümde verilmiştir.

4.1. C5, C6 Şekerleri, Selüloz ve Biyokütlelerin Nem İçeriklerinin Belirlenmesi

Bu çalışmada kullanılan fındık kabukları, haşhaş sapları ve ayçiçek saplarının nem içerikleri sırasıyla %8,72, %6,88 ve %7,55 olarak belirlenmiştir.

4.2. Biyokütlelerin Lignoselülozik İçeriklerinin Belirlenmesi

Fındık kabukları, haşhaş sapları ve ayçiçek saplarının lignoselülozik içerikleri kuru kütleleri üzerinden sırası ile %16,67 selüloz, %13,30 hemiselüloz, %51,10 lignin; %24,36 selüloz, %20,45 hemiselüloz, %19,79 lignin; %19,22 selüloz, %32,44 hemiselüloz, 15,57 lignin olarak belirlenmiştir. Kül ve ekstraktif içerikleri ise sırasıyla fındık kabuğunda %2,09 ve %5,10; haşhaş sapında %14,21 ve %9,01; ayçiçek sapında %11 ve %8 olarak tespit edilmiştir.

4.3. Sentezlenen Katalizörlerin Karakterizasyon Özelliklerinin Belirlenmesi

Katalizörlerin yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla, Brunauer-Emmett-Teller (BET), taramalı elektron mikroskopunda enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (SEM-EDX), X-ışını kırınım (XRD) ve X-ışını floresan (XRF) analizleri yapılmıştır.

4.3.1. Katalizörlerin BET yüzey alanı ve gözenek özelliklerinin belirlenmesi

Sentezlenen katalizörlerin yüzey alanları ve gözenek karakteristik özellikleri BET cihazı ile belirlenmiştir. Katalizörlerin ayrıca N₂ adsorpsiyon- desorpsiyon ve gözenek dağılımı eğrileri de verilmiştir.

Çizelge 4.1’de montmorillonit ve montmorillonit destekli %10 oranında Cr, Cu, Zn, Fe, Co geçiş metalleri yüklenmiş katalizörlerin; Çizelge 4.2’de ise montmorillonit ve montmorillonit destekli %2,5,10 ve 15 oranında Cr geçiş metali yüklenmiş katalizörlerin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapı özellikleri verilmiştir. Çizelge 4.1’e göre, tüm geçiş metalleri yüklenmiş katalizörlerin metal yükleme işleminden sonra yüzey alanları düşüş göstermiştir. Gözenek hacmi ve gözenek çapı ise çok fazla değişiklik göstermemiştir.

Çizelge 4.1. Montmorillonit ve montmorillonit destekli %10 oranında Cr, Cu, Zn, Fe, Co geçiş metalleri yüklenmiş katalizörlerin 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
%10-Cr-MMT	221,7925	0,282114	50,8789
%10-Cu-MMT	214,0088	0,270828	50,6200
%10-Zn-MMT	220,0471	0,278438	50,6142
%10-Fe-MMT	223,2568	0,279959	50,1592
%10-Co-MMT	213,4404	0,271788	50,9346

Çizelge 4.2'ye göre de çeşitli oranlarda krom metali içeren katalizörler için yükleme işleminden sonra yüzey alanı düşüşü gözlenmiştir, yüzey alanları yükleme yapılmamış montmorillonite göre düşük seyretmektedir. Gözenek hacmi ve gözenek çapı küçük değişiklikler göstermiştir.

Çizelge 4.2. Montmorillonit ve montmorillonit destekli %2,5,10 ve 15 oranında Cr geçiş metali yüklenmiş katalizörlerin 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
%2-Cr-MMT	206,1264	0,259626	50,3818
%5-Cr-MMT	214,3480	0,270953	50,5631
%10-Cr-MMT	221,7925	0,282114	50,8789
%15-Cr-MMT	204,2474	0,249209	48,8053

Destekli katalizör sentezlemedeki amaç aktif yüzey alanını artırarak reaksiyon aktivitesinde artış sağlamaktır; ancak özellikle destekli katalizör sentezleme yöntemine ve yönteme bağlı olarak malzeme yapısında değişiklikler meydana gelmesinden dolayı yüzey alanı her zaman artış göstermeyebilir. Bu durum katalizörün katalitik aktivite göstermesine engel değildir.

Yükleme sırasında ıslak emdirme yöntemi kullanılmıştır. Islak emdirme yönteminin uygulanması kolaydır, bu yüzden yaygın olarak kullanılır. Ancak, genel olarak, bir destek üzerinde aktif fazın dağılımı gerçekten kontrol edilememektedir. Yani, desteğin yüzeyinde homojen bir reaktif dağılımının garantisi yoktur (Debecker vd., 2010). Katalizör üzerinde belirli noktalarda metal birikmesi ve gözenek alanı ile hacminin artış göstermemesi yöntemin bu yönü ile değerlendirilebilir. İşlem sırasında yüzeyde çeşitli değişiklikler de meydana gelebilir. Örneğin yüzey alanı kaybolabilir (Haber vd., 1995). Çizelge 4.1 ve 4.2'den de görüleceği gibi, MMT'ye çeşitli oranlarda ve farklı metallerle yükleme yapılması durumunda yüzey alanlarının düşüş gösterdiği görülmüştür. Bu durum yüzey alanlarının işlem sırasında kaybolması ile açıklanabilir.

Bazı yüzey alanlarının kaybı diğer var olan yüzey alanlarında metal birikimine sebep olmuş olabilir.

%2'den %10'a kadar krom yükleme oranları için, hem gözenek alanı hem de hacmi artmıştır. Gözenek çapı ise sabit seyretmiştir. Bu durum krom iyonlarının montmorillonit yapısında kendine yer edindiğini ve orada konumlandığının göstergesi olabilir. Ancak oran %15 olduğunda alan, hacim ve çap düşüş göstermiştir. Bu durum fazla yükleme durumunda gözeneklerde krom birikimi ile açıklanabilir. Kromun aynı yerde birikmesi ile yüzey alanı ve gözenek hacmi artmamış olabilir. Birikime bağlı olarak da gözenek çapı küçülmüş olabilir.

Literatürde ıslak emdirme yöntemi kullanılarak yapılan bir destekli katalizör sentez çalışmasında, destek maddesi olarak n-Hekzadesiltrimetilamonyum bromid altlık MCM ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3$) seçilmiş ve üzerine Ni elementi yüklenmiştir. Yükleme yapıldıktan sonra BET yüzey alanı (m^2/g) 1289'dan 572'ye, gözenek hacmi (cm^3/g) 0,87'den 0,44'e düşüş gösterirken; gözenek çapı (nm) 2.2'den 4.4'e artış göstermiştir. Yüzey alanının ve gözenek hacminin düşüşü aynı noktada metal birikimi ile açıklanmış, bu durum taramalı elektron mikroskobu (TEM) analizi ile de kanıtlanmıştır. Ni birikimine bağlı olarak gözenek çapının mecburen arttığı ve dolayısıyla kristal yapı özelliklerinde hafif bir değişiklik olduğuna işaret edilmiştir (Romero vd., 2016). Katalizör sentez yöntemlerinin aynı oluşu dikkate alındığında, bu çalışma ile paralel sonuçlar gözlenmiştir.

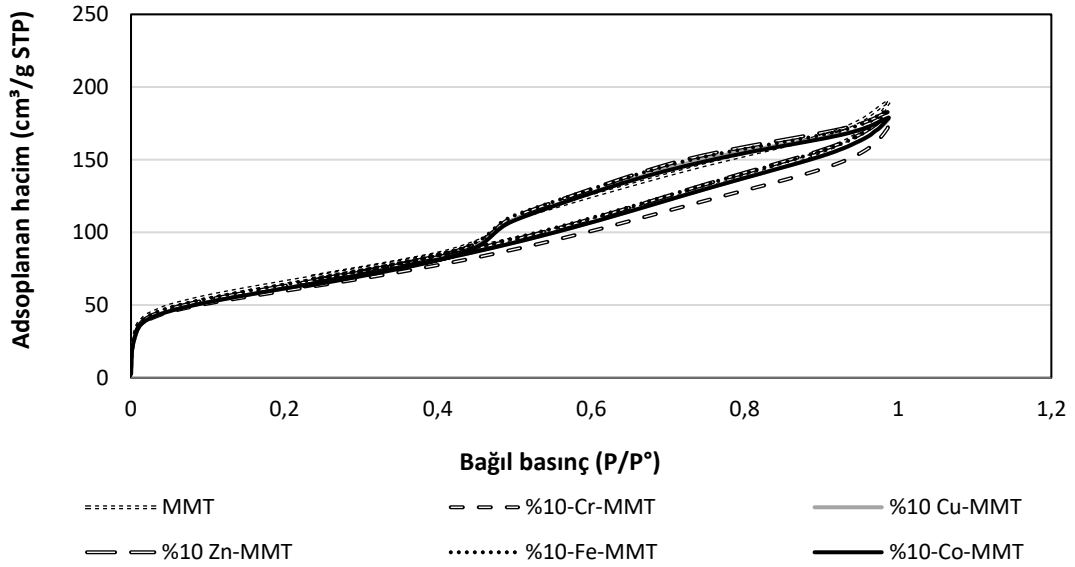
Yapılan başka bir çalışmada, ZrO_2 desteğine SO_4 %0,75, 1,8 ve 2,5 oranlarında çökelme metoduyla yüklenmiştir. Yükleme oranının artışıyla birlikte yüzey alanının keskin bir şekilde düştüğü gözlenmiştir. Bu durumun kristal yapıda meydana gelen değişimler (iyon değişimi sırasında) ve sülfatın katının yığın fazına doğru geçmesi nedeniyle olduğu belirtilmiştir. Bu durum kümülatif gözenek hacminin artması ve ortalama gözenek çapının azalması ile desteklenmiştir (Chareonlimkun vd., 2010).

Şekil 4.1'de montmorillonit ve montmorillonit destekli %10 oranında Cr, Cu, Zn, Fe, Co geçiş metalleri yüklenmiş katalizörlerin; Şekil 4.2'de ise montmorillonit ve montmorillonit destekli %2,5,10 ve 15 oranında Cr geçiş metali yüklenmiş katalizörlerin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri verilmiştir.

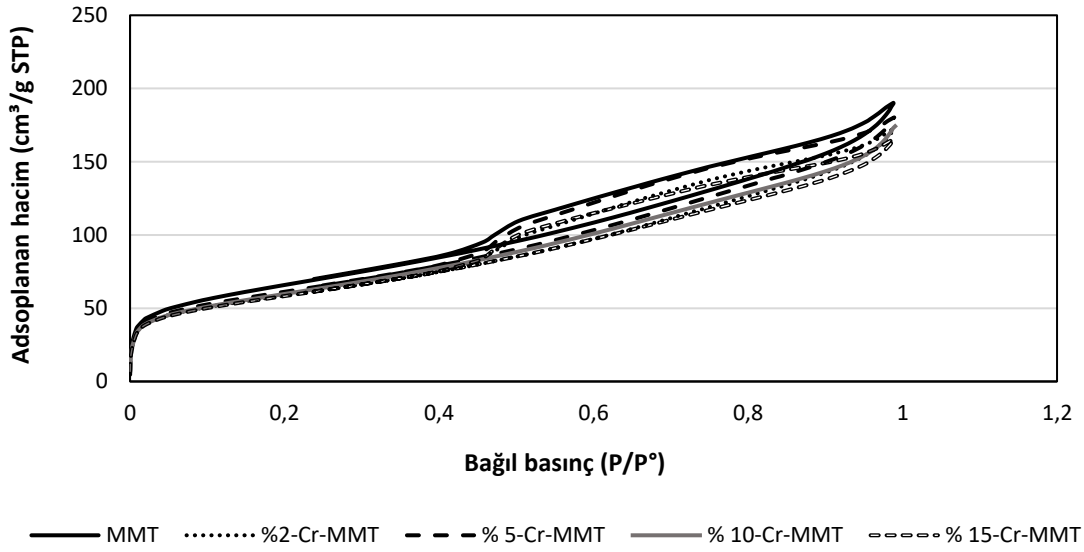
Şekil 4.1 ve 4.2'de verilen, hem montmorillonit hem de geçiş metalleri yüklenmiş diğer katalizörler için N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri Tip 4 izotermi ile benzerlik göstermektedir. Tip IV izotermi, mezogözenekli malzemeler için tipiktir.

Mezogözeneklerde adsorpsiyonun neden olduğu yüksek bağıl basınçlarda adsorbe edilen hacim miktarındaki artış ve bir histeresis döngüsü vardır. Tip IV izotermdeki yüksek bağıl basınçlarında adsorbe hacmindeki artış, beklenen yoğunlaşma basıncının altında kılcal yoğunlaşma oluşması nedeniyle meydana gelir. Kapiler yoğunlaşma, çok katmanlı adsorpsiyon ile oluşturulan gözenekli duvarlar üzerinde adsorbe edilmiş bir katmanın önceden oluşumunu gerektiren ikincil bir işlemdir. Her iki işlem de genellikle $0,3 \pm 1 P/P^0$ bağıl basınç bölgesinde eşzamanlı olarak gerçekleşir (Storck vd., 1998).

Hem montmorillonit hem de geçiş metalleri yüklenmiş katalizörler belirgin histerislerle benzer izoterm göstermektedir. Geçiş metallerinin yüklenmesi ile $0,4-1 P/P^0$ bağıl basınçları arasında adsorplanan hacimler yaklaşık olarak aynıdır.

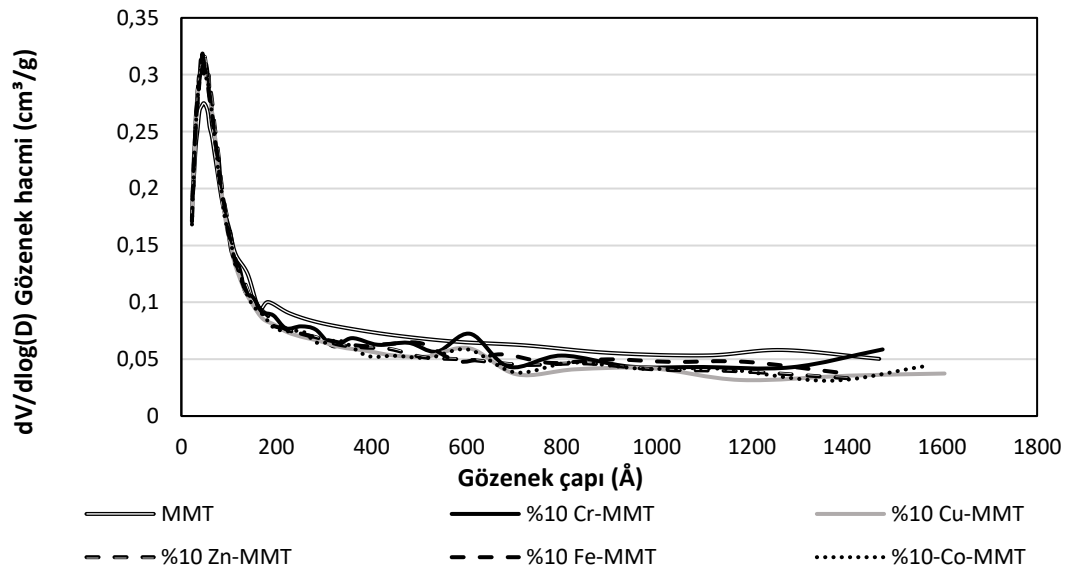


Şekil 4.1. Montmorillonit ve montmorillonit destekli %10 oranında Cr, Cu, Zn, Co, Fe geçiş metalleri yüklenmiş katalizörlerin N_2 adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri

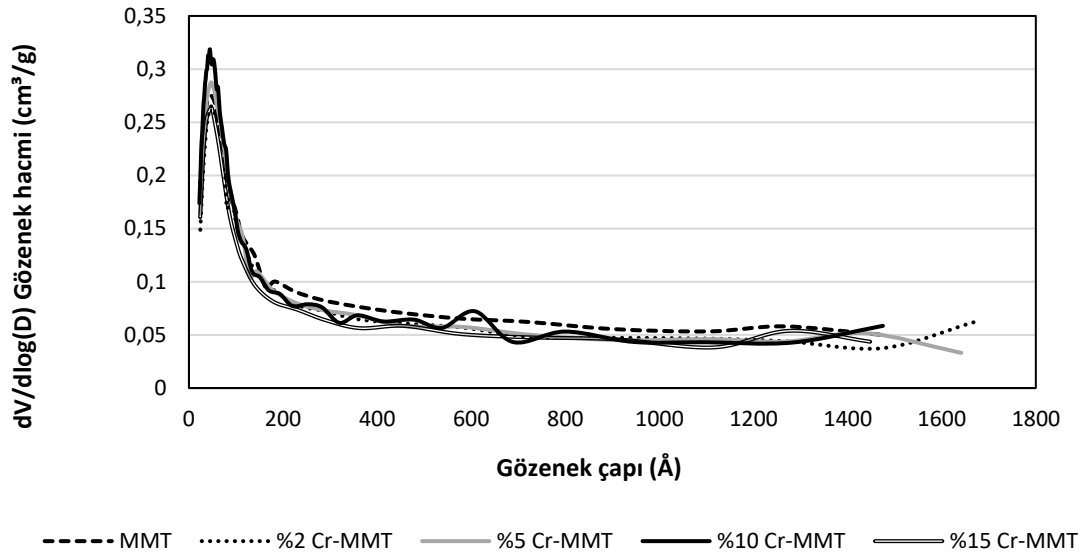


Şekil 4.2. Montmorillonit ve montmorillonit destekli %2,5,10 ve 15 oranında Cr geçiş metali yüklenmiş katalizörlerin N_2 adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri

Şekil 4.3’de montmorillonit ve montmorillonit destekli %10 oranında Cr, Cu, Zn, Fe, Co geçiş metalleri yüklenmiş katalizörlerin; Şekil 4.4’de ise montmorillonit ve montmorillonit destekli %2,5,10 ve 15 oranında Cr geçiş metali yüklenmiş katalizörlerin gözenek boyutu dağılımı eğrileri verilmiştir.



Şekil 4.3. Montmorillonit ve montmorillonit destekli %10 oranında Cr, Cu, Zn, Co, Fe geçiş metalleri yüklenmiş katalizörlerin gözenek dağılımı



Şekil 4.4. Montmorillonit ve montmorillonit destekli %2,5,10 ve 15 oranında Cr geçiş metali yüklenmiş katalizörlerin gözenek dağılımı

İzoterm verileri, mezogözenek-gözenek dağılımını hesaplamak için desorpsiyon veya adsorpsiyon eğrisinden türetilebilir. Barrett, Joyner ve Halenda tarafından geliştirilen BJH modeli ile gözenek dağılımı hesapları yapılmaktadır. Bu yöntemle elde edilen ve Şekil 4.3 ve 4.4'te verilmiş olan katalizörlerin gözenek dağılımları incelendiğinde, Çizelge 4.1 ve 4.2'den de görüleceği gibi hem montmorillonit hem de geçiş metalleri yüklenmiş diğer katalizörler için maksimum gözenek boyutu 50 Å (5 nm) civarında bulunmuştur. Montmorillonit ve sentezlenen katalizörlerin gözenek boyutu geçiş metallerinin yüklenme işleminden sonra da benzerlik göstermiştir.

4.3.2. Katalizörlerin XRF analizi ile element içeriklerinin belirlenmesi

Katalizörlerin element içerikleri XRF analizi ile belirlenmiştir. Montmorillonit kilinin oksit içeriği Çizelge 4.3'te, %10 Cu-MMT oksit içeriği Çizelge 4.4'te, %10 Zn-MMT oksit içeriği Çizelge 4.5'te, %10 Fe-MMT oksit içeriği Çizelge 4.6'da, %10 Co-MMT oksit içeriği Çizelge 4.7'de, %2 Cr-MMT oksit içeriği Çizelge 4.8'de, %5 Cr-MMT oksit içeriği Çizelge 4.9'da, %10 Cr-MMT oksit içeriği Çizelge 4.10'da, %15 Cr-MMT oksit içeriği Çizelge 4.11'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Montmorillonitin (MMT) oksit içeriği

Bileşen	%(ağırlıkça)
Na ₂ O	0,2777
MgO	1,2007
Al ₂ O ₃	14,8687
SiO ₂	77,2232
P ₂ O ₅	0,0281
SO ₃	0,3252
K ₂ O	1,7383
CaO	0,3031
TiO ₂	0,5985
Fe ₂ O ₃	3,4365

Ticari montmorillonit K10 kilinin SiO₂ ve Al₂O₃ oranları sırasıyla %77,2232 ve %14,8687 olarak bulunmuştur. Silisyum ve alüminyum açısından MMT'nin zengin olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.4. %10-Cu-MMT katalizörünün oksit içeriği

Bileşen	%(ağırlıkça)
Na ₂ O	0,2963
MgO	1,1505
Al ₂ O ₃	15,1984
SiO ₂	74,8185
P ₂ O ₅	0,0313
SO ₃	0,3006
K ₂ O	1,9150
CaO	0,1267
TiO ₂	0,5620
Fe ₂ O ₃	3,3419
Nd ₂ O ₃	2,2588

Ticari montmorillonit K10 kiline %10 oranında bakır elementi yüklendiğinde ise yapıda yer alan elementlerin oranlarında çok fazla değişim olmamıştır. Yüklenen bakır elementi analizde gözlenmemiştir.

Çizelge 4.5. %10-Zn-MMT katalizörünün oksit içeriği

Bileşen	%(ağırlıkça)
Na ₂ O	0,1489
MgO	1,0885
Al ₂ O ₃	15,5640
SiO ₂	75,9107
SO ₃	0,2915
K ₂ O	1,8737
CaO	0,1424
TiO ₂	0,6039
Fe ₂ O ₃	3,4656
ZnO	0,9108

Ticari montmorillonit K10 kiline %10 oranında çinko elementi yüklendiğinde yapıda yer alan elementlerin oranlarında çok fazla değişim olmamıştır. %10 oranında yüklenen çinko elementi (oksit halde) analizde %0,9108 olarak gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.6. %10-Fe-MMT katalizörünün oksit içeriği

Bileşen	%(ağırlıkça)
Na ₂ O	0,3777
MgO	1,2010
Al ₂ O ₃	14,7834
SiO ₂	75,4812
P ₂ O ₅	0,0310
SO ₃	0,2089
K ₂ O	1,7870
CaO	0,1096
TiO ₂	0,5873
Fe ₂ O ₃	5,4329

Ticari montmorillonit K10 kiline %10 oranında demir elementi yüklendiğinde yapıda yer alan elementlerin oranlarında çok fazla değişim olmamıştır. %10 oranında yüklenen demir elementi (oksit halde) analizde %5,4329 oranında gözlemlenmiştir. Ancak MMT'nin yapısında (yükleme yapılmadan önce) demir oksit formda %3,4365 oranında yer almaktadır. Dolayısıyla %10 oranında yapılan yüklemenin %2 civarında gerçekleştiği görülmektedir.

Çizelge 4.7. %10-Co-MMT katalizörünün oksit içeriği

Bileşen	%(ağırlıkça)
MgO	1,0000
Al ₂ O ₃	15,1978
SiO ₂	77,2089
SO ₃	0,3603
K ₂ O	1,8493
CaO	1,1500
TiO ₂	0,5957
Cr ₂ O ₃	0,0786
Fe ₂ O ₃	3,5595

Ticari montmorillonit K10 kiline %10 oranında kobalt elementi yüklendiğinde yapıda yer alan elementlerin oranlarında çok fazla değişim olmamıştır. Yüklenen kobalt elementi analizde gözlenmemiştir.

Çizelge 4.8. %2-Cr-MMT katalizörünün oksit içeriği

Bileşen	%(ağırlıkça)
Na₂O	0,3909
MgO	1,1316
Al₂O₃	15,1218
SiO₂	76,0667
P₂O₅	0,0300
SO₃	0,3939
K₂O	1,6259
CaO	0,0767
TiO₂	0,5003
Cr₂O₃	1,1108
Fe₂O₃	3,5518

Ticari montmorillonit K10 kiline %2 oranında krom elementi yüklendiğinde yapıda yer alan elementlerin oranlarında çok fazla değişim olmamıştır. %2 oranında yüklenen krom elementi (oksit halde) analizde %1,1108 olarak gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.9. %5-Cr-MMT katalizörünün oksit içeriği

Bileşen	%(ağırlıkça)
Na₂O	0,3259
MgO	1,1325
Al₂O₃	14,8889
SiO₂	76,5168
P₂O₅	0,0353
SO₃	0,3027
K₂O	1,7210
CaO	0,1151
TiO₂	0,5913
Cr₂O₃	1,1558
Fe₂O₃	3,2147

Ticari montmorillonit K10 kiline %5 oranında krom elementi yüklendiğinde yapıda yer alan elementlerin oranlarında çok fazla değişim olmamıştır. %5 oranında yüklenen krom elementi (oksit halde) analizde %1,1558 olarak gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.10. %10-Cr-MMT katalizörünün oksit içeriği

Bileşen	%(ağırlıkça)
Na₂O	0,2890
MgO	1,0875
Al₂O₃	14,9466
SiO₂	76,4192
P₂O₅	0,0294
SO₃	0,4116
K₂O	1,6948
CaO	0,0948
TiO₂	0,5926
Cr₂O₃	1,0500
Fe₂O₃	3,3845

Ticari montmorillonit K10 kiline %10 oranında krom elementi yüklendiğinde yapıda yer alan elementlerin oranlarında çok fazla değişim olmamıştır. %10 oranında yüklenen krom elementi (oksit halde) analizde %1,0500 olarak gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.11. %15-Cr-MMT katalizörünün oksit içeriği

Bileşen	%(ağırlıkça)
MgO	1,0615
Al₂O₃	14,1512
SiO₂	77,7558
P₂O₅	0,0282
SO₃	0,2373
K₂O	1,7103
CaO	0,1027
TiO₂	0,5462
Cr₂O₃	1,1770
Fe₂O₃	3,2298

Ticari montmorillonit K10 kiline %15 oranında krom elementi yüklendiğinde yapıda yer alan elementlerin oranlarında çok fazla değişim olmamıştır. %15 oranında yüklenen krom elementi (oksit halde) analizde %1,1770 olarak gözlemlenmiştir.

XRF sonuçlarına göre, %10 oranında yükleme işlemi yapılan Cu ve Co elementleri analizde gözlenmemiş, Fe ve Zn ise yükleme yapılan miktardan çok daha az (%1-2 mertebesinde) yapıda görülmüştür. Cr elementinin ise %2, 5, 10 ve 15 oranında yükleme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Yükleme oranı %2'den %5, 10 ve 15'e çıkarıldığında yüklenen krom miktarı değişiklik göstermemiş, yüklenen Cr miktarı her yükleme oranı için %1 mertebesinde seyretmiştir.

Gerçekleştirilen yükleme oranlarının altında sonuç alınması katalizörlerin sentez yöntemine (ıslak emdirme) atfedilebilir. Bu yöntemde aktif fazın dağılımı kontrol edilememektedir. Yani, desteğin yüzeyinde homojen bir reaktif dağılımının garantisi yoktur (Debecker vd., 2010). Aktif bileşenlerin birikimi söz konusudur. Bu birikim niceliksel değildir. İşlem sırasında yüzeyde çeşitli değişiklikler de meydana gelebilir. Örneğin yüzey alanı kaybolabilir (Haber vd., 1995).

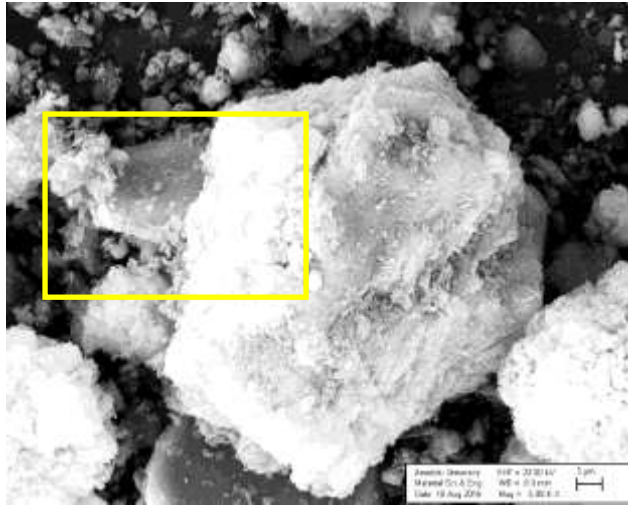
Bu bilgiler ışığında, analize verilen numuneler homojen dağılım olmadığından dolayı metal birikimi olmayan noktalardan alınmış yada numune alınan noktalarda aktif yüzeyler işlem sırasında kaybedilmiş olduğundan bazı yüzeylerde yükleme işlemi gerçekleşmemiş olabilir. XRF sonuçları BET sonuçları ile de desteklenmektedir. BET

sonuçlarına göre, katalizör üzerinde belirli noktalarda metal birikim ihtimali ve dolayısıyla gözenek alanı ile hacminin artış göstermemesinin de sentez yöntemiyle ilgili olabileceği Bölüm 4.3.1.'de belirtilmiştir. Ayrıca yükleme işleminden sonra yüzey alanlarının kaybı ile birlikte, sentezlenen katalizörlerde BET yüzey alanlarının azalmasının söz konusu olabileceği de belirtilmiştir. Bu durumda katalizörlerin katalitik aktiviteleri de göz önünde bulundurularak doğru yorumlar yapılmış olacaktır. Yüklenen her farklı element ve yükleme oranı ile birlikte farklı katalitik aktiviteler elde edilmiştir.

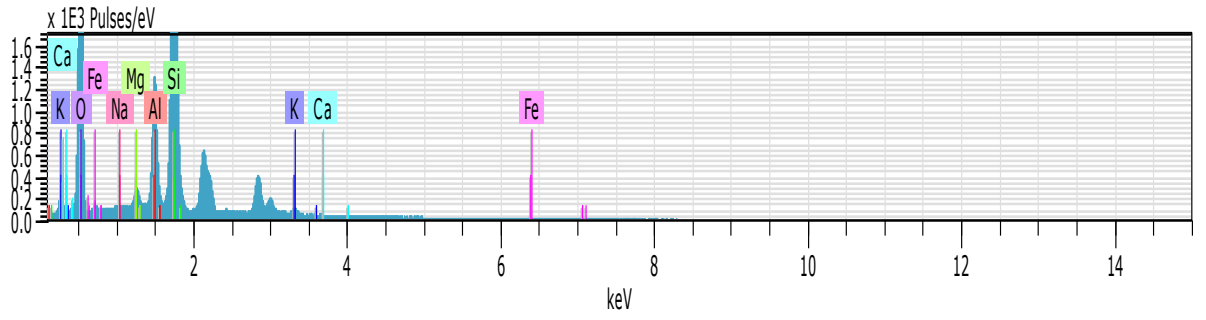
4.3.3. Katalizörlerin SEM-EDX analizi ile morfoloji ve kimyasal kompozisyon özelliklerinin belirlenmesi

Katalizörlerin kimyasal kompozisyon ve morfoloji özellikleri SEM-EDX analizi ile belirlenmiştir.

Montmorillonit K10 kilinin SEM görüntüsü ve elementel içeriği sırasıyla Görsel 4.5 ve Şekil 4.6'da verilmiştir. Yapıda Si, Al, Mg, Na, O, K, Ca ve Fe elementleri gözlemlenmiştir.

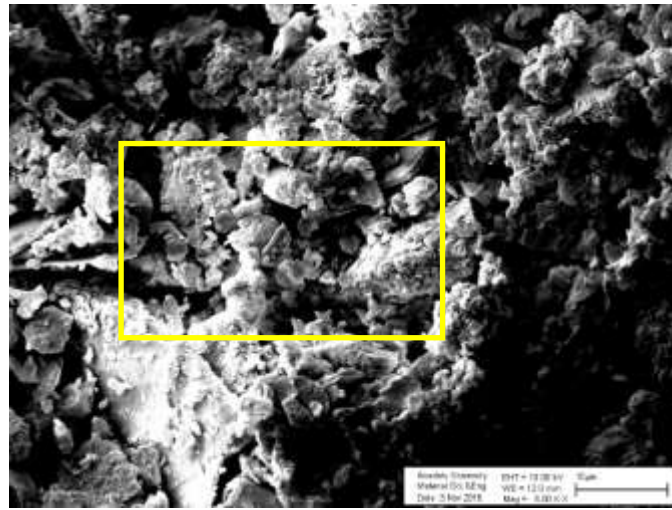


Görsel 4.5. Montmorillonit kilinin SEM görüntüsü

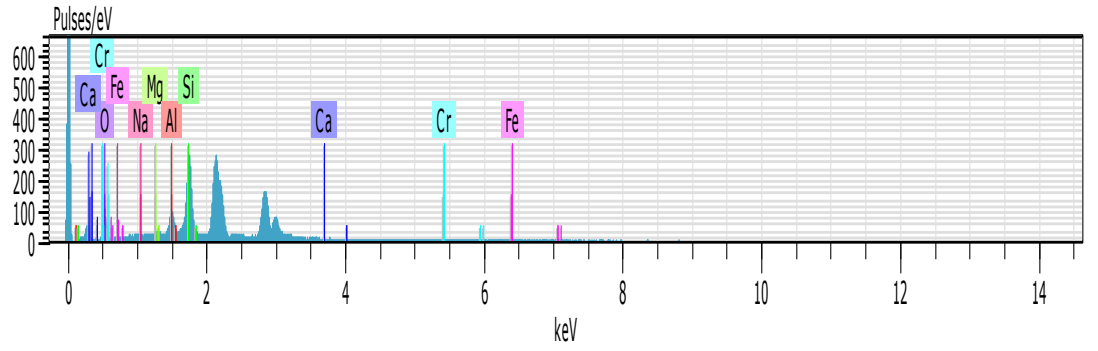


Şekil 4.6. Montmorillonit kilinin elementel içeriği

%2 oranında Cr yüklenmiş montmorillonit katalizörünün SEM görüntüsü ve elementel içeriği sırasıyla Görsel 4.7 ve Şekil 4.8’de verilmiştir. Yapıda Si, Al, Mg, Na, O, K, Ca ve Fe elementleri gözlemlenmiştir. Yüklenmiş olan Cr elementinin varlığı EDX analizi ile kanıtlanmıştır.



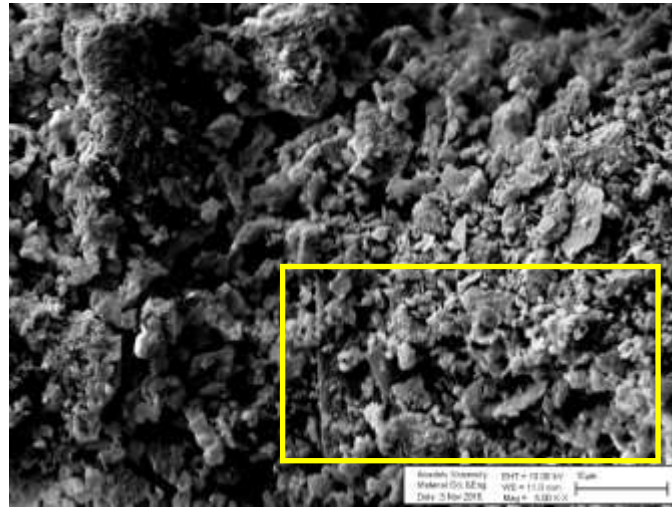
Görsel 4.7. %2 Cr-MMT katalizörünün SEM görüntüsü



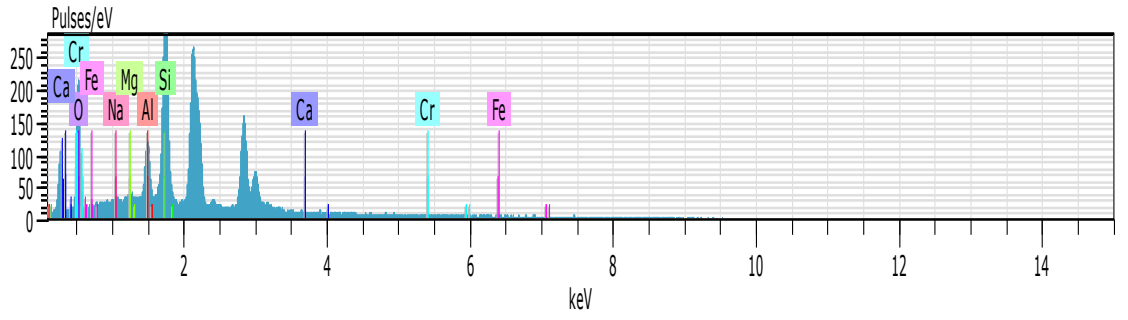
Şekil 4.8. %2 Cr-MMT katalizörünün elementel içeriği

%5 oranında Cr yüklenmiş montmorillonit katalizörünün SEM görüntüsü ve elementel içeriği sırasıyla Görsel 4.9 ve Şekil 4.10’da verilmiştir. Yapıda Si, Al, Mg, Na, O, K, Ca ve Fe elementlerinin yanı sıra yüklenmiş olan Cr pikleri de gözlenmiştir.

SEM-EDX analizleri krom metalinin montmorillonit kiline yüklendiğini göstermektedir.

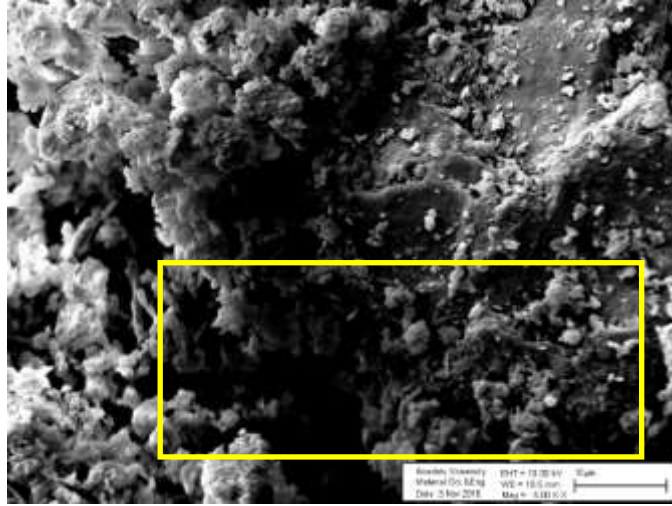


Görsel 4.9. %5 Cr-MMT katalizörünün SEM görüntüsü

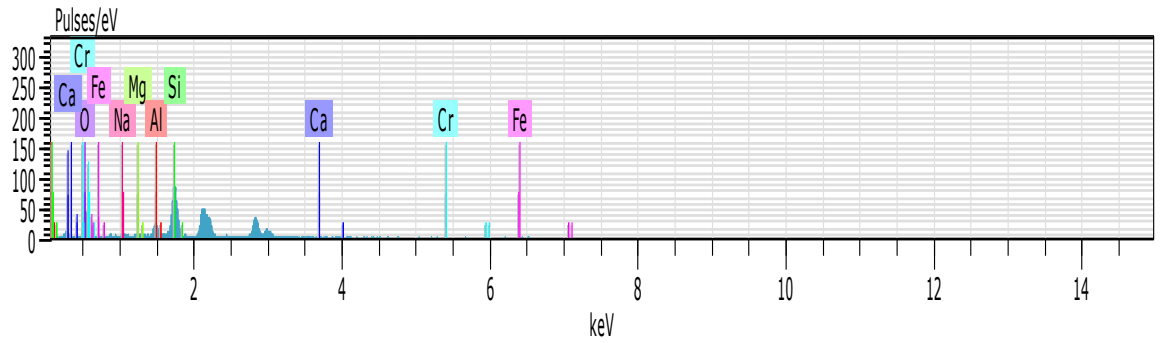


Şekil 4.10. %5 Cr-MMT katalizörünün elementel içeriği

%10 oranında Cr yüklenmiş montmorillonit katalizörünün SEM görüntüsü ve elementel içeriği sırasıyla Görsel 4.11 ve Şekil 4.12’de verilmiştir. Yapıda Si, Al, Mg, Na, O, K, Ca ve Fe elementlerinin yanı sıra yüklenmiş olan Cr pikleri de gözlenmiştir.

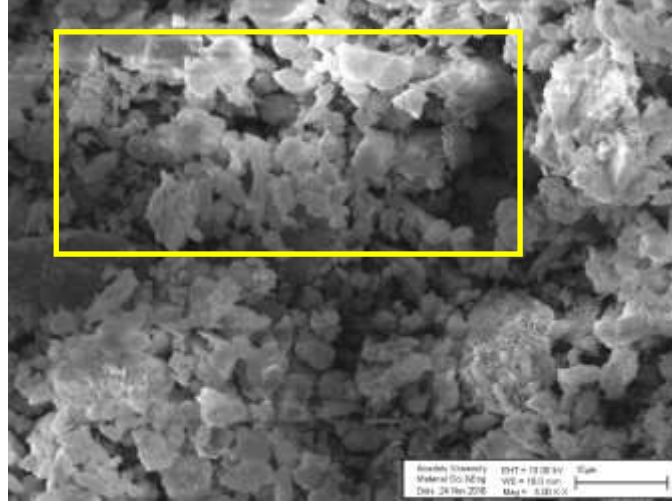


Görsel 4.11. %10 Cr-MMT katalizörünün SEM görüntüsü

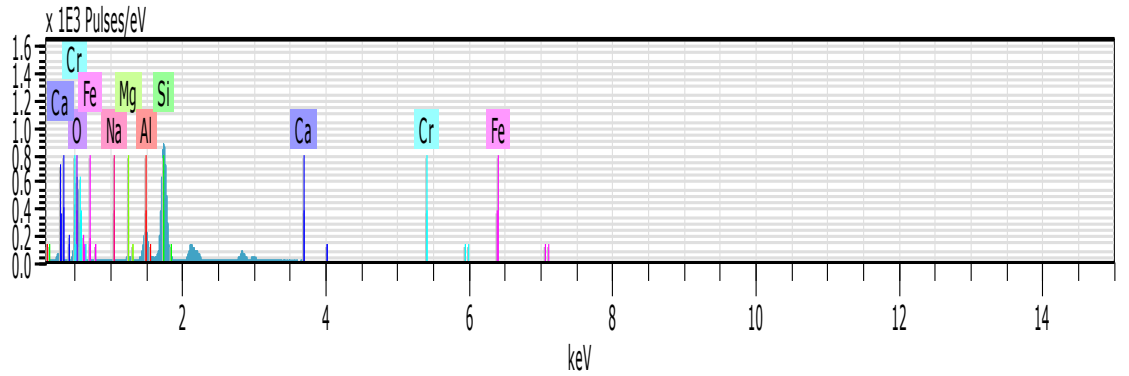


Şekil 4.12. %10 Cr-MMT katalizörünün elementel içeriği

%15 oranında Cr yüklenmiş montmorillonit katalizörünün SEM görüntüsü ve elementel içeriği sırasıyla Görsel 4.13 ve Şekil 4.14’de verilmiştir. Yapıda Si, Al, Mg, Na, O, K, Ca ve Fe elementleri gözlemlenmiştir. Yüklenmiş olan Cr elementinin varlığı EDX analizi ile kanıtlanmıştır.



Görsel 4.13. %15 Cr-MMT katalizörünün SEM görüntüsü



Şekil 4.14. %15 Cr-MMT katalizörünün elementel içeriği

4.3.4. Katalizörlerin XRD analizi ile yapısal özelliklerinin belirlenmesi

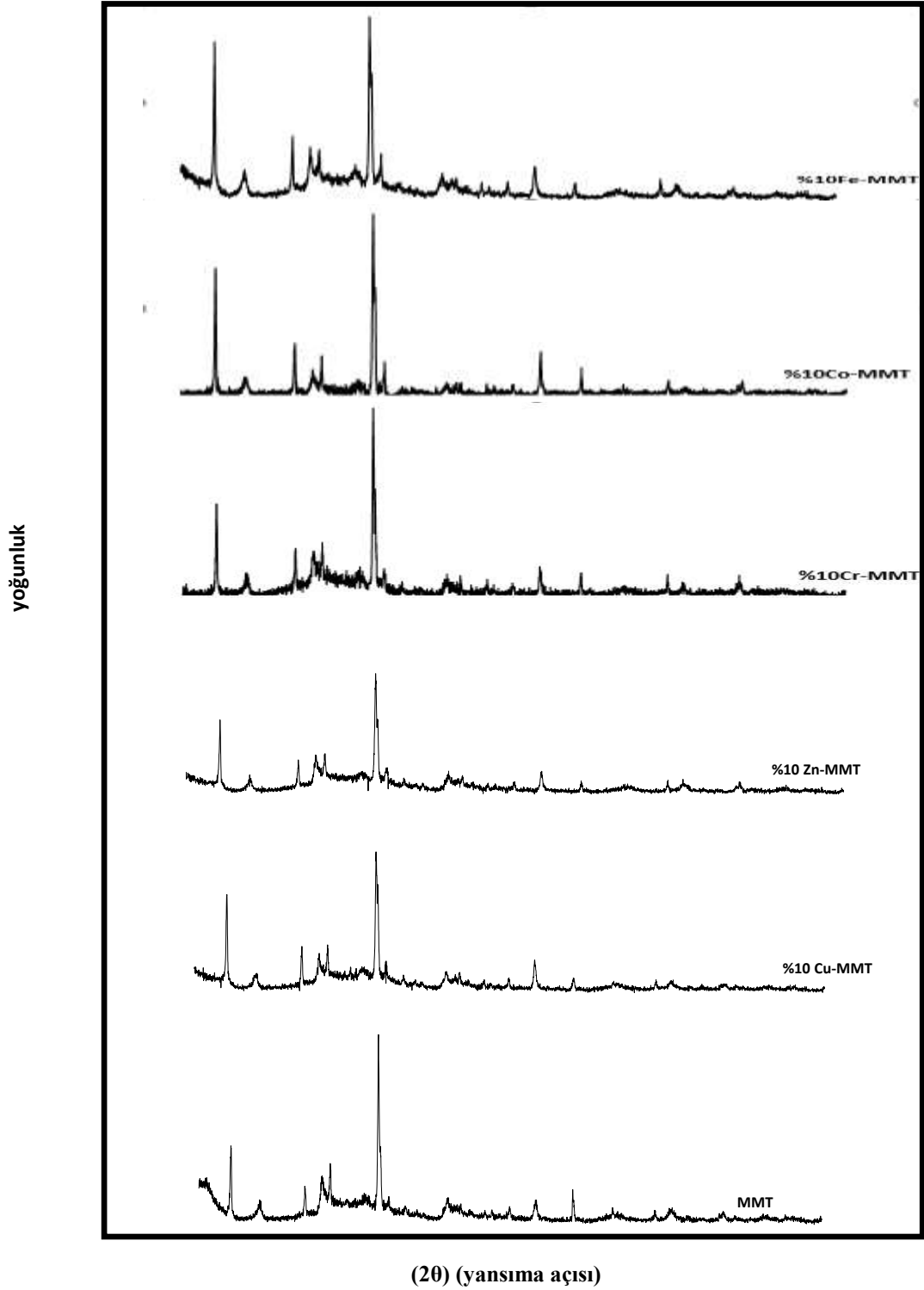
Numunelerin mineral, safsızlık içeriğinin belirlenmesi ve yapıdaki değişiklerin izlenmesi amacıyla XRD analizi yapılmış, numunelerin X-ışınları difraksiyon (saçılma) desenleri izlenmiştir. Bu amaçla tarama aralığı 2θ (yansıma açısı) 5-80 ° aralığında 4 °C/dak tarama hızı ile 40 kV 15 mA'de XRD çekilmiştir. MMT'nin XRD desenleri incelendiğinde, klinoklor ($Mg_{11.148} Fe_{0.852}$) $((Si_{4.99} Al_{3.01})O_{20} (OH)_{16})$, silikon dioksit

(SiO₂)₆₄ ve magnetit (Fe₃O₄) ve kuartz (SiO₂) yapıda dağılmış olarak yer almaktadır. 5,92°, 12,45°, 19,82°, 20,76°, 26,82°, 29,80°, 31,23°, 34,97°, 42,41°, 61,70°, 68,22° de pikler gözlenmiştir.

K10 montmorillonit için 0.01 düzleminde 2θ yansıma açısı 8,9° de ve 20°, 35°, 54° and 62° derecelerde gözlenen pikler karakteristiktir. 001 düzleminde görülen bazal aralık (kilin tek katman kalınlığı ve katmanlar arası mesafenin toplamı) 10,01 Å'dur. Ancak deneylerde kullanılan K10 montmorillonitin XRD desenleri incelediğinde 001 düzleminin karakteristik piki olan 8,9° yerine 5,92° gözlenmiştir. Bazal aralık ise 14,91 Å değerindedir. Bu kilin saf olmadığı görülmektedir (Dharme ve Bokade, 2011). Ayrıca yansıma açısı (2θ) ~26,64° de kuartz (düşük sıcaklık formu) pikinin gözlenmesi de kullanılan kilin safsızlığını desteklemektedir.

K10 montmorillonit yapısına ıslak emdirme yöntemi ile %10 oranında krom, bakır, demir, çinko ve kobalt yüklendiğinde elde edilen XRD desenleri Şekil 4.15'de verilmiştir. Krom yüklü katalizörde 8,86°, 12,36°, 17,76°, 19,81°, 20,78°, 26,59°, 26,82°, 27,79°, 35,19°, 39,51°, 42,36°, 45,46°, 50,07°, 59,87°, 61,74°, 68,14° de; demir yüklü katalizörde 8,88°, 12,36°, 17,81°, 19,79°, 20,37°, 20,82°, 26,63°, 26,85°, 27,95°, 34,92°, 35,85°, 39,48°, 42,45°, 45,55°, 50,18°, 59,93°, 61,75°, 68,29° de; kobalt yüklü katalizörde 8,89°, 12,35°, 17,81°, 19,84°, 20,82°, 26,67°, 26,88°, 27,94°, 35,00°, 36,44°, 39,42°, 42,40°, 45,54°, 50,12°, 59,94°, 61,79°, 68,31°, 75,70° de, çinko yüklü katalizörde 8,86°, 12,36°, 17,80°, 19,79°, 20,77°, 26,61°, 26,85°, 27,89°, 29,82°, 35,17°, 42,39°, 45,47°, 50,14°, 55,22°, 59,95°, 61,68°, 68,16°, bakır yüklü katalizörde 8,86°, 12,38°, 17,79°, 19,82°, 20,80°, 26,62°, 26,84°, 29,90°, 31,21°, 34,93°, 36,05°, 36,49°, 39,39°, 42,36°, 45,49°, 50,13°, 54,86°, 59,93°, 61,61°, 68,09° de XRD desenleri gözlenmiştir. Montmorillonit ve %10 oranında krom, bakır, demir, çinko ve kobalt ile yüklenmiş montmorillonit katalizörlerinin XRD desenleri birbirine benzerlik göstermektedir. Bu durum işlemler sırasında kil yapısının korunduğunu göstermekte, metal yüklemelerinden etkilenmediğini işaret etmektedir. Ayrıca kristal yapı da korunmuş, işlemler sonrasında amorf yapıya sebep olacak değişimler gözlenmemiştir. Kobalt yapıda sodyum kobalt oksit hidrat (Na_{0.3}(CoO₂)(H₂O)₂), şeklinde bulunurken, demir α-demir formunda bulunmaktadır. Çinko, çinko oksit (ZnO); bakır ise dioptaz Cu+2SiO₃.2H₂O formda bulunmaktadır. Tüm katalizörler için 2θ yansıma açısı ve bazal aralık (d₀₀₁) değerlerinde değişiklik olmamıştır. Bu durum literatürde yapılan bir çalışmada yükleme işleminin yüzeyde gerçekleşmesinden dolayı metal katyonlarının kilin yalnızca dış yüzeyine sabitlendiğini

ve kilin ara tabakasına metal katyonlarının dahil edilememesinden dolayı d değerlerinin değişmemesi ile açıklanmıştır (Fang vd., 2014).

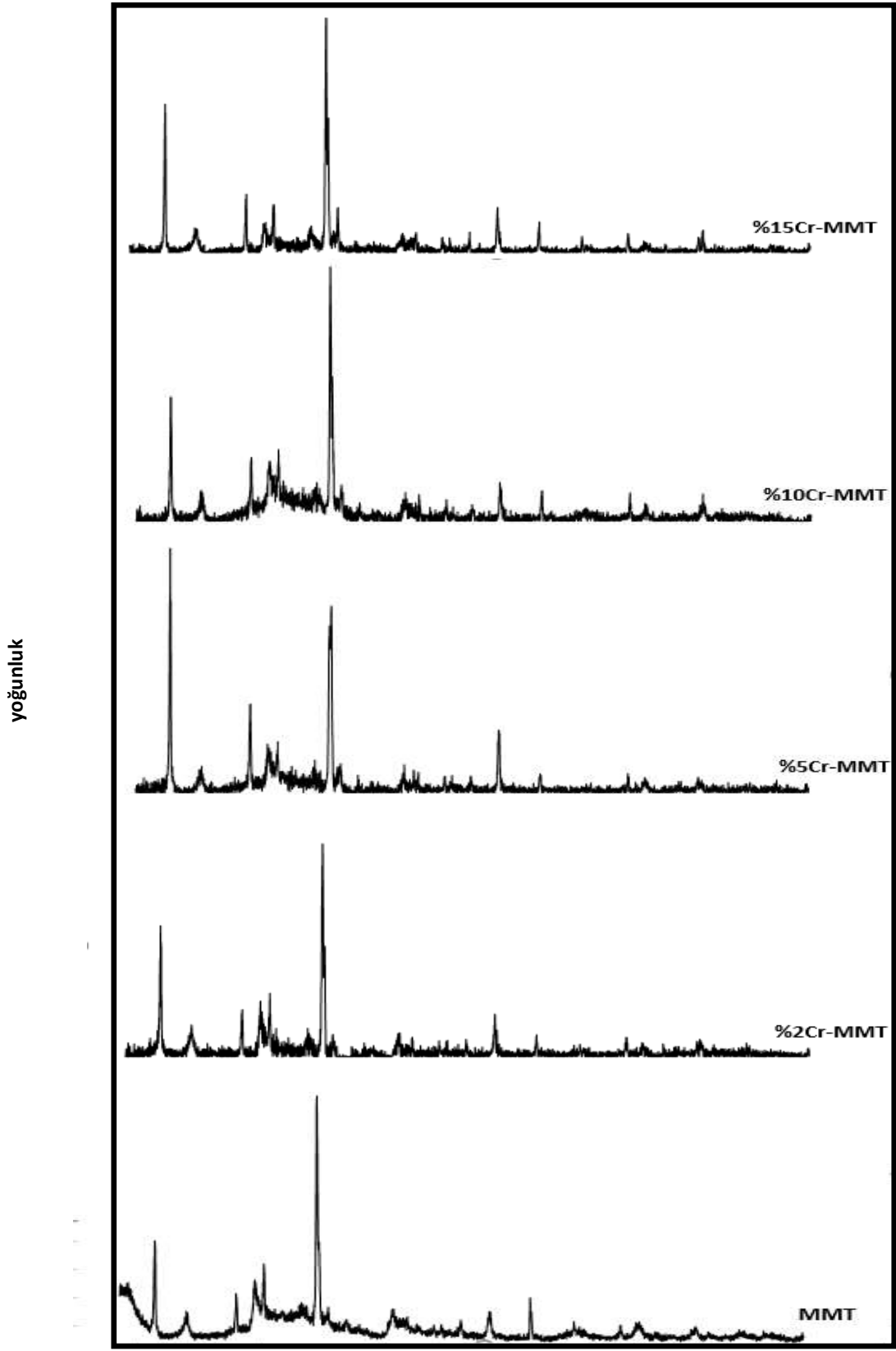


Şekil 4.15. Montmorillonit ve montmorillonit destekli %10 oranında Cr, Cu, Zn, Co, Fe geçiş metalleri yüklenmiş katalizörlerin XRD desenleri

K10 montmorillonit yapısına ıslak emdirme yöntemi ile %2, 5, 10 ve 15 oranında krom yüklendiğinde elde edilen XRD desenleri Şekil 4.16'da verilmiştir. Montmorillonit ve çeşitli oranlarda krom ile yüklenmiş montmorillonit katalizörlerinin XRD desenleri birbirine benzerlik göstermektedir. Bu durum işlemler sırasında kil yapısının korunduğunu göstermekte, metal yüklemelerinden etkilenmediğini işaret etmektedir. Ayrıca kristal yapı da korunmuş, işlemler sonrasında amorf yapıya sebep olacak değişimler gözlenmemiştir.

%2 oranında krom yüklü katalizörde 12,31°, 20,80°, 27,80°, 36,30°, 42,36°, 54,92°, 59,97°, 61,71°, 68,12°'de; %5 oranında krom yüklü katalizörde 12,37°, 20,78°, 27,78°, 31,38°, 36,14°, 42,45°, 50,11°, 61,72°, 67,75°'de; %10 oranında krom yüklü katalizörde 8,86°, 12,36°, 17,76°, 19,81°, 20,78°, 26,59°, 26,82°, 27,79°, 35,19°, 39,51°, 42,36°, 45,46°, 50,07°, 59,87°, 61,74°, 68,14°'de; %15 oranında krom yüklü katalizörde ise 8,91°, 12,39°, 17,87°, 19,86°, 20,82°, 26,66°, 26,90°, 27,48°, 27,94°, 35,06°, 36,25°, 36,57° 39,46°, 40,28°, 42,47°, 45,54°, 50,15°, 54,86° 59,94°, 61,81°, 64,02°, 67,73°, 68,15°, 75,65°'de XRD desenleri gözlenmiştir.

Çeşitli oranlarda krom (nitrat formda) ile yüklenen katalizörlerde krom pikleri gözlenerek kromun yapıya katıldığı görülmüştür. %2 ve %5-Cr-MMT' de krom, krom oksit formda (Cr_3O_8) bulunurken, diğer katalizörler için daha komplike bir form olan kalsiyum alüminyum krom oksit hidrat ($Ca_4Al_2CrO_{10}.12H_2O$) formuna dönüşmüştür. Tüm katalizörler için 2θ yansıma açısı ve bazal aralık (d_{001}) değerlerinde değişiklik olmamıştır. Bu durum literatürde yapılan bir çalışmada yükleme işleminin yüzeyde gerçekleşmesinden dolayı metal katyonlarının kilin yalnızca dış yüzeyine sabitlendiğini ve kilin ara tabakasına metal katyonlarının dahil edilememesinden dolayı d değerlerinin değişmemesi ile açıklanmıştır (Fang vd., 2014).



(2θ) (yansıma açısı)

Şekil 4.16. Montmorillonit ve montmorillonit destekli %2,5,10 ve 15 oranında Cr geçiş metali yüklenmiş katalizörlerin XRD desenleri

4.4. Katalitik Dönüşüm İşlemleri için En Uygun Geçiş Metalinin Belirlenmesi

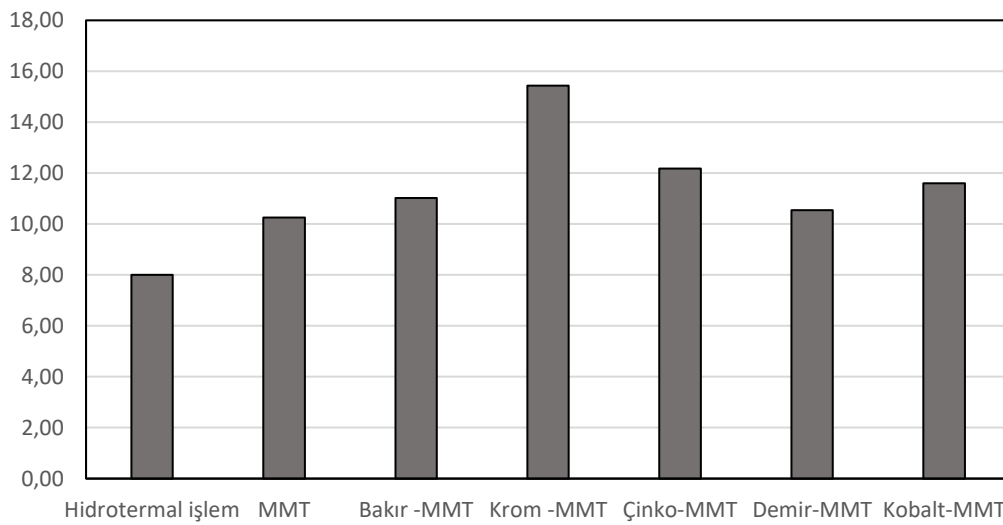
Bu kısımda en uygun geçiş metalinin belirlenmesi amacıyla %10 oranında krom, bakır, çinko, kobalt ve demir geçiş metalleri yüklenmiş montmorillonit destekli Cr-MMT, Cu-MMT, Zn-MMT, Co-MMT, Fe-MMT katalizörleri varlığında selüloza uygulanan katalitik işlemler sonucunda elde edilen toplam dönüşüm ve platform kimyasallarının verimleri paylaşılmıştır.

Bu işlemlerin sonunda hem toplam dönüşümler hem de elde edilen platform kimyasalların verimleri göz önünde bulundurulduğunda, krom yüklenmiş Cr-MMT katalizörü diğer katalizörler arasında fark yaratmış, işlemleri yüksek verimler ile sonuçlandırmıştır.

4.4.1. En uygun geçiş metalinin belirlenmesi amacıyla selüloza katalitik işlem uygulanması

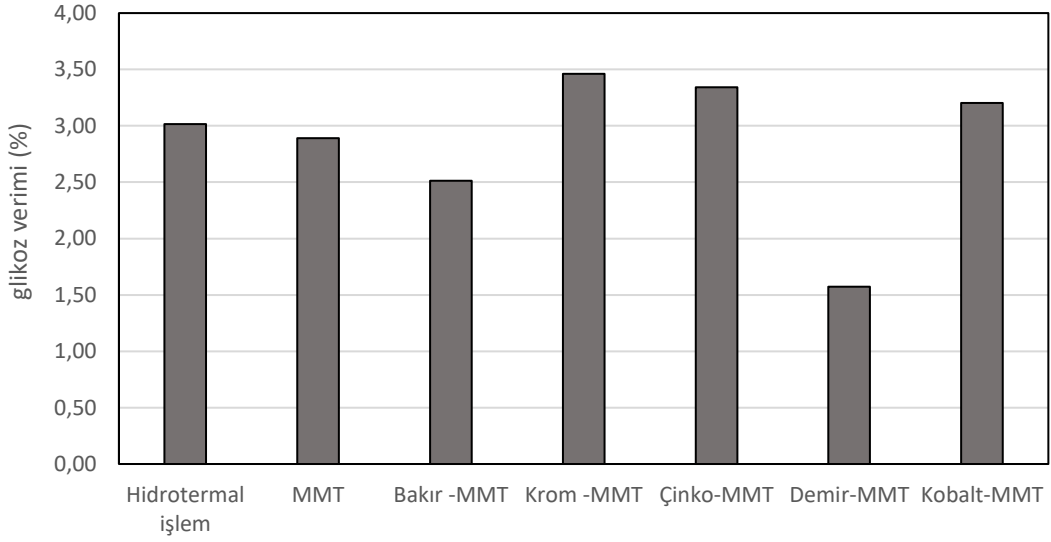
Bu kısımda en uygun geçiş metalinin belirlenmesi amacıyla selüloza uygulanan katalitik işlemler sonucunda elde edilen toplam dönüşüm ve platform kimyasal verimleri paylaşılmıştır.

Katalitik dönüşüm işlemlerinde belirtilen koşullarda kullanılan geçiş metallerinin toplam selüloz dönüşümü üzerine etkisi Şekil 4.17’de verilmiştir. Buna göre hidrotermal işlem ile %8,01, MMT ile %10,25, Cu-MMT ile 11,02, Cr-MMT ile %15,43, Zn-MMT ile %12,17, Fe-MMT ile %10,55 ve Co-MMT ile %11,60 selüloz dönüşümü sağlanmıştır. En yüksek dönüşüm krom metali yüklenmiş montmorillonit katalizörü ile sağlanmıştır.



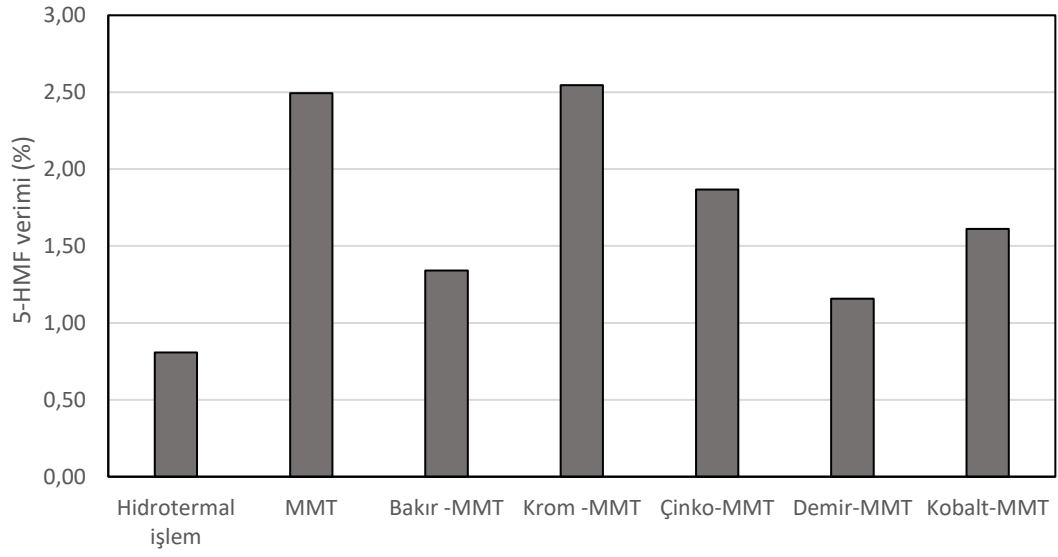
Şekil 4.17. Cu-MMT, Cr-MMT, Zn-MMT, Fe-MMT ve Co-MMT katalizörlerinin toplam selüloz dönüşümü üzerine etkisi

Katalitik dönüşüm işlemlerinde belirtilen koşullarda kullanılan geçiş metallerinin glikoz verimi üzerine etkisi Şekil 4.18’de verilmiştir. Buna göre hidrotermal işlem ile %3,01, MMT ile %2,89, Cu-MMT ile 2,51, Cr-MMT ile %3,46, Zn-MMT ile %3,34, Fe-MMT ile %1,57 ve Co-MMT ile %3,20 glikoz verimi sağlanmıştır. Diğer metallere göre kromun daha fazla bir oranda az bir farkla selülozu glikoza dönüştürdüğü görülmüştür.

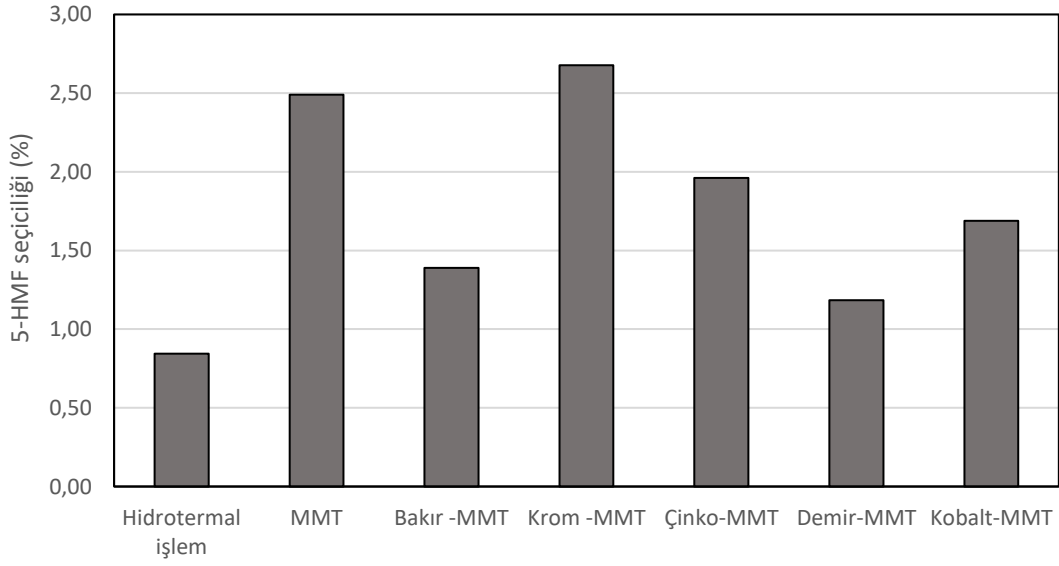


Şekil 4.18. *Cu-MMT, Cr-MMT, Zn-MMT, Fe-MMT ve Co-MMT katalizörlerinin glikoz verimi üzerine etkisi*

Katalitik dönüşüm işlemlerinde belirtilen koşullarda kullanılan geçiş metallerinin 5-HMF verimi ve seçiciliği üzerine etkisi Şekil 4.19 ve 4.20’de verilmiştir. Buna göre hidrotermal işlem ile %0,81, Cu-MMT ile 1,34, Cr-MMT ile %2,55, Zn-MMT ile %1,87, Fe-MMT ile %1,16 ve Co-MMT ile %1,61 5-HMF verimi sağlanmıştır. En yüksek verim ve seçicilik krom metali yüklenmiş montmorillonit katalizörü ile sağlanmıştır.

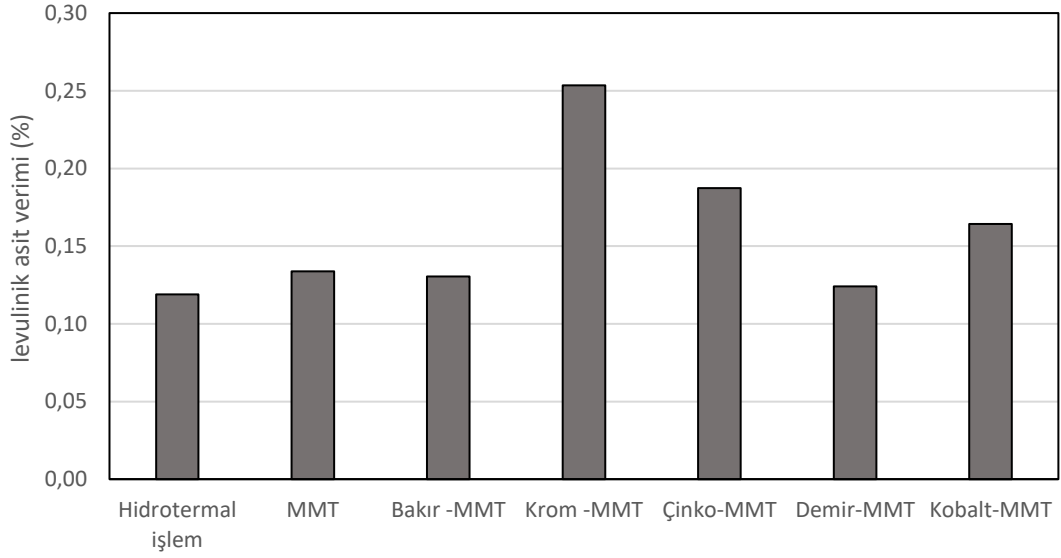


Şekil 4.19. *Cu-MMT, Cr-MMT, Zn-MMT, Fe-MMT ve Co-MMT katalizörlerinin 5-HMF verimi üzerine etkisi*



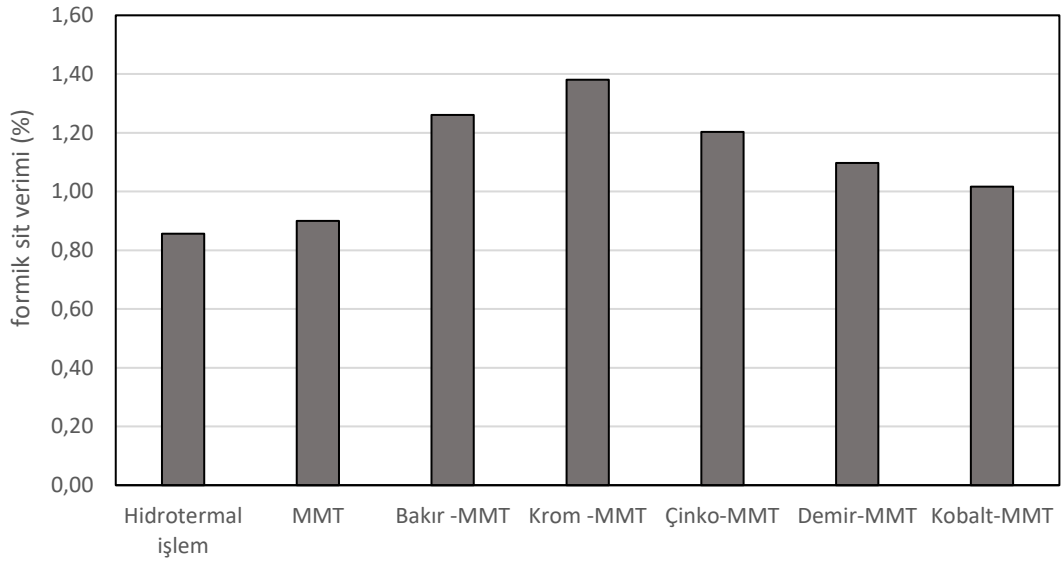
Şekil 4.20. *Cu-MMT, Cr-MMT, Zn-MMT, Fe-MMT ve Co-MMT katalizörlerinin 5-HMF seçiciliği üzerine etkisi*

Katalitik dönüşüm işlemlerinde belirtilen koşullarda kullanılan geçiş metallerinin levulinik asit verimi üzerine etkisi Şekil 4.21’de verilmiştir. Buna göre hidrotermal işlem ile %0,12, MMT ile %0,13, Cu-MMT ile 0,13, Cr-MMT ile %0,25, Zn-MMT ile %0,19, Fe-MMT ile %0,12 ve Co-MMT ile %0,16 levulinik asit verimi sağlanmıştır. En yüksek verim krom metali yüklenmiş montmorillonit katalizörü ile sağlanmıştır.



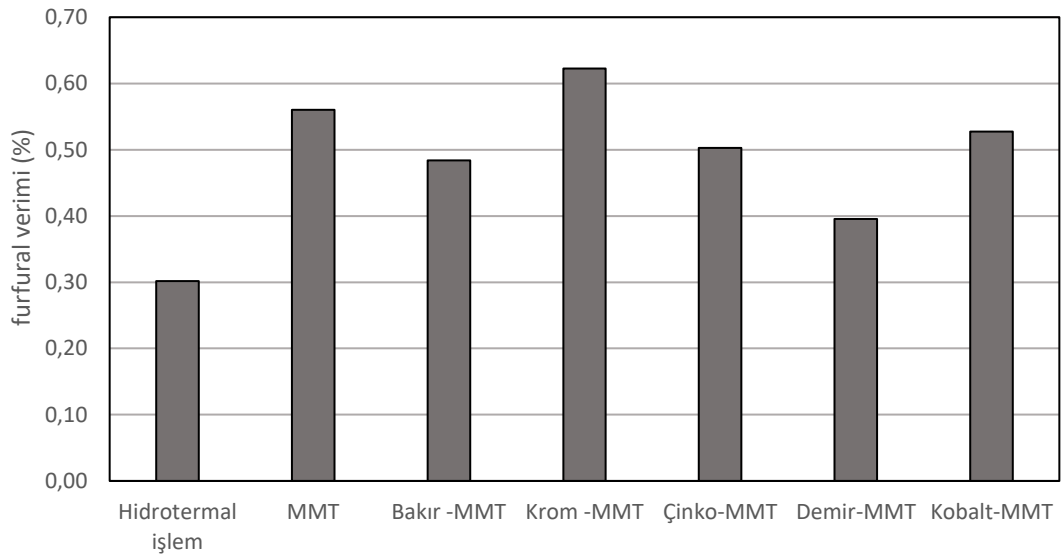
Şekil 4.21. *Cu-MMT, Cr-MMT, Zn-MMT, Fe-MMT ve Co-MMT katalizörlerinin levulinik asit verimi üzerine etkisi*

Katalitik dönüşüm işlemlerinde belirtilen koşullarda kullanılan geçiş metallerinin formik asit verimi üzerine etkisi Şekil 4.22’de verilmiştir. Buna göre hidrotermal işlem ile %0,86, MMT ile %0,90, Cu-MMT ile 1,26, Cr-MMT ile %1,38, Zn-MMT ile %1,20, Fe-MMT ile %1,10 ve Co-MMT ile %1,02 formik asit verimi sağlanmıştır. En yüksek verim krom metali yüklenmiş montmorillonit katalizörü ile sağlanmıştır.



Şekil 4.22. *Cu-MMT, Cr-MMT, Zn-MMT, Fe-MMT ve Co-MMT katalizörlerinin formik asit verimi üzerine etkisi*

Katalitik dönüşüm işlemlerinde belirtilen koşullarda kullanılan geçiş metallerinin furfural verimi üzerine etkisi Şekil 4.23’de verilmiştir. Buna göre hidrotermal işlem ile %0,30, MMT ile %0,56, Cu-MMT ile 0,48, Cr-MMT ile %0,62, Zn-MMT ile %0,50, Fe-MMT ile %0,40 ve Co-MMT ile %0,53 furfural verimi sağlanmıştır. En yüksek verim krom metali yüklenmiş montmorillonit katalizörü ile sağlanmıştır.



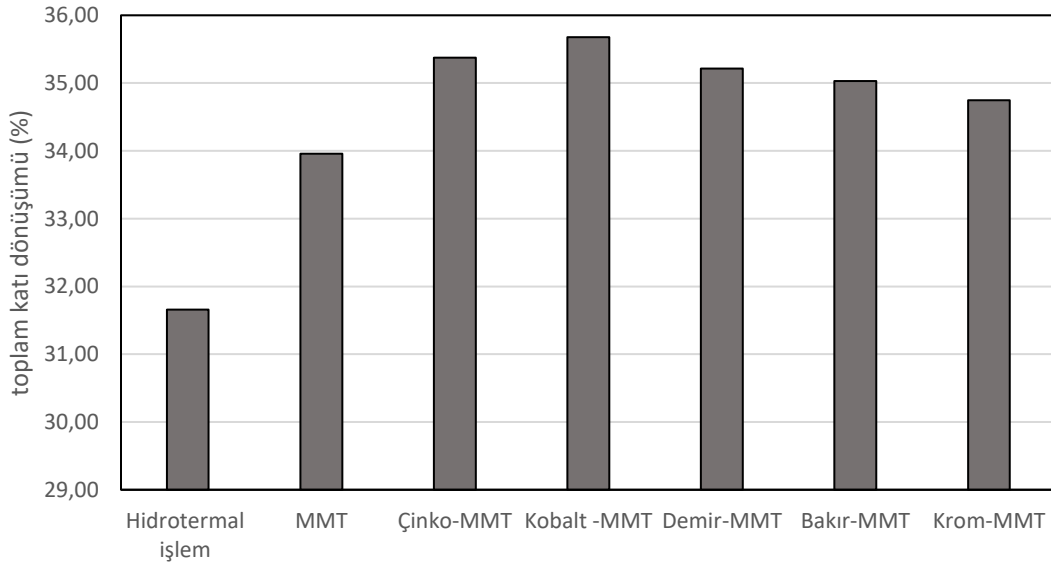
Şekil 4.23. *Cu-MMT, Cr-MMT, Zn-MMT, Fe-MMT ve Co-MMT katalizörlerinin furfural verimi üzerine etkisi*

Yapılan çalışmalar neticesinde hem toplam selüloz dönüşümü hem de başta 5-HMF olmak üzere diğer değerli kimyasalların verimleri baz alındığında en yüksek dönüşümlere %10 oranında krom metali içeren montmorillonit katalizörü ile ulaşılmıştır. Bu sebeple çalışmanın devamında kullanılmak üzere bu katalizör seçilmiştir.

4.4.2. En uygun geçiş metalinin belirlenmesi amacıyla fındık kabuğuna katalitik işlem uygulanması

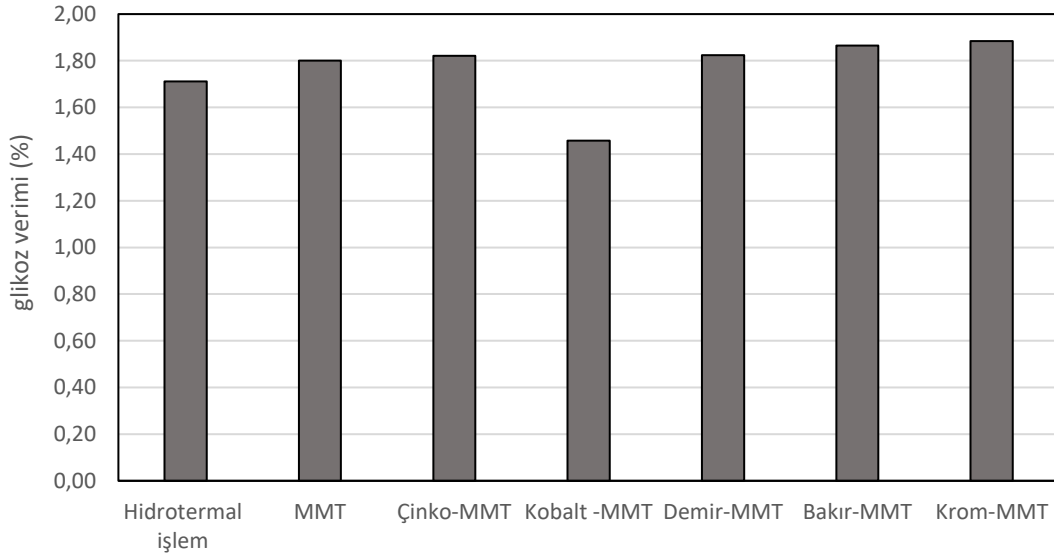
Bu kısımda en uygun geçiş metalinin belirlenmesi amacıyla fındık kabuğuna uygulanan katalitik işlemler sonucunda elde edilen toplam dönüşüm ve bazı platform kimyasal verimleri paylaşılmıştır.

Katalitik dönüşüm işlemlerinde belirtilen koşullarda kullanılan geçiş metallerinin toplam fındık kabuğu dönüşümü üzerine etkisi Şekil 4.24'de verilmiştir. Buna göre hidrotermal işlem ile %31,66, MMT ile %33,96, Zn-MMT ile 35,37, Co-MMT ile %35,68, Fe-MMT ile %35,21, Cu-MMT ile %35,03 ve Cr-MMT ile %34,75 fındık kabuğu dönüşümü sağlanmıştır. En yüksek dönüşüm kobalt metali yüklenmiş montmorillonit katalizörü ile sağlanmıştır.



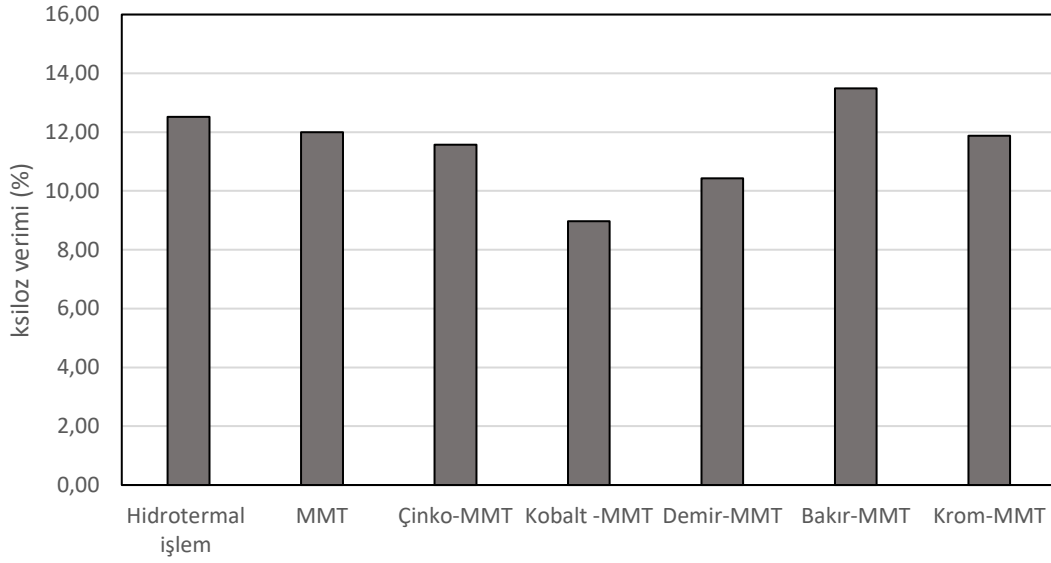
Şekil 4.24. Cu-MMT, Cr-MMT, Zn-MMT, Fe-MMT ve Co-MMT katalizörlerinin toplam katı dönüşümü üzerine etkisi

Katalitik dönüşüm işlemlerinde belirtilen koşullarda kullanılan geçiş metallerinin glikoz verimi üzerine etkisi Şekil 4.25’de verilmiştir. Buna göre hidrotermal işlem ile %1,71, MMT ile %1,80, Zn-MMT ile 1,82, Co-MMT ile %1,46, Fe-MMT ile %1,82, Cu-MMT ile %1,87 ve Cr-MMT ile %1,88 glikoz verimi sağlanmıştır. Krom metali yüklenmiş montmorillonit katalizörü az bir farkla fındık kabuğunu daha fazla glikoza dönüştürmüştür.



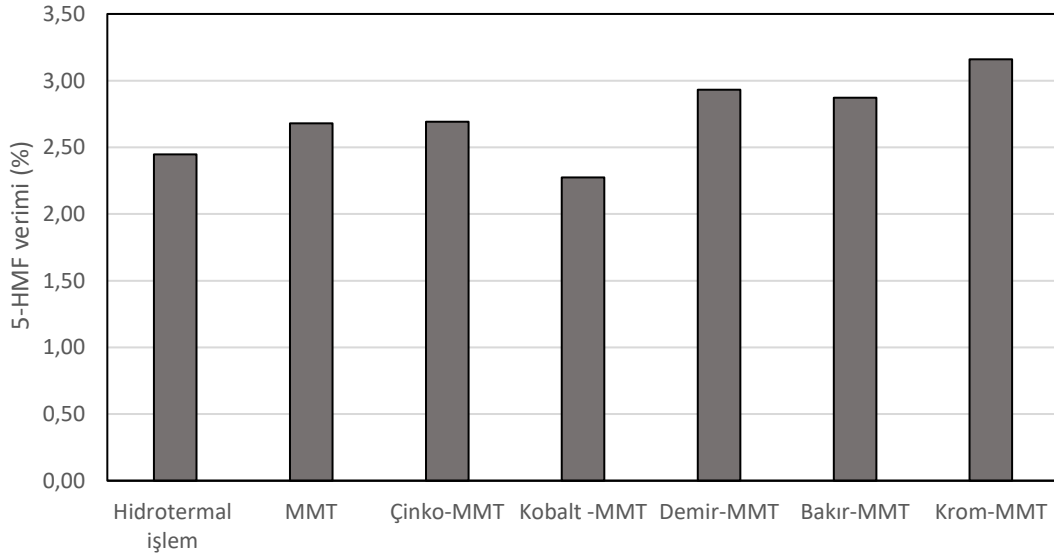
Şekil 4.25. *Cu-MMT, Cr-MMT, Zn-MMT, Fe-MMT ve Co-MMT katalizörlerinin glikoz üretim verimi üzerine etkisi*

Katalitik dönüşüm işlemlerinde belirtilen koşullarda kullanılan geçiş metallerinin ksiloz verimi üzerine etkisi Şekil 4.26’da verilmiştir. Buna göre hidrotermal işlem ile %12,52, MMT ile %12,00, Zn-MMT ile 11,58, Co-MMT ile %8,97, Fe-MMT ile %10,43, Cu-MMT ile %13,49 ve Cr-MMT ile %11,87 ksiloz verimi sağlanmıştır. Bakır metali yüklenmiş montmorillonit katalizörü az bir farkla fındık kabuğunu daha fazla ksiloza dönüştürmüştür.

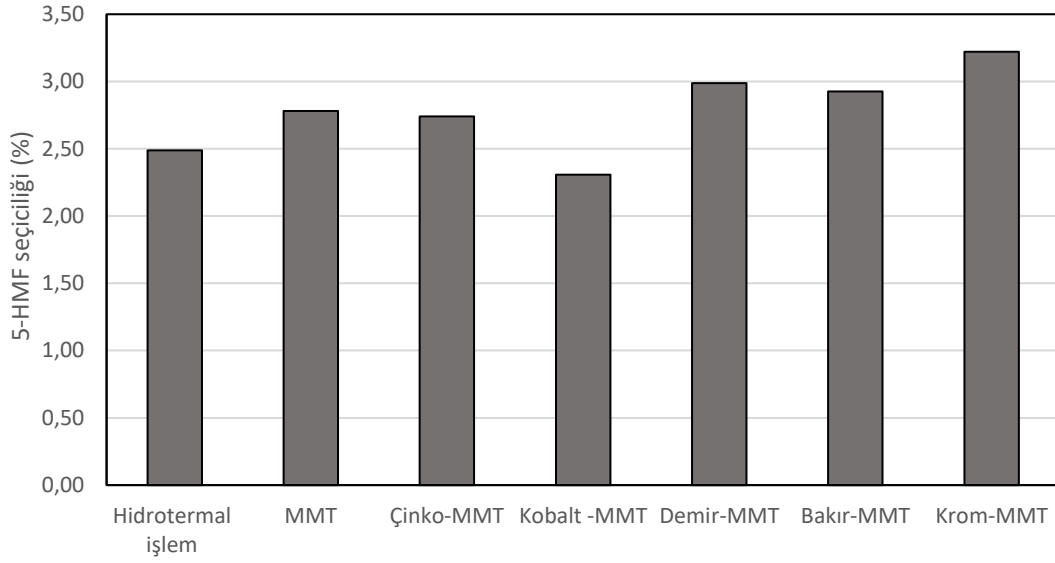


Şekil 4.26. *Cu-MMT, Cr-MMT, Zn-MMT, Fe-MMT ve Co-MMT katalizörlerinin ksiloz üretim verimi üzerine etkisi*

Katalitik dönüşüm işlemlerinde belirtilen koşullarda kullanılan geçiş metallerinin 5-HMF verimi ve seçiciliği üzerine etkisi sırayla Şekil 4.27 ve 4.28’de verilmiştir. Buna göre hidrotermal işlem ile %2,45, MMT ile %2,68, Zn-MMT ile 2,69, Co-MMT ile %2,27, Fe-MMT ile %2,93, Cu-MMT ile %2,87 ve Cr-MMT ile %3,16 5-HMF verimi sağlanmıştır. En yüksek verim ve seçicilik krom metali yüklenmiş montmorillonit katalizörü ile sağlanmıştır.

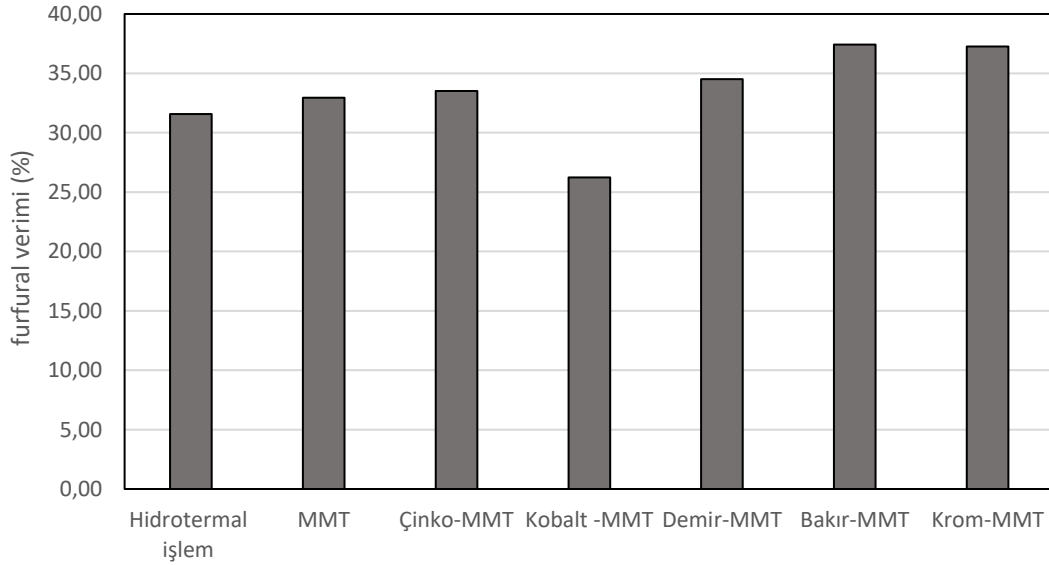


Şekil 4.27. *Cu-MMT, Cr-MMT, Zn-MMT, Fe-MMT ve Co-MMT katalizörlerinin 5-HMF üretim verimi üzerine etkisi*

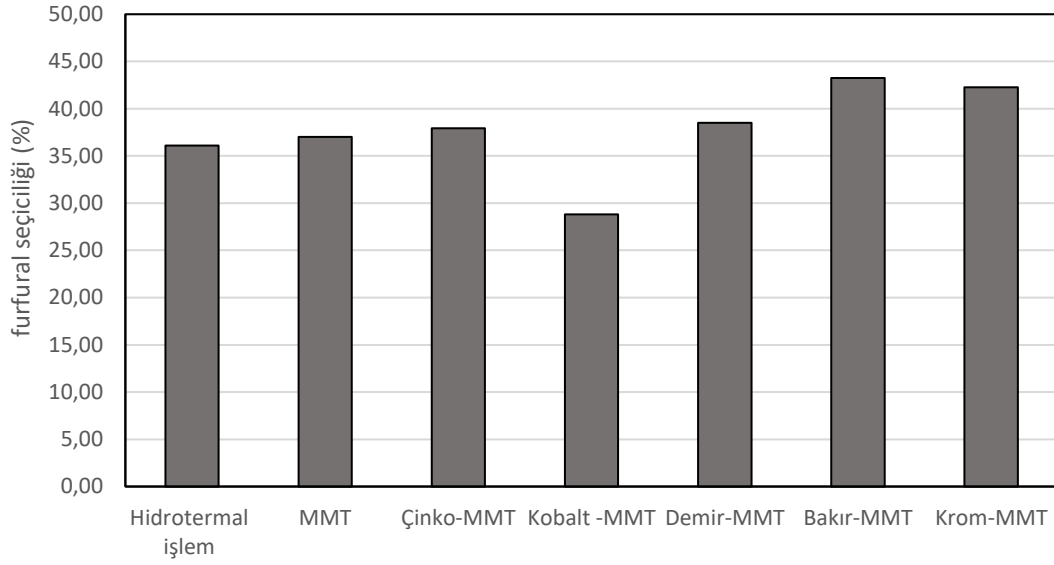


Şekil 4.28. *Cu-MMT, Cr-MMT, Zn-MMT, Fe-MMT ve Co-MMT katalizörlerinin 5-HMF seçiciliği üzerine etkisi*

Katalitik dönüşüm işlemlerinde belirtilen koşullarda kullanılan geçiş metallerinin furfural verimi ve seçiciliği üzerine etkisi sırayla Şekil 4.29 be 4.30’da verilmiştir. Buna göre hidrotermal işlem ile %31,56, MMT ile %32,94, Zn-MMT ile 33,52, Co-MMT ile %26,24, Fe-MMT ile %34,50, Cu-MMT ile %37,41 ve Cr-MMT ile %37,26 furfural verimi sağlanmıştır. En yüksek verim bakır metali yüklenmiş montmorillonit katalizörü ile sağlanmıştır. Ayrıca krom metali ile de çok yakın bir verim elde edilmiştir.

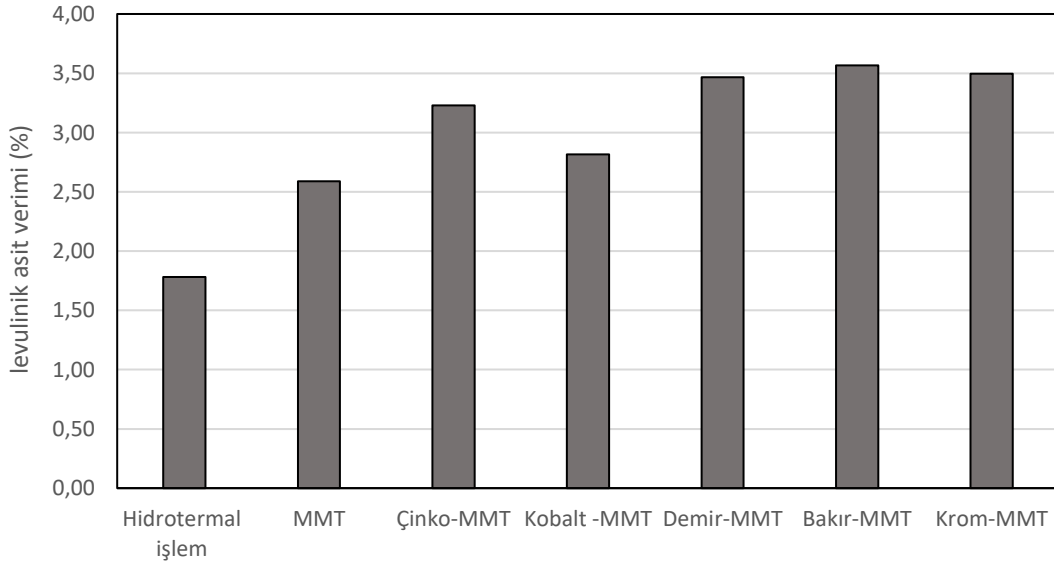


Şekil 4.29. *Cu-MMT, Cr-MMT, Zn-MMT, Fe-MMT ve Co-MMT katalizörlerinin furfural üretim verimi üzerine etkisi*



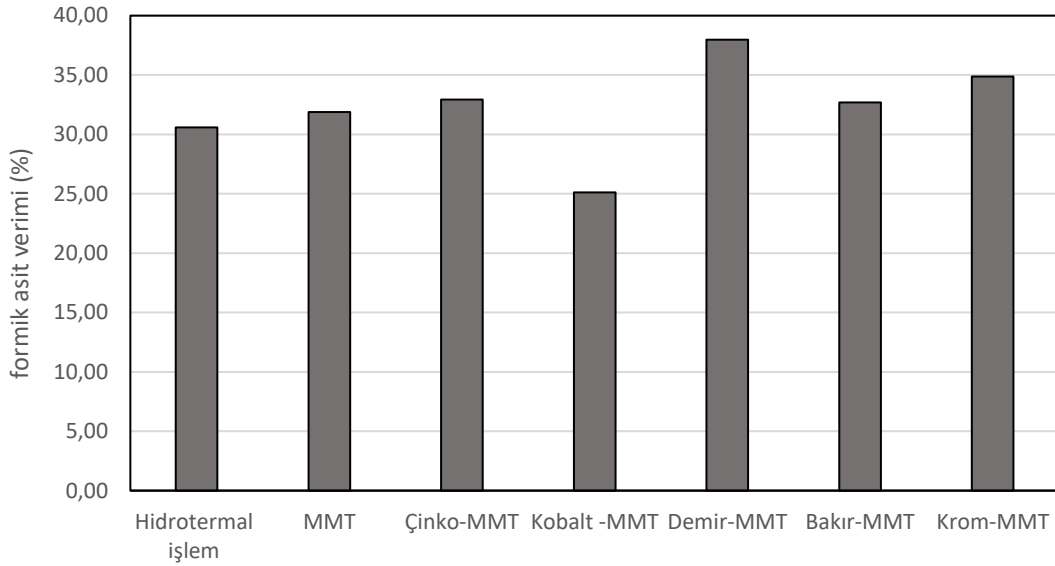
Şekil 4.30. *Cu-MMT, Cr-MMT, Zn-MMT, Fe-MMT ve Co-MMT katalizörlerinin furfural seçiciliği üzerine etkisi*

Katalitik dönüşüm işlemlerinde belirtilen koşullarda kullanılan geçiş metallerinin levulinik asit verimi üzerine etkisi Şekil 4.31’de verilmiştir. Buna göre hidrotermal işlem ile %1,78, MMT ile %2,59 Zn-MMT ile 3,23, Co-MMT ile %2,82, Fe-MMT ile %3,47, Cu-MMT ile %3,57 ve Cr-MMT ile %3,50 levulinik asit verimi sağlanmıştır. En yüksek verim bakır metali yüklenmiş montmorillonit katalizörü ile sağlanmıştır. Ayrıca krom metali ile de benzer bir verim elde edilmiştir.



Şekil 4.31 *Cu-MMT, Cr-MMT, Zn-MMT, Fe-MMT ve Co-MMT katalizörlerinin levulinik asit üretim verimi üzerine etkisi*

Katalitik dönüşüm işlemlerinde belirtilen koşullarda kullanılan geçiş metallerinin formik asit verimi üzerine etkisi Şekil 4.32’de verilmiştir. Buna göre hidrotermal işlem ile %30,59, MMT ile %31,87, Zn-MMT ile 32,92, Co-MMT ile %25,12, Fe-MMT ile %37,97, Cu-MMT ile %32,69 ve Cr-MMT ile %34,88 formik asit verimi sağlanmıştır. En yüksek verim demir metali yüklenmiş montmorillonit katalizörü ile sağlanmıştır.



Şekil 4.32. Cu-MMT, Cr-MMT, Zn-MMT, Fe-MMT ve Co-MMT katalizörlerinin formik asit üretim verimi üzerine etkisi

Yapılan çalışmalar sonucunda, en yüksek 5-HMF ve levulinik asit dönüşümlerine %10 oranında krom metali içeren montmorillonit katalizörü ile ulaşılmıştır. Ayrıca en yüksek furfural verimine bakır metali içeren montmorillonit katalizörü ile ulaşılmış olsa da, krom metali ile çok yakın bir furfural verimi elde edilmiştir. Bu sebeple çalışmanın devamında kullanılmak üzere krom metali yüklenmiş katalizör seçilmiştir.

Farklı geçiş metalleri kullanılarak yapılan çalışmalar incelendiğinde; demir, krom, alüminyum metallerinin klorür formları yüklenmiş ve sütunlanmış sodyum montmorillonit katalizörü ile en yüksek HMF verimi krom yüklenmiş katalizör ile elde edilmiştir (Laurvanij ve ark., 1994). Sözü edilen çalışmada, bizim çalışmamıza paralel sonuçlar elde edilmiş ve en yüksek 5-HMF verimi krom yüklenmiş katalizör ile sağlanmıştır.

4.5. Glikoza Uygulanan Katalitik Dönüşüm İşlemleri

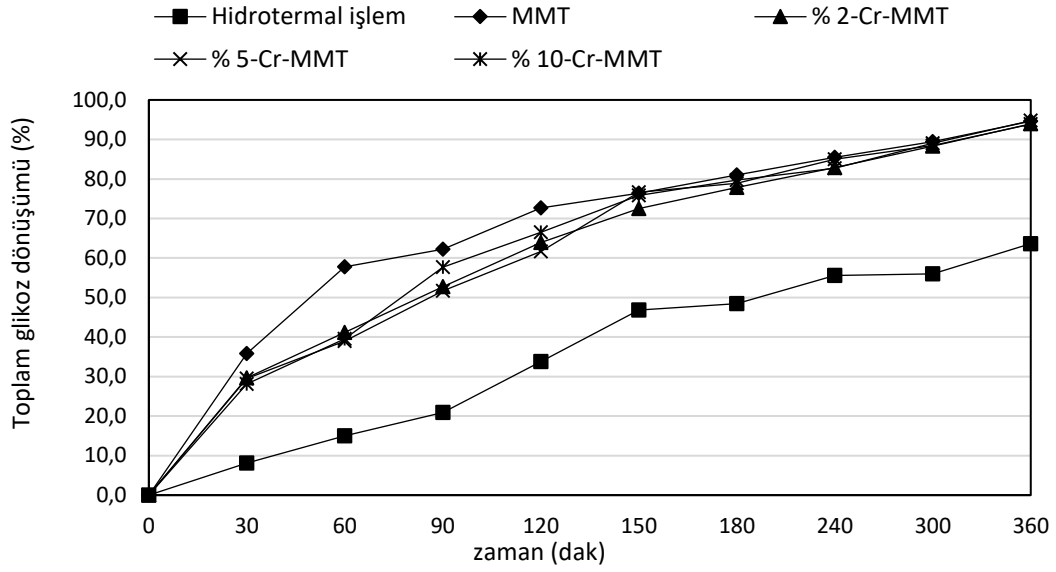
Bu kısımda glikoza uygulanan katalitik dönüşüm işlemleri anlatılmıştır. Elde edilen toplam dönüşüm ve değerli kimyasal verimleri paylaşılmıştır. İşlemlerin koşulları Bölüm 3.3.2.1’de ayrıntılı olarak verilmiştir.

4.5.1. Metal yükleme oranının glikoz dönüşümüne etkisinin incelenmesi

Metal yükleme oranının glikoz dönüşümüne etkisinin incelenmesi amacıyla %2, 5 ve 10 oranında krom metali içeren %2 Cr-MMT, %5 Cr-MMT, %10 Cr-MMT katalizörleri kullanılarak işlemler gerçekleştirilmiştir. Aynı işlemler hidrotermal olarak ve sadece montmorillonit kili reaksiyon ortamına eklenerek de yapılmıştır.

Glikozun katalitik ve katalitik olmayan dönüşüm işlemlerinde metal yükleme oranının glikozun toplam dönüşümüne etkisi Şekil 4.33’de verilmiştir. Buna göre, hem katalitik hem de katalitik olmayan dönüşüm işlemlerinde zaman arttıkça glikozun yüzdece toplam dönüşümünün arttığı gözlemlenmiştir. 6 saat sonunda hidrotermal işlem ile %63,63, montmorillonit ile %94,62, %2- Cr-MMT ile %93,95, %5- Cr-MMT ile %93,87, %10- Cr-MMT ile %94,75 toplam glikoz dönüşümü elde edilmiştir. Montmorillonitin BET yüzey alanı (230,4425 m²/g) sentezlenen katalizörlere göre daha yüksektir. Sentezleme işleminden sonra yüzey alanları düşüş göstermiştir. Dolayısıyla en yüksek toplam dönüşüm MMT ile elde edilmiştir. %2’den %10’a kadar yükleme işlemlerinde de yüzey alanı artmaktadır. Toplam dönüşümde buna bağlı olarak sentezlenen katalizörler içerisinde en yüksek %10 Cr-MMT ile elde edilmiştir.

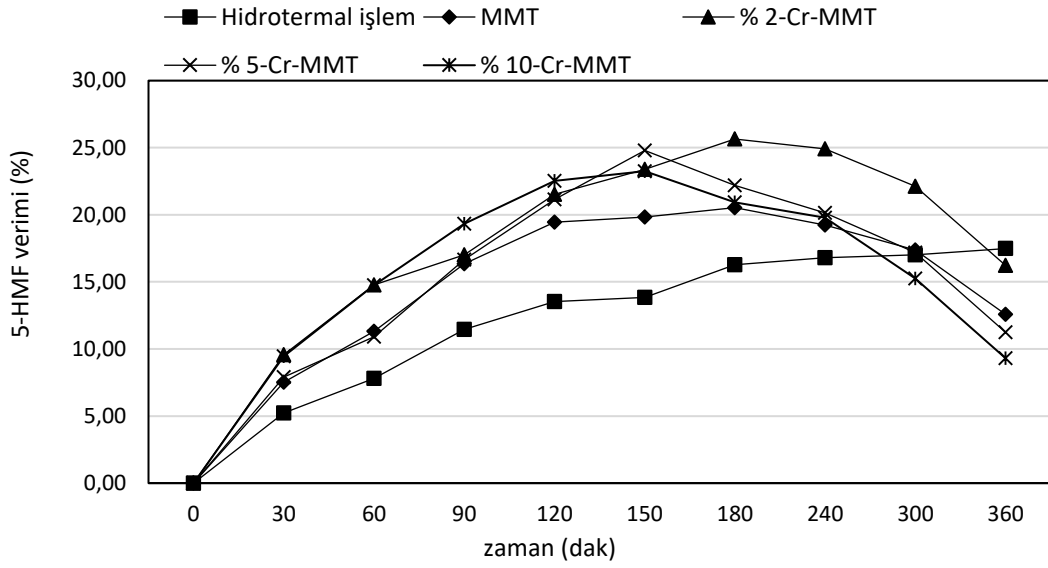
Literatürde, ticari bir silika türü olan MCM-41, n-Hekzadesiltrimetilamonyum bromid (CH₃(CH₂)₁₅N(Br)(CH₃)₃) katalizörünün Si/Al oranı 5’ten 10’a çıktığında toplam glikoz dönüşümünün arttığı ve oran 10 olduğunda %87 dönüşüm elde edildiği belirtilmiştir (Morales vd., 2015).



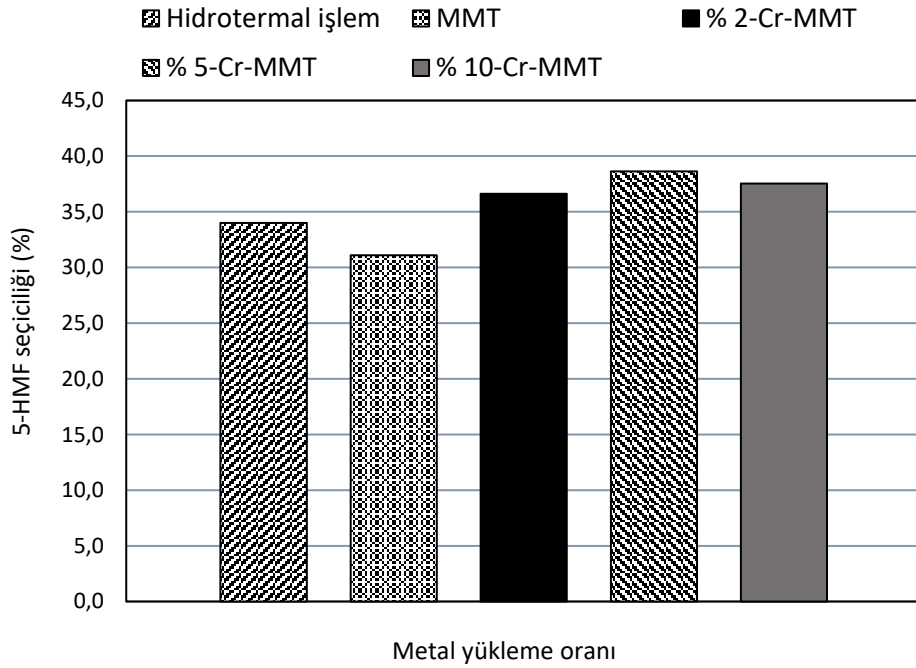
Şekil 4.33. 1/2 katalizör/katı oranında, 180 °C sıcaklıkta, glikozun hidrotermal, MMT ve %2, %5 ve %10 Cr-MMT katalizörleri varlığında gerçekleştirilen katalitik ve katalitik olmayan dönüşüm işlemlerinde metal yükleme oranının glikozun toplam dönüşümüne etkisi

Glikozun katalitik ve katalitik olmayan dönüşüm işlemlerinde metal yükleme oranının 5-HMF verimine ve seçiciliğine etkisi sırayla Şekil 4.34 ve 4.35’de verilmiştir. Hidrotermal işlemde zaman ilerledikçe 5-HMF verimi artarken, montmorillonit ve montmorillonit destekli %2, %5 ve %10 krom metali yüklenmiş Cr-MMT katalizörleri varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde 5-HMF veriminin 150. ve 180. dakikalardan sonra düşmeye başladığı gözlemlenmiştir. Çünkü 5-HMF sonrasında rehidrasyon reaksiyonu ile levulinik ve formik aside dönüşmektedir (Yu vd., 2016). Ayrıca dekarbonilasyon reaksiyonu ile 5-HMF’den furfural da oluşmaktadır. (Kaldström vd., 2011). Maksimum 5-HMF verimleri hidrotermal işlem ile 360 dakika sonunda %17,48, montmorillonit ile 180. dakikada %20,53, %2- Cr-MMT ile 180. Dakikada %25,65, %5- Cr-MMT ile 150. dakikada %24,79, %10- Cr-MMT ile 150. dakikada %23,25 olarak elde edilmiştir. En yüksek seçicilik ise 5-Cr-MMT ile elde edilmiştir.

Literatürde, MCM-41 ticari silika katalizörünün Si/Al oranı 5’ten 10’a çıktığında 5-HMF dönüşümünün ve seçiciliğinin arttığı ve oran 10 olduğunda %36 5-HMF dönüşümü ile %40 civarında 5-HMF seçiciliği elde edildiği belirtilmiştir (Morales vd., 2015).



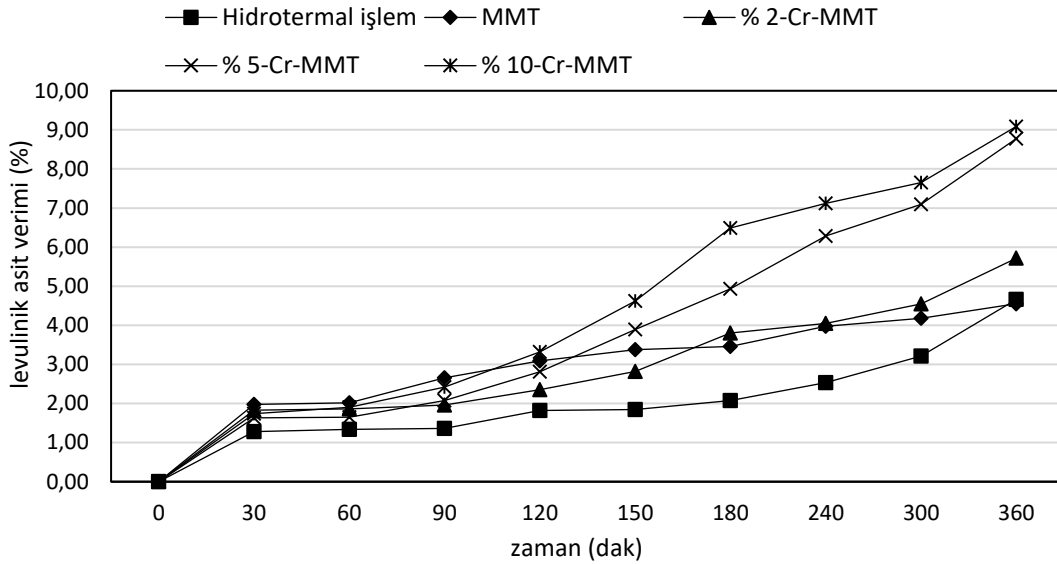
Şekil 4.34. 1/2 katalizör/katı oranında, 180 °C sıcaklıkta, glikozun hidrotermal, MMT ve %2, %5 ve %10 Cr-MMT katalizörleri varlığında gerçekleştirilen katalitik ve katalitik olmayan dönüşüm işlemlerinde metal yükleme oranının 5-HMF verimine etkisi



Şekil 4.35. 1/2 katalizör/katı oranında, 180 °C sıcaklıkta 150. dakikada glikozun hidrotermal, MMT ve %2, %5 ve %10 Cr-MMT katalizörleri varlığında gerçekleştirilen katalitik ve katalitik olmayan dönüşüm işlemlerinde metal yükleme oranının 5-HMF seçiciliğine etkisi

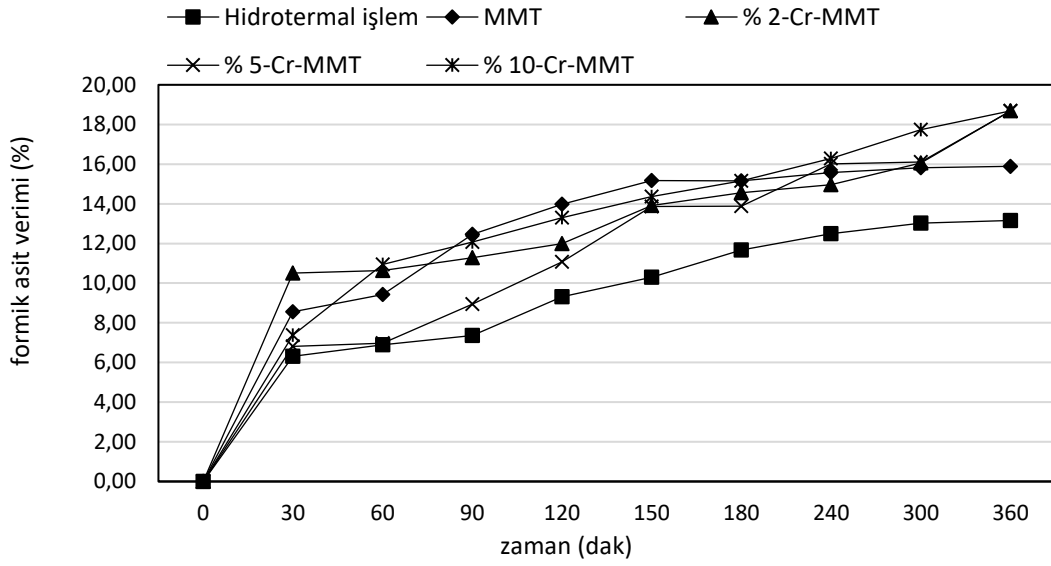
Glikozun katalitik ve katalitik olmayan dönüşüm işlemlerinde metal yükleme oranının levulinik asit verimine etkisi Şekil 4.36'da verilmiştir. Hem katalitik hem de katalitik olmayan dönüşüm işlemlerinde zaman arttıkça levulinik asit veriminin arttığı

gözlemlenmiştir. Bu artışın sebebi 5-HMF'nin belirli bir sürenin sonunda levulinik ve formik asite dönüşmesidir (Kaldström vd., 2011). 6 saat sonunda hidrotermal işlem ile %4,66, montmorillonit ile %4,55, %2- Cr-MMT ile %5,72, %5- Cr-MMT ile %8,78, %10- Cr-MMT ile %9,09 levulinik asit verimi elde edilmiştir. Katalizörde krom metali içeriğinin artışıyla birlikte yüzdece elde edilen levulinik asit miktarı da artış göstermiştir.



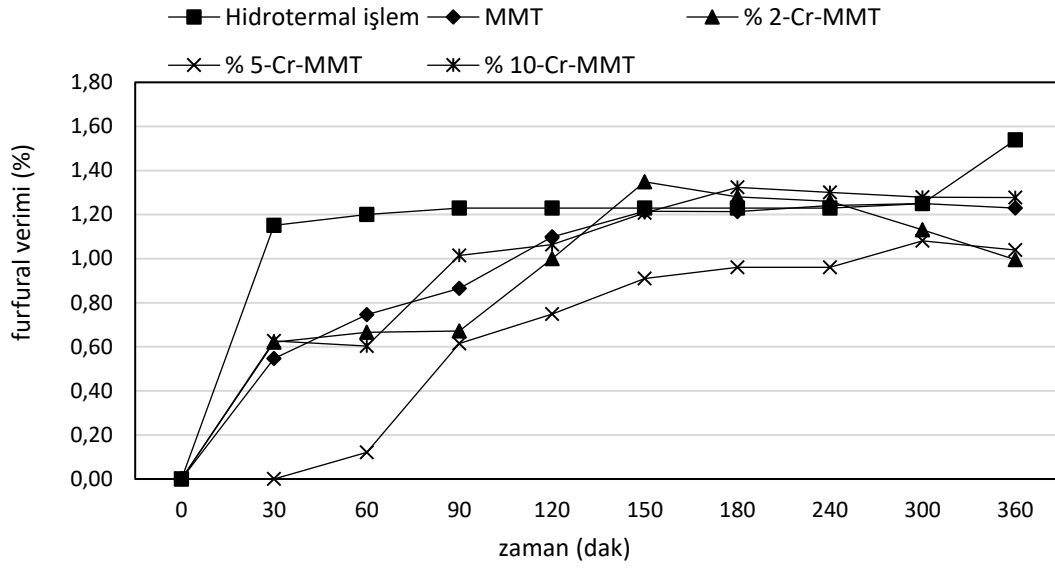
Şekil 4.36. 1/2 katalizör/katı oranında, 180 °C sıcaklıkta, glikozun hidrotermal, MMT ve %2, %5 ve %10 Cr-MMT katalizörleri varlığında gerçekleştirilen katalitik ve katalitik olmayan dönüşüm işlemlerinde metal yükleme oranının levulinik asit verimine etkisi

Glikozun katalitik ve katalitik olmayan dönüşüm işlemlerinde metal yükleme oranının formik asit verimine etkisi Şekil 4.37'de verilmiştir. 5-HMF belirli bir sürenin sonunda levulinik ve formik asite dönüşmektedir (Kaldström vd., 2011). 5-HMF furfurala da dönüşmektedir ve burada oluşan furfuraldan da aynı şekilde formik asit oluşmaktadır (Weingarten vd., 2012). Bu sebepten dolayı hem katalitik hem de katalitik olmayan dönüşüm işlemlerinde zaman arttıkça formik asit veriminin arttığı gözlemlenmiştir.



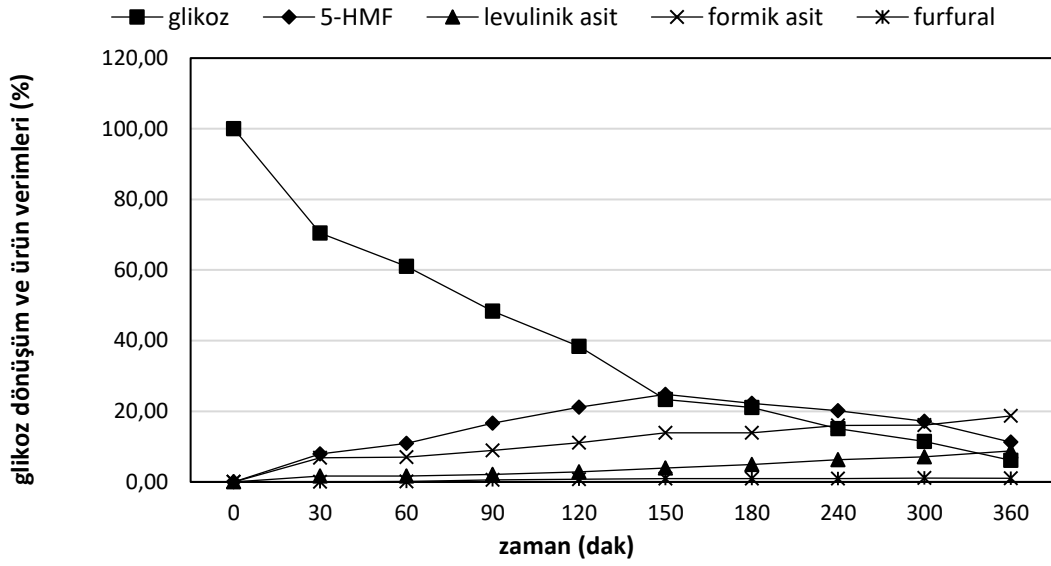
Şekil 4.37. 1/2 katalizör/katı oranında, 180 °C sıcaklıkta, glikozun hidrotermal, MMT ve %2, %5 ve %10 Cr-MMT katalizörleri varlığında gerçekleştirilen katalitik ve katalitik olmayan dönüşüm işlemlerinde metal yükleme oranının formik asit verimine etkisi

Glikozun katalitik ve katalitik olmayan dönüşüm işlemlerinde metal yükleme oranının furfural verimine etkisi Şekil 4.38’de verilmiştir. Hidrotermal işlemde furfural verimi 6 saat boyunca artarken, geri kalan diğer işlemlerde furfural 5. saatten sonra düşmeye başlamıştır. Furfural orijini ksiloz olan katma değeri yüksek bir kimyasaldır. Buradaki furfural artışının sebebi 5-HMF’nin furfurala dönüşümünden kaynaklanmaktadır. Furfuralın belirli bir süre sonra düşüşü ise furfuril alkole dönüşümü sebebiyle olmaktadır (Kaldström vd., 2011). Furfuralın ksiloz orijinli bir kimyasal olması glikozdan furfural dönüşümünün az miktarlarda seyretmesini açıklamaktadır. Ayrıca bunun bir nedeni de 5-HMF’den oluşan furfuralın reaksiyonun ilerleyen zamanlarında formik asite dönüşmesidir (Weingarten vd., 2012). Elde edilen maksimum verimler 6 saat sonunda hidrotermal işlem ile %1,54, 5. saatin sonunda ise montmorillonit ile %1,25, %2- Cr-MMT ile %1,13, %5- Cr-MMT ile %1,08, %10- Cr-MMT ile %1,28 olarak kaydedilmiştir.



Şekil 4.38. 1/2 katalizör/katı oranında, 180 °C sıcaklıkta, glikozun hidrotermal, MMT ve %2, %5 ve %10 Cr-MMT katalizörleri varlığında gerçekleştirilen katalitik ve katalitik olmayan dönüşüm işlemlerinde metal yükleme oranının furfural verimine etkisi

%5 krom metali yüklenmiş %5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işleminde yüzdece dönüşümler Şekil 4.39’da verilmiştir. Glikoz zamanla belirtilen değerli kimyasallara dönüşmüştür. Elde edilen 5-HMF verimleri farklı yüzdelerde krom yüklenmiş her üç katalizörde de birbirine yakın sonuçlar vermiştir. En iyi verim %2- Cr-MMT ile 180. dakikada elde edilmiştir. Ancak %5- Cr-MMT ile 150. dakikada en iyi verime çok yakın bir verime daha kısa sürede ulaşılmıştır. Bu sebepten dolayı glikozun katalitik ve katalitik olmayan dönüşüm işlemleri sonucunda, 5-HMF dönüşümü baz alınarak %5 krom metali yüklenmiş montmorillonit katalizörü çalışmanın devamında kullanılmak üzere seçilmiştir.



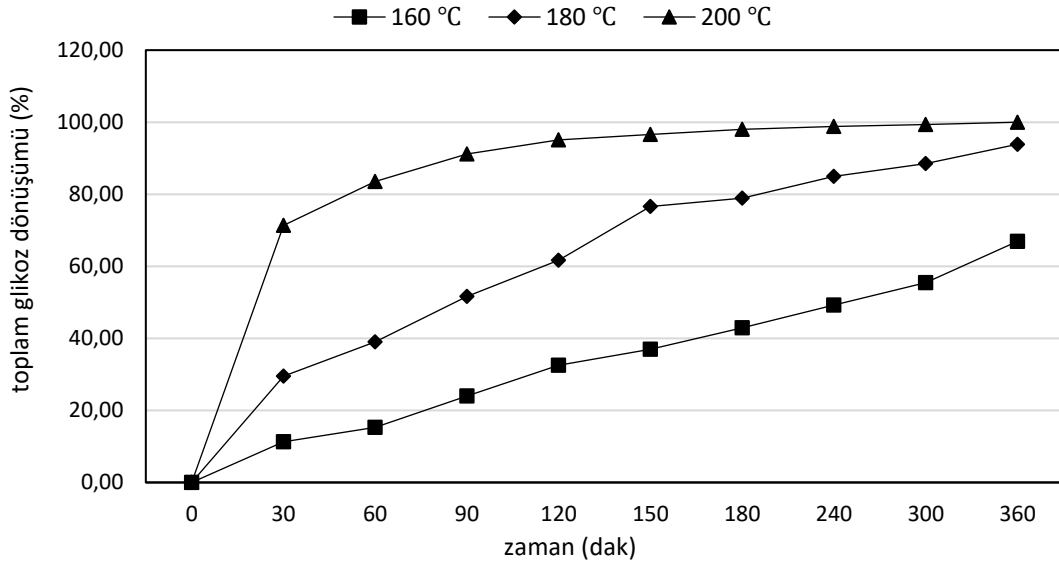
Şekil 4.39. 1/2 katalizör/katı oranında, 180 °C sıcaklıkta glukozun %5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işleminde elde edilen yüzde glukoz dönüşümü ve ürün verimleri

4.5.2. Sıcaklığın glukoz dönüşümüne etkisinin incelenmesi

%5 Cr-MMT katalizörünün çalışmanın devamında kullanılması için seçilmesinin ardından, sıcaklığın glukoz dönüşümüne etkisi incelenmiştir. Bu amaçla 160, 180 ve 200 °C sıcaklıklarda işlemler gerçekleştirilmiştir.

%5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde sıcaklığın glukozun toplam dönüşümüne etkisi Şekil 4.40'de verilmiştir. Buna göre, sıcaklığın artmasıyla birlikte glukozun toplam dönüşümünün de arttığı gözlemlenmiştir. 6 saat sonunda 160 °C'de %66,92, 180 °C'de %93,87 ve 200 °C'de ise %100,00 dönüşüm elde edilmiştir. Yani 6 saat sonunda uygulanan en yüksek sıcaklık olan 200 °C'de glukozun tamamı başka maddelere dönüşmüştür.

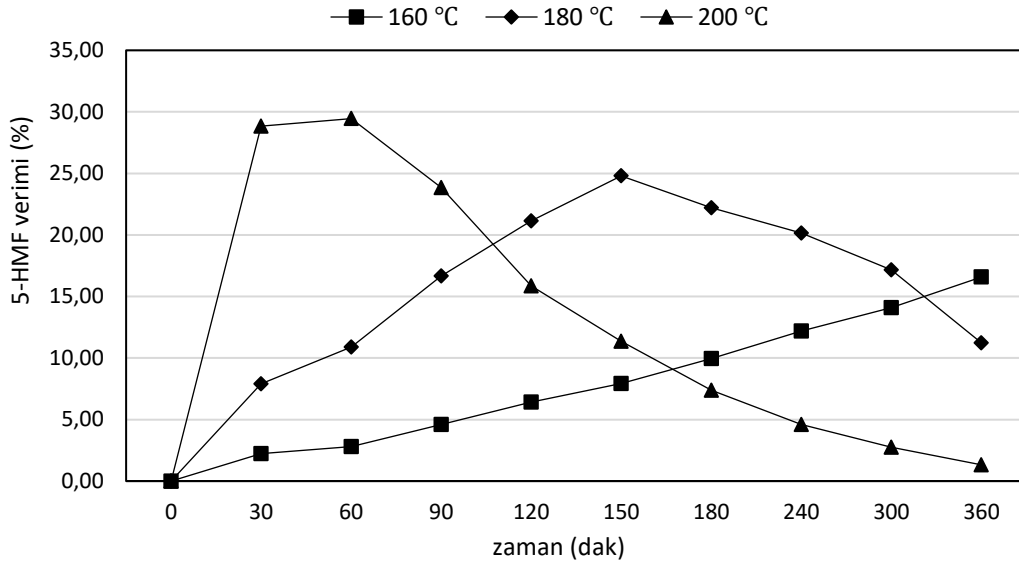
Literatürde niobik asit (NbOH) katı asit katalizörü ile yapılan bir çalışmada 250 °C'ye ulaşıldığında glukozun tamamının yüksek basınçlı sıvı kromatografi (YBSK) ile analiz edilemeyen suda çözünür oligomerlere ve 5-HMF'ye dönüştüğü tespit edilmiştir (Sauza vd., 2012).



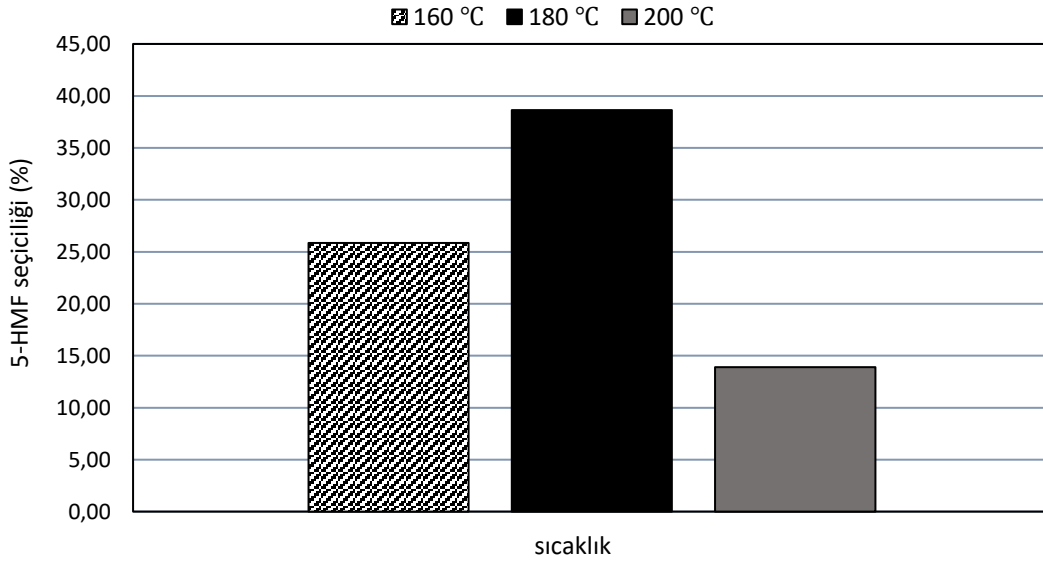
Şekil 4.40. 1/2 katalizör/katı oranında glikozun %5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde sıcaklığın glikozun toplam dönüşümüne etkisi

%5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde sıcaklığın 5-HMF verimine ve seçiciliğine etkisi sırayla Şekil 4.41 ve 4.42’de verilmiştir. Uygulanan işlemde 5-HMF 160 °C sıcaklıkta sürekli olarak artarken 6 saat sonunda %16,58 dönüşüm elde edilmiştir. 180 °C ve 200 °C sıcaklıklarda ise 5-HMF belli bir zamana kadar artış göstermiş daha sonrasında düşüşe geçmiştir. 150. dakikada 180 °C’de %24,79 5-HMF elde edilirken, 60. dakikada 200 °C’de %29,45 5-HMF elde edilmiştir. En yüksek seçicilik de 180 °C’de elde edilmiştir.

Literatürde, 5-HMF’nin farklı sıcaklıklarda zamanla değişimi SAPO-34 (silikoaalumünofosfat) katalizörü ile GVL (gama- valerolakton) ortamında 150, 160 ve 170 °C sıcaklıklarda incelenmiştir. 170 °C’de 5-HMF verimi özellikle çözücü kullanımının da etkisiyle %82,2’ye ulaşmıştır. Her üç sıcaklık içinde 40.-60. dakikalar arasında 5-HMF verimleri düşmeye başlamıştır (Zhang vd., 2017).



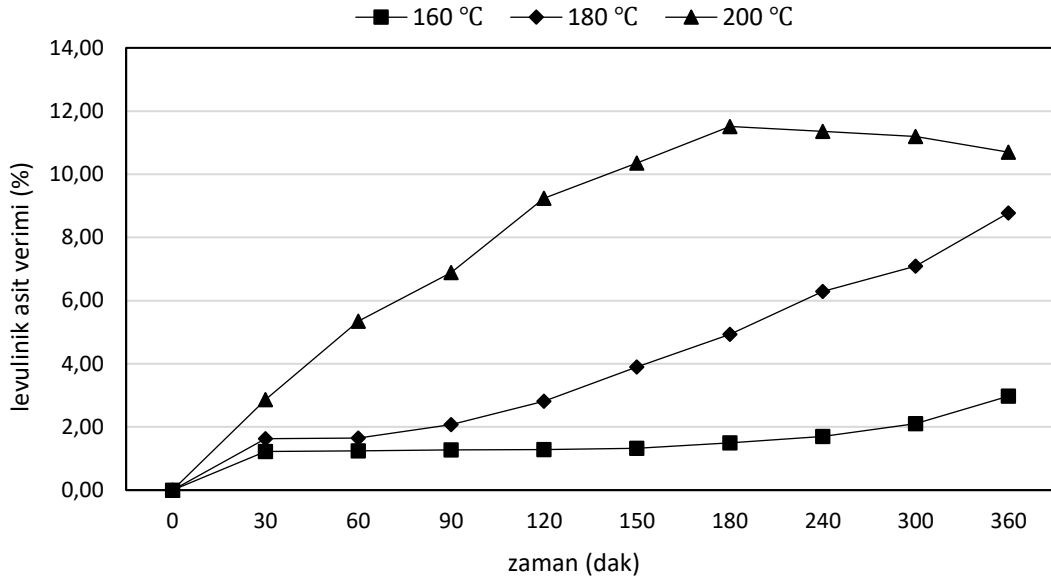
Şekil 4.41. 1/2 katalizör/katı oranında %5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde sıcaklığın 5-HMF verimine etkisi



Şekil 4.42. 1/2 katalizör/katı oranında glikozun %5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde 150. dakikada sıcaklığın 5-HMF seçiciliğine etkisi

%5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde sıcaklığın levulinik asit verimine etkisi Şekil 4.43’de verilmiştir. Uygulanan işlemde levulinik asit değerinin artan sıcaklık ve zamanla genel olarak yükseldiği görülmektedir. Ancak 200 °C’de 240. dakikadan sonra düşüşe geçmiştir. 6 saat sonunda 160 °C’de %2,97, 180 °C’de 8,78 değerleri elde edilirken, 200 °C’de 240. dakikada %11,36 değeri elde edilmiştir.

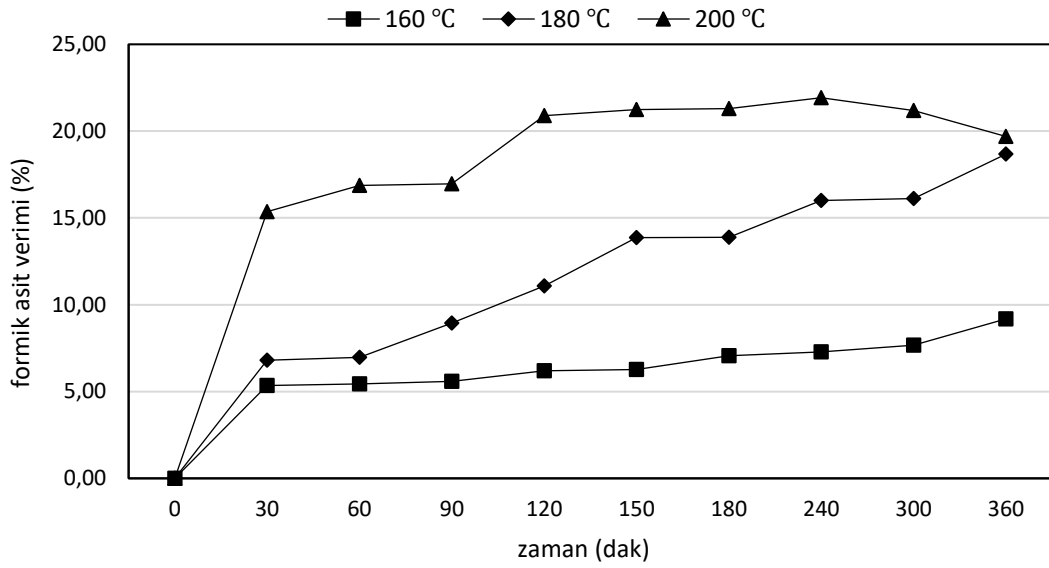
Levulinik asitin sıcaklıkla değişimi literatürde incelendiğinde çeşitli metal sülfatları kullanılarak 160 °C'den ve 240 °C'ye kadar 10'ar °C arttırılarak yapılan çalışmada levulinik asit 240 °C'ye kadar artmış ve her bir geçiş metal sülfatı için en yüksek değerlerini bu sıcaklıkta vermiştir (Cao vd., 2015).



Şekil 4.43. 1/2 katalizör/katı oranında glikozun %5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde sıcaklığın levulinik asit verimine etkisi

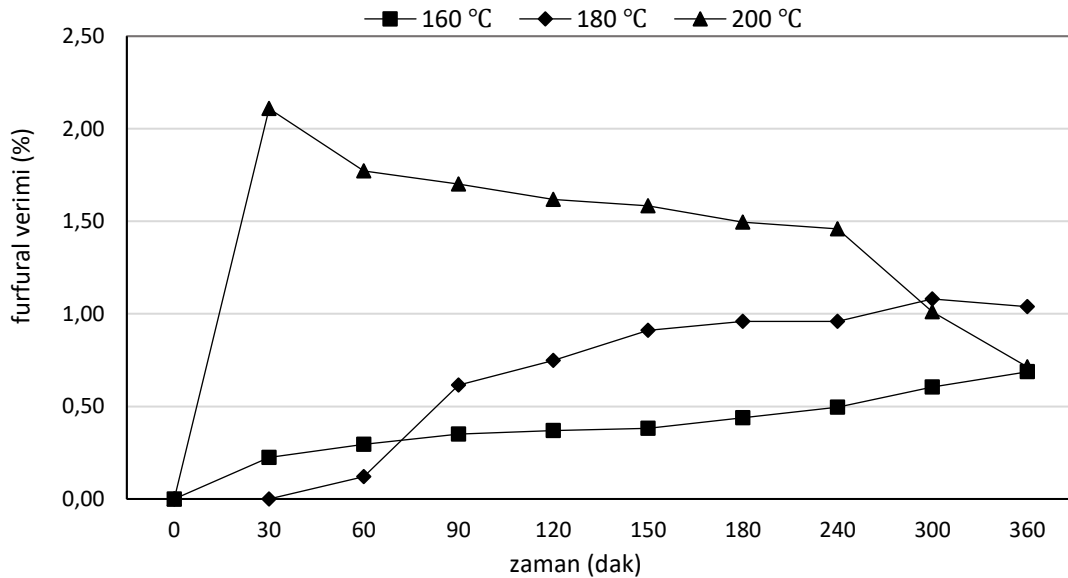
%5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde sıcaklığın formik asit verimine etkisi Şekil 4.44'de verilmiştir. Uygulanan işlemde formik asit değerinin artan sıcaklık ve zamanla genel olarak yükseldiği görülmektedir. Ancak 200 °C'de 240. dakikadan sonra düşüşe geçmiştir. 6 saat sonunda 160 °C'de %9,18, 180 °C'de 18,68 değerleri elde edilirken, 240. dakikada %21,92 değeri elde edilmiştir.

Formik asitin sıcaklıkla değişimi literatürde incelendiğinde çeşitli geçiş metal sülfatları kullanılarak 160 °C'den ve 240 °C'ye kadar 10'ar °C arttırılarak yapılan çalışmada formik asit bazı geçiş metali sülfatlarında 240 °C'ye kadar artmış, bazılarında ise 220 °C'den sonra düşüş göstermiştir (Cao vd., 2015).



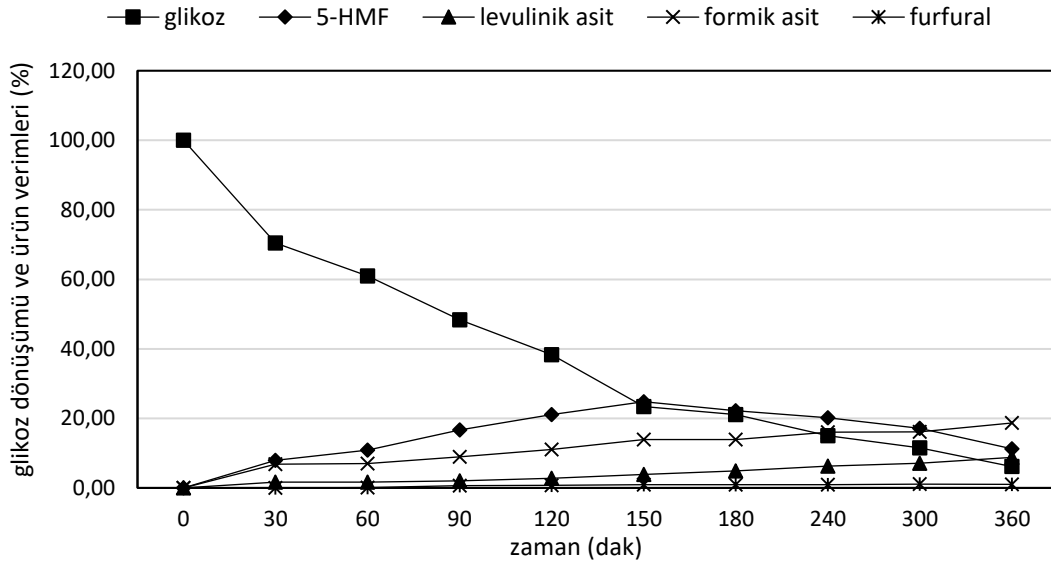
Şekil 4.44. 1/2 katalizör/katı oranında glikozun %5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde sıcaklığın formik asit verimine etkisi

%5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde sıcaklığın furfural verimine etkisi Şekil 4.45’de verilmiştir. Furfural sıcaklık yükseldikçe düşme eğilimi göstermektedir. Bu durum özellikle furfuralın furfural alkol dönüşmesinden kaynaklanmaktadır (Kaldström vd., 2011).



Şekil 4.45. 1/2 katalizör/katı oranında glikozun %5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde sıcaklığın furfural verimine etkisi

180 °C sıcaklıktaki glikozun katalitik dönüşüm işleminde yüzde dönüşümler Şekil 4.46’da verilmiştir. Glikoz zamanla belirtilen değerli kimyasallara dönüşmüştür. Hatta oluşan değerli kimyasalların da zamanla başka maddelere dönüştüğü açıkça görülmektedir. Glikozun toplam dönüşümü sıcaklık artışıyla birlikte %100’e kadar çıkmıştır; ancak 5-HMF uygulanan en yüksek sıcaklık olan 200 °C’de 60. dakikadan sonra başka maddelere dönüşme eğiliminde olduğundan dolayı ilerleyen çalışmalarda sıcaklık olarak 180 °C seçilmiştir. Bu seçimde de 5-HMF verimi göz önünde bulundurulmuştur.



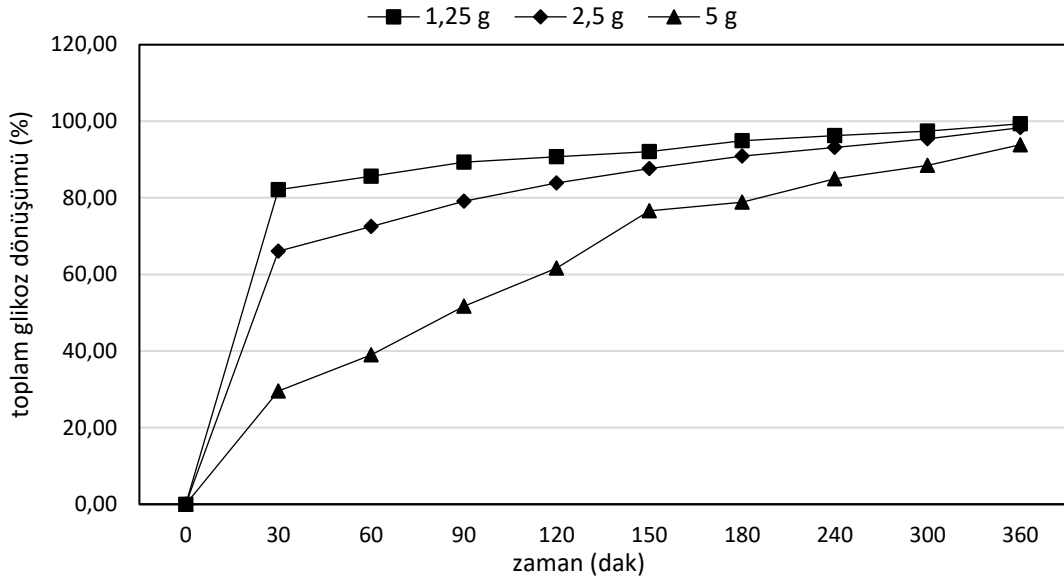
Şekil 4.46. 1/2 katalizör/katı oranında, %5-Cr-MMT katalizörü varlığında 180 °C sıcaklıktaki glikozun katalitik dönüşüm işleminde elde edilen yüzde glikoz dönüşümü ve ürün verimleri

4.5.3. Başlangıçta kullanılan glikoz miktarının glikoz dönüşümüne etkisi

180 °C sıcaklığın çalışmanın devamında kullanılması için seçilmesinin ardından, glikoz miktarı değişiminin glikoz dönüşümüne etkisi incelenmiştir. Bu amaçla 1,25, 2,5 ve 5 g glikozu katalitik işlem uygulanmıştır.

Belirtilen koşullarda glikoz miktarı değişiminin toplam glikoz dönüşümüne etkisi Şekil 4.47’de verilmektedir. En yüksek glikoz dönüşümü 6 saat sonunda 1,25 g glikoz ile %99,34 olarak elde edilmiştir. Yine 6 saat sonunda sırasıyla 2,5 ve 5 g glikoz kullanımı ile sırasıyla %98,32 ve %93,87 toplam glikoz dönüşüm değerlerine ulaşılmıştır.

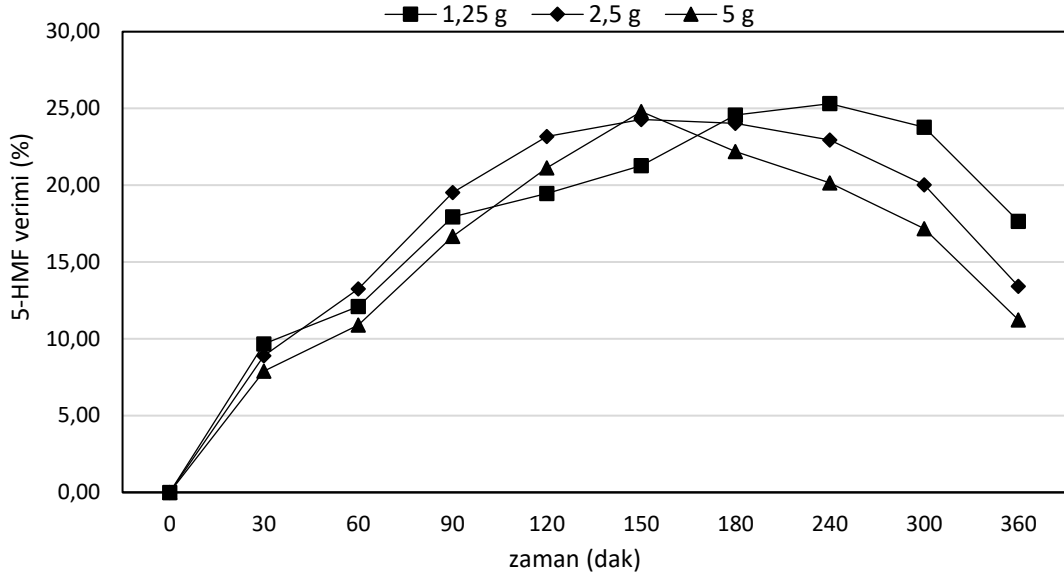
Literatürde glikoz konsantrasyonunun etkisi araştırılmış, 10 mg ile 60 mg arasında 10 mg artışlarla glikoz konsantrasyonu denenmiştir. 50 ve 60 mg glikoz yüklendiğinde glikoz dönüşümünün azaldığı gözlenmiştir. (Zhang vd., 2017).



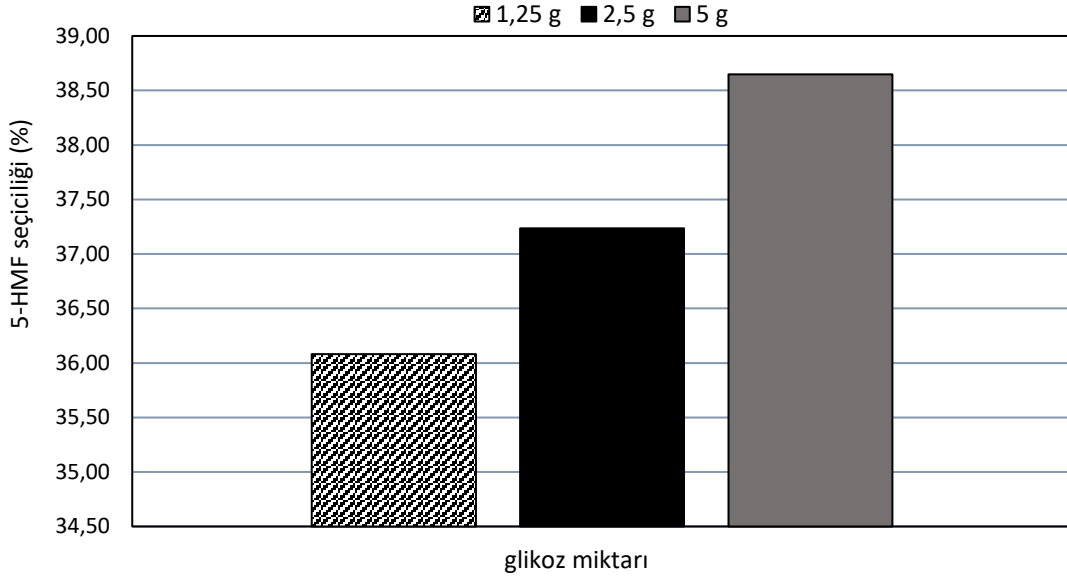
Şekil 4.47. Glikoz miktarı değişiminin 180 °C sıcaklıkta glikozun %5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde toplam glikoz dönüşümüne etkisi

Glikoz miktarı değişiminin 5-HMF verimine ve seçiciliğine etkisi Şekil 4.48 ve 4.49’da verilmektedir. Glikoz oranı azaldıkça 5-HMF verimi artmaktadır. 1,25, 2,5, 5 g katı kullanımında sırasıyla maksimum değerler olan %25,31 (240.dak), %24,28 (150.dak) ve %24,79 (150. dak) 5-HMF verimleri elde edilmiştir. En yüksek seçicilik 5 g katı ile elde edilmiştir.

Literatürde glikoz konsantrasyonunun 5-HMF verimi üzerine etkisi incelendiği bir çalışmada (Zhang vd., 2016), 10 mg ile 60 mg arasında 10 mg artışlarla glikoz konsantrasyonu denenmiştir. 5-HMF verimi ve seçiciliği 40 mg glikozu kadar stabil devam etmiş, 10’dan 40 mg’a kadar glikoz kullanımlarında %90’an fazla 5-HMF verimi elde edilmiştir. 50 mg ve üstü glikoz yüklendiğinde ise 5-HMF veriminin düştüğü görülmüştür. Bunun sebebi olarak ortamdan ya da glikozdan kaynaklı yüksek miktarda humin bileşeninin oluşması gösterilmiştir. Bu hipotez reaksiyon sonunda numunenin açık sarı renkten koyu kahverengi renge geçişiyle savunulmuştur. Bu renk değişimi yoğunlaşma ve başlıca çözünebilir huminler ve polimerler olan çapraz bağlı polimerlere bağlı olabileceği belirtilmiştir (Zhang vd., 2017).

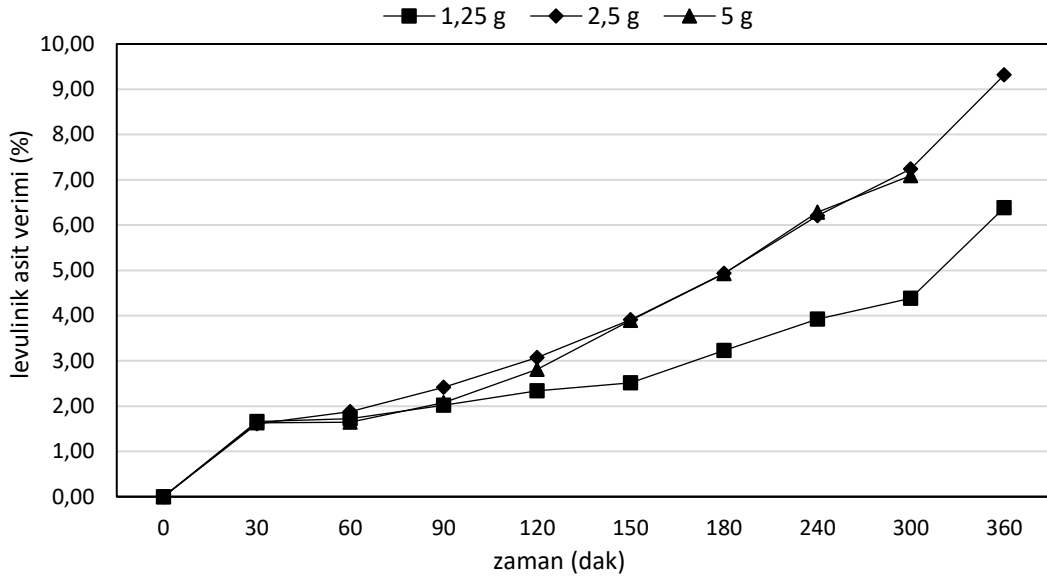


Şekil 4.48. Glikoz miktarı değişiminin 180 °C sıcaklıkta glikozun %5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde 5-HMF verimine etkisi



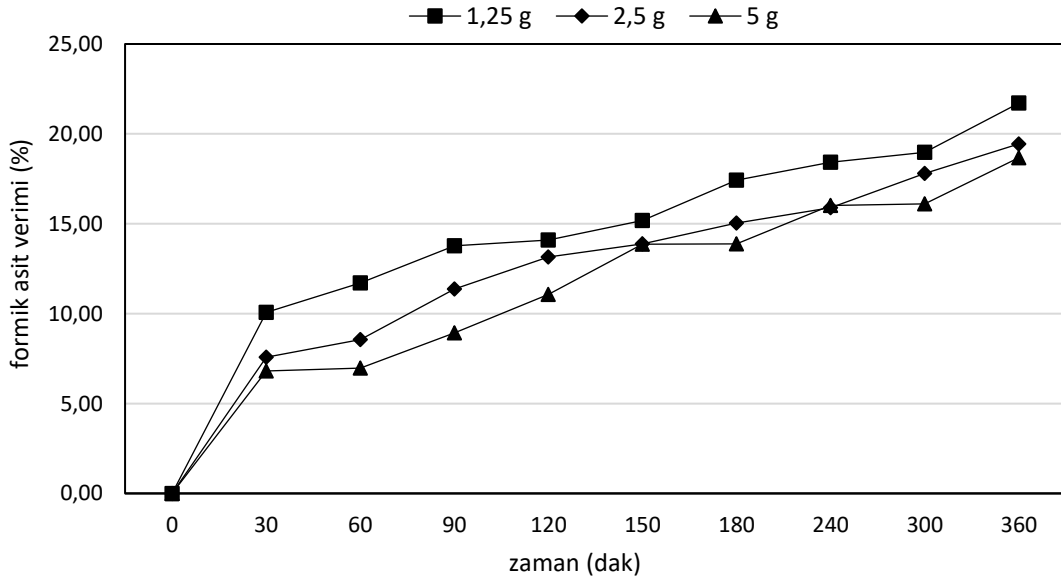
Şekil 4.49. Glikoz miktarı değişiminin 150. dakikada 180 °C sıcaklıkta glikozun %5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde 5-HMF seçiciliğine etkisi

Glikoz miktarı değişiminin levulinik asit verimine etkisi Şekil 4.50'de verilmektedir. Glikoz miktarı arttıkça levulinik asit verimi artmaktadır. Artan glikoz miktarları için sırasıyla 6 saat sonunda maksimum değerler olan %6,38, %9,32 ve %8,78 levulinik asit verimleri elde edilmiştir.



Şekil 4.50. *Glikoz miktarı değişiminin 180 °C sıcaklıkta glikozun %5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde 5-levulinik asit verimine etkisi*

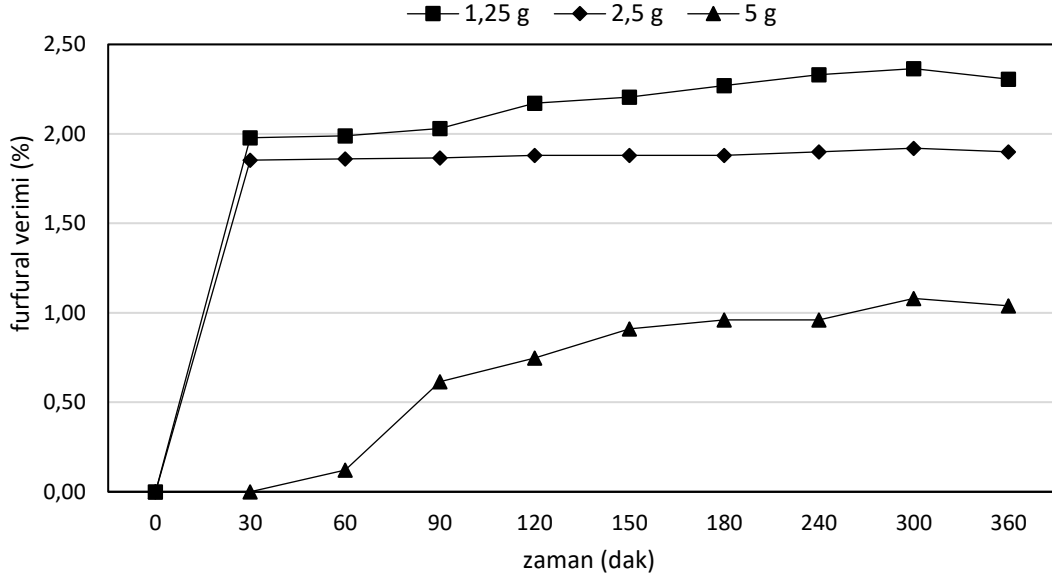
Glikoz miktarı değişiminin formik asit verimine etkisi Şekil 4.51’de verilmektedir. Glikoz miktarı arttıkça formik asit verimi azalmaktadır. Artan glikoz miktarları için sırasıyla 6 saat sonunda maksimum değerler olan %21,71, %19,44 ve %18,68 formik asit verimleri elde edilmiştir



Şekil 4.51. *Glikoz miktarı değişiminin 180 °C sıcaklıkta glikozun %5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde 5-formik asit verimine etkisi*

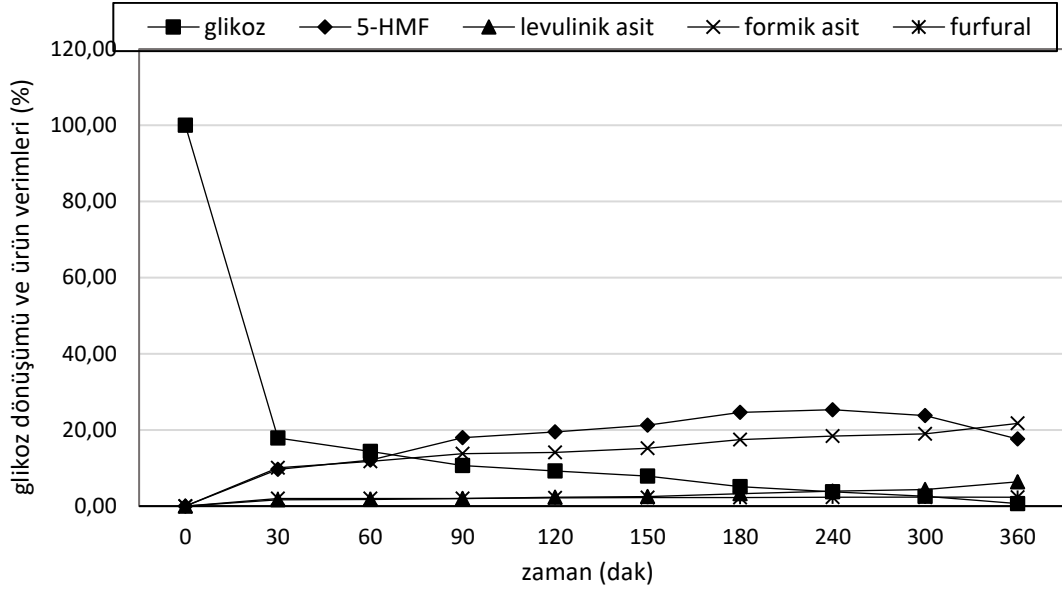
Glikoz miktarı değişiminin furfural verimine etkisi Şekil 4.52’de verilmektedir. Tüm oranlarda furfural 300. dakikaya kadar küçük artışlar göstermiş, 300. dakikadan

sonra ise düşmeye başlamıştır. Artan glikoz miktarları için 300. dakikada sırasıyla maksimum değerler olan %2,36, %1,92, %1,04 değerlerine ulaşılmıştır.



Şekil 4.52. Glikoz miktarı değişiminin 180 °C sıcaklıkta %5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde 5-furfural verimine etkisi

Belirtilen koşullarda glikozun katalitik dönüşüm işlemlerinde 1,25 g glikoz kullanımı durumunda elde edilen yüzde dönüşümler Şekil 4.53'de verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi glikoz zamanla başka maddelere dönüşmekte ve azalmaktadır. 5-HMF zamanla artmış ve sonrasında rehidrasyon ile levulinik ve formik asite dönüşmüştür (Yu vd., 2016).



Şekil 4.53. 180 °C sıcaklıkta, %5-Cr-MMT varlığında glukozun katalitik dönüşüm işlemlerinde 1,25 g glukoz kullanımı durumunda elde edilen yüzdece glukoz dönüşümü ve ürün verimleri

4.6. Ksilozu Uygulanan Katalitik Dönüşüm İşlemleri

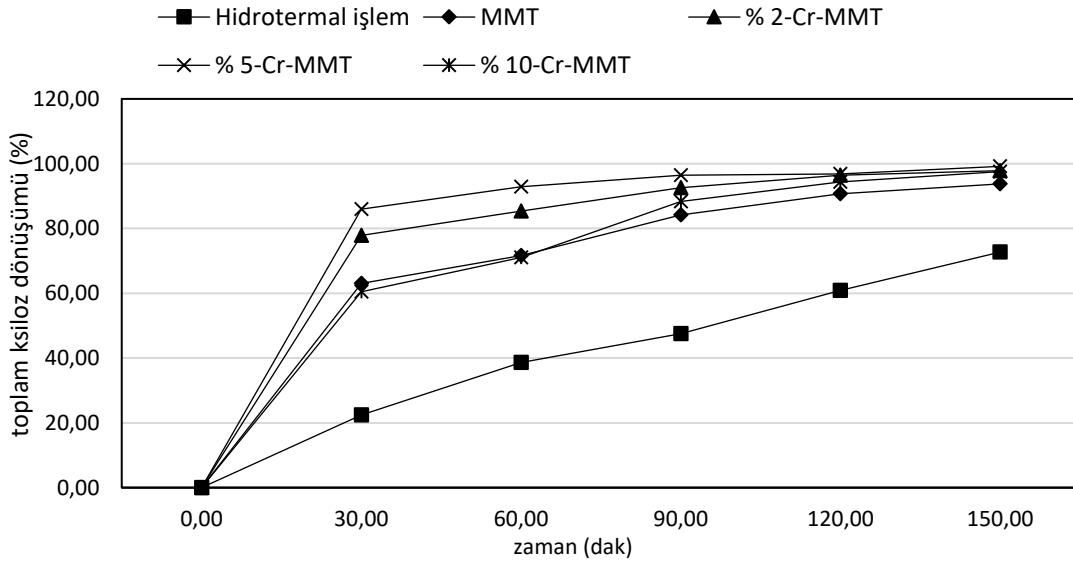
Bu kısımda ksiloza uygulanan katalitik dönüşüm işlemleri anlatılmıştır. Elde edilen toplam dönüşüm ve değerli kimyasal verimleri paylaşılmıştır. İşlemlerin koşulları Bölüm 3.3.2.1’de ayrıntılı olarak verilmiştir.

4.6.1. Metal yükleme oranının ksiloz dönüşümüne etkisinin incelenmesi

Metal yükleme oranının ksiloz dönüşümüne etkisinin incelenmesi amacıyla %2, 5 ve 10 oranında krom metali içeren %2 Cr-MMT, %5 Cr-MMT, %10 Cr-MMT katalizörleri kullanılarak işlemler gerçekleştirilmiştir. Aynı işlemler hidrotermal olarak ve sadece montmorillonit kili reaksiyon ortamına eklenerek de yapılmıştır.

Ksilozun katalitik ve katalitik olmayan dönüşüm işlemlerinde metal yükleme oranının ksilozun toplam dönüşümüne etkisi Şekil 4.54’de gösterilmektedir. Buna göre hem katalitik hem de katalitik olmayan işlemler neticesinde ksilozun toplam dönüşümünün zaman artışıyla birlikte arttığı gözlemlenmiştir. 2,5 saat sonunda hidrotermal işlem ile %72,70, montmorillonit ile %93,77, %2- Cr-MMT ile %97,85, %5- Cr-MMT ile %99,17, %10- Cr-MMT ile %97,56 toplam ksiloz dönüşümü elde edilmiştir. %5- Cr-MMT ile maksimum değer elde edilirken, katalizör yükleme miktarı %10’a ulaştığında dönüşüm azalmıştır.

Literatürde ticari bir silika türü olan SBA destek maddesine %4, 12 ve 20 oranlarında Nb₂O₅ (niobium oksit) metali yüklenmiş ve ksiloz dönüşümü için %4 oranında Nb₂O₅ yüklenmiş katalizör en iyi sonucu verirken, ardından sırayla en yüksek dönüşümü %20 ve %12 Nb₂O₅ yüklenmiş katalizörlerin verdiği görülmüştür. Elde edilen sonuçlar katalizör karakterizasyon verilerine göre (Lewis/Brönsted oranı, toplam asit yüzeyi) açıklanmıştır. En yüksek asitlik yüzeyine SBA-12Nb sahip iken bunu sırayla SBA-4Nb ve SBA-20Nb takip etmektedir. %4 ve %12 oranlarında Nb₂O₅ içeren katalizörler kıyaslandığında, ksilozun %12 Nb₂O₅ içeren katalizörün asit yüzeyine ulaşması %4'e göre daha zor olduğundan %12'de daha düşük ksiloz dehidrasyonu gözlenmiştir. Öte yandan, SBA-20Nb düşük bir Lewis/ Brönsted oranına sahip olmasına rağmen SBA-4Nb ile benzer ksiloz dehidrasyon aktivitesi göstermiştir. Bu durum Lewis/ Brönsted indirgenme oranının toplam asit yüzey miktarı ile dengelenmesi gerçeği ile açıklanmaktadır (Sancho vd., 2014).

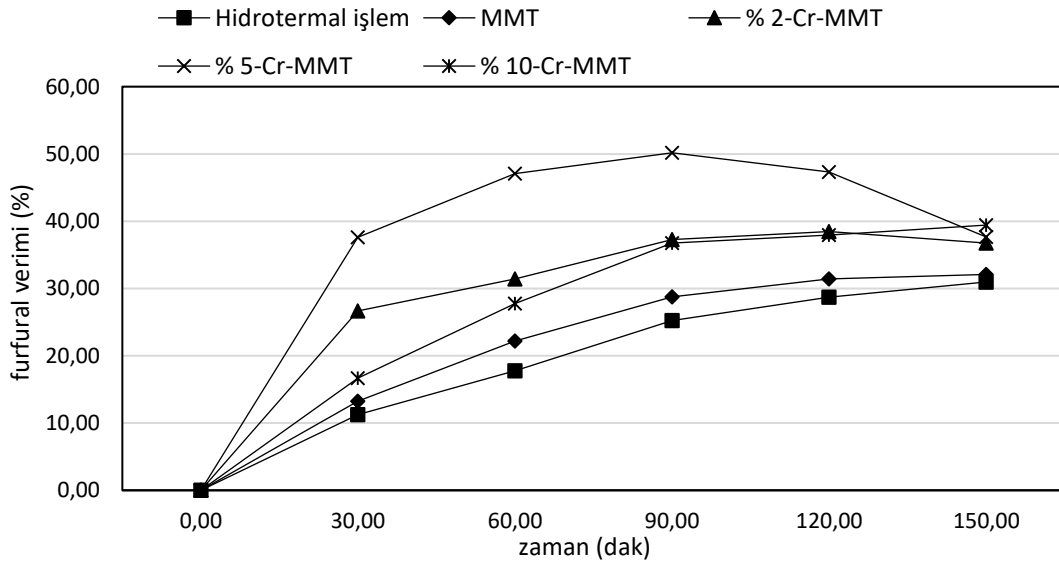


Şekil 4.54. 1/2 katalizör/katı oranında, 180 °C sıcaklıkta, ksilozun hidrotermal, MMT ve %2, %5 ve %10 Cr-MMT katalizörleri varlığında gerçekleştirilen katalitik ve katalitik olmayan dönüşüm işlemlerinde metal yükleme oranının ksilozun toplam dönüşümüne etkisi

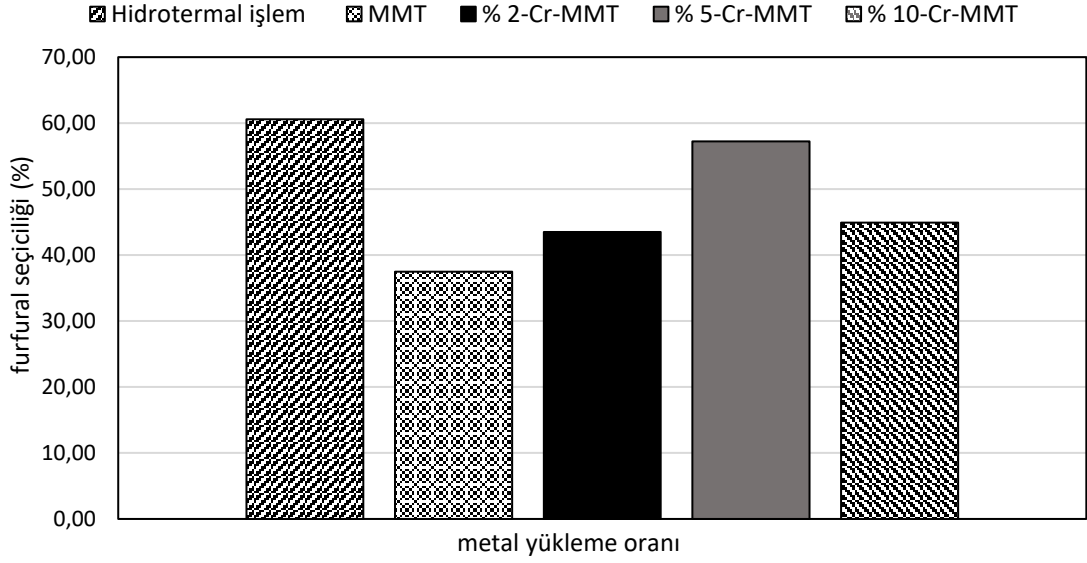
Ksilozun katalitik ve katalitik olmayan dönüşüm işlemlerinde metal yükleme oranının furfural verimine ve seçiciliğine etkisi sırayla Şekil 4.55 ve 4.56'da verilmiştir. Hidrotermal ve MMT ile gerçekleşen işlemlerde zaman ilerledikçe furfural verimi artarken, montmorillnit destekli %2, %5 ve %10 krom metali yüklenmiş Cr-MMT katalizörleri varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde furfural verimlerinin belli

dakikalardan sonra düşmeye başladığı gözlemlenmiştir. Çünkü furfural ilerleyen zamanlarda furfural alkole dönüşmektedir (Kaldström vd., 2011). Maksimum furfural verimleri hidrotermal işlem ve MMT ile 2.5 saatin sonunda sırayla %30,97 ve %32,09 olarak elde edilirken, %2- Cr-MMT ile 120. dakikada %38,47, %5- Cr-MMT ile 90. dakikada %50,17, %10- Cr-MMT ile 150. dakikada %39,42 olarak elde edilmiştir. katalizör kullanımı durumunda en yüksek seçicilik %5-Cr-MMT ile elde edilmiştir.

Literatürde, ticari silika türü SBA destek maddesine %4, 12 ve 20 oranlarında Nb₂O₅ (niobium oksit) metali yüklenmiş, furfural seçiciliği için %12 oranında Nb₂O₅ yüklenmiş katalizör en iyi sonucu verirken, ardından sırayla en yüksek dönüşümü %20 ve %4 Nb₂O₅ yüklenmiş katalizörlerin verdiği görülmüştür. Furfural seçiciliği en yüksek asit yüzeyine sahip olan SBA-20Nb ile elde edilmiştir. Yüksek Nb₂O₅ içeriği ile bu katalizör yüksek yüzey seçiciliği göstermiş ve bu yüzey ile özellikle düşük Levis/ Brönsted oranına bağlı olarak daha çok furfural üretilmiştir (Sancho vd., 2014).

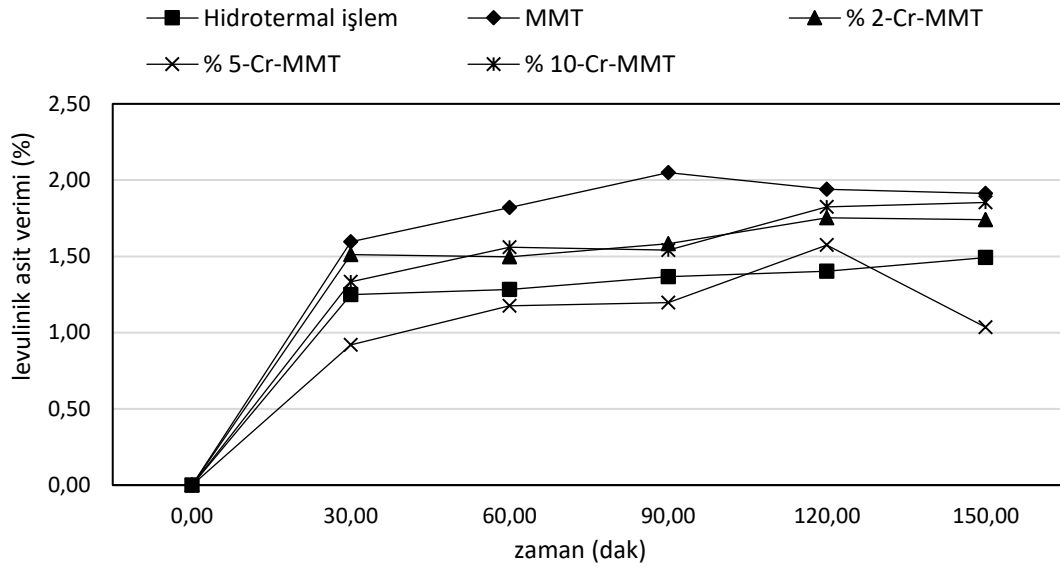


Şekil 4.55. 1/2 katalizör/katı oranında, 180 °C sıcaklıkta ksilozun hidrotermal, MMT ve %2, %5 ve %10 Cr-MMT katalizörleri varlığında gerçekleştirilen katalitik ve katalitik olmayan dönüşüm işlemlerinde metal yükleme oranının furfural verimine etkisi



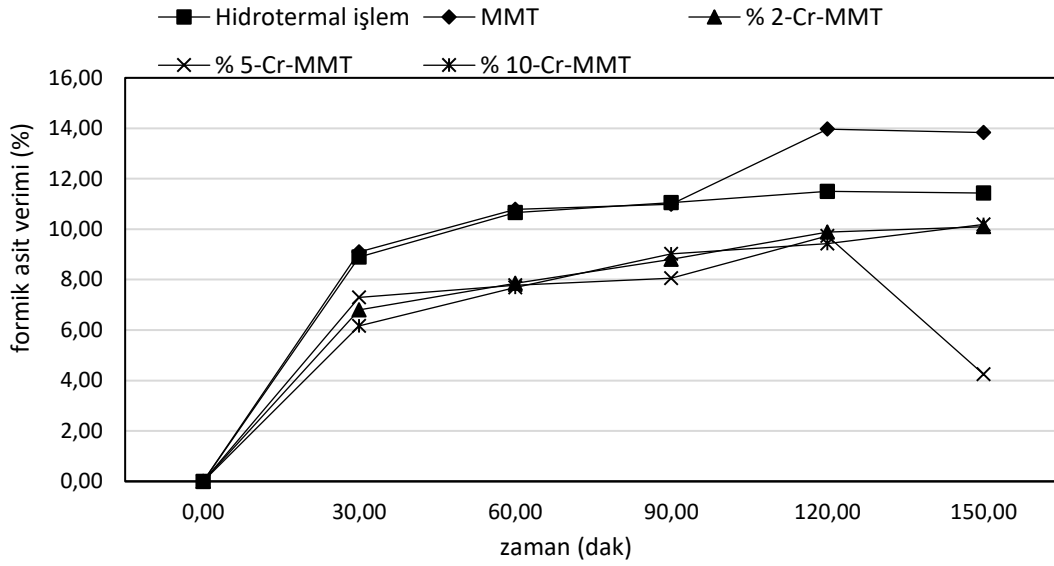
Şekil 4.56. 1/2 katalizör/katı oranında, 180 °C sıcaklıkta 90. dakikada ksilozun hidrotermal, MMT ve %2, %5 ve %10 Cr-MMT katalizörleri varlığında gerçekleştirilen katalitik ve katalitik olmayan dönüşüm işlemlerinde metal yüklem oranının furfural seçiciliğine etkisi

Ksilozun katalitik ve katalitik olmayan dönüşüm işlemlerinde metal yüklem oranının levulinik asit verimine etkisi Şekil 4.57’de verilmiştir. Levulinik asit genel olarak tüm işlemlerde artmış yada 120. dakikadan sonra düşmeye başlamıştır. Maksimum verimler hidrotermal işlem ile %1,49 (150. dak), MMT ile %1,91 (120. dak), %2- Cr-MMT ile %1,74 (120. dak), %5- Cr-MMT ile %1,04 (120. dak), %10- Cr-MMT ile %1,85 (150. dak) olarak elde edilmiştir.



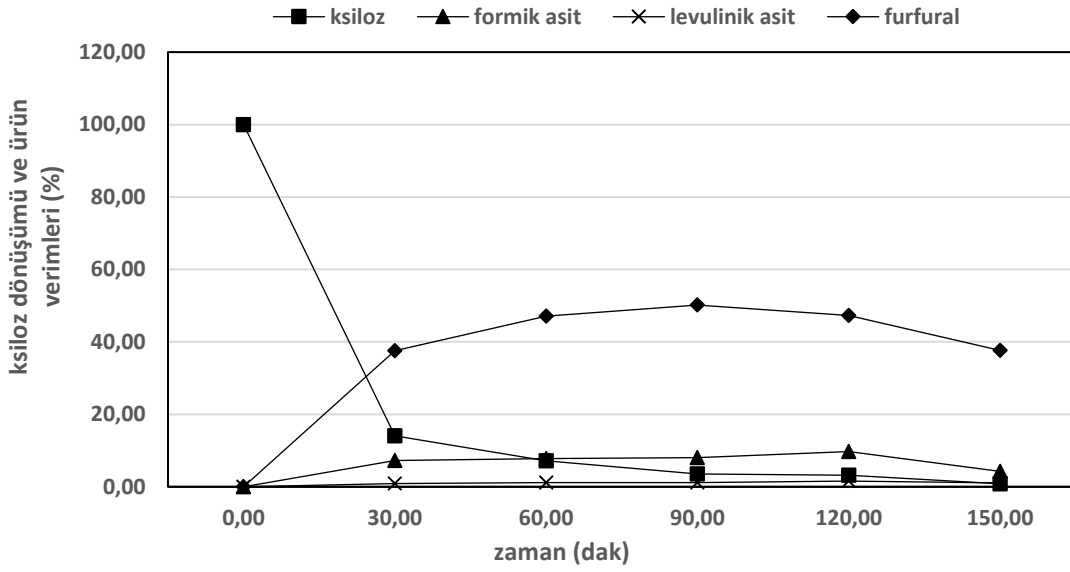
Şekil 4.57. 1/2 katalizör/katı oranında, 180 °C sıcaklıkta ksilozun hidrotermal, MMT ve %2, %5 ve %10 Cr-MMT katalizörleri varlığında gerçekleştirilen katalitik ve katalitik olmayan dönüşüm işlemlerinde metal yükleme oranının levulinik asit verimine etkisi

Ksilozun katalitik ve katalitik olmayan dönüşüm işlemlerinde metal yükleme oranının formik asit verimine etkisi Şekil 4.58’de verilmiştir. Formik asit genel olarak tüm işlemlerde artmış yada 120. dakikadan sonra düşmeye başlamıştır. Bu durum furfuralın işlemin ilerleyen zamanlarında formik asite dönüşümü ile açıklanabilir (Weingarten vd., 2012). Maksimum verimler hidrotermal işlem ile %11,50 (120. dak), MMT ile %13,97 (120. dak), %2- Cr-MMT ile %10,10 (150. dak), %5- Cr-MMT ile %9,73 (120. dak), %10- Cr-MMT ile %10,19 (150. dak) olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.58. 1/2 katalizör/katı oranında, 180 °C sıcaklıkta ksilozun hidrotermal, MMT ve %2, %5 ve %10 Cr-MMT katalizörleri varlığında gerçekleştirilen katalitik ve katalitik olmayan dönüşüm işlemlerinde metal yükleme oranının formik asit verimine etkisi

%5 krom metali yüklenmiş %5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işleminde yüzdece dönüşümler Şekil 4.59’da verilmiştir. Ksiloz zamanla başta furfural olmak üzere ksilitol vb. değerli kimyasallara belirtilen katalizör ile en yüksek oranda (%99,17) dönüşmüştür (Kaldström vd., 2011). Furfural verimleri hidrotermal işlem ile 150. dakika sonunda %30,97, montmorillonit ile 150. dakikada %32,09, %2- Cr-MMT ile 120. dakikada %38,47, %5- Cr-MMT ile 90. dakikada %50,17, %10- Cr-MMT ile 150. dakikada %39,42 olarak elde edilmiştir. %5- Cr-MMT diğer katalizörlere oranla hem furfural verimini arttırmış hem de reaksiyon süresini kısaltmıştır. Bu sebeplerden dolayı ksilozun katalitik ve katalitik olmayan dönüşüm işlemleri sonucunda, furfural dönüşümü baz alınarak %5 krom metali yüklenmiş montmorillonit katalizörü çalışmanın devamında kullanılmak üzere seçilmiştir.



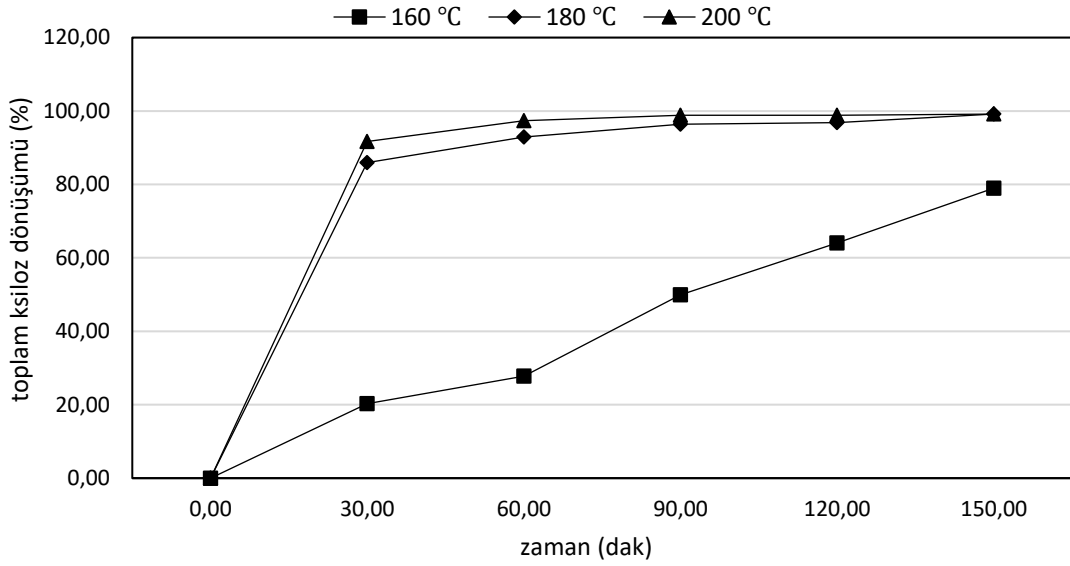
Şekil 4.59. 1/2 katalizör/katı oranında, 180 °C sıcaklıkta ksilozun %5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işleminde elde edilen yüzdece ksiloz dönüşümü ve ürün verimleri

4.6.2. Sıcaklığın ksiloz dönüşümüne etkisinin incelenmesi

%5 Cr-MMT katalizörünün çalışmanın devamında kullanılması için seçilmesinin ardından, sıcaklığın ksiloz dönüşümüne etkisi incelenmiştir. Bu amaçla 160, 180 ve 200 °C sıcaklıklarda işlemler gerçekleştirilmiştir.

%5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde sıcaklığın ksilozun toplam dönüşümüne etkisi Şekil 4.60'da verilmiştir. Buna göre, sıcaklığın ve zamanın artmasıyla birlikte ksilozun toplam dönüşümünün de arttığı gözlemlenmiştir. 2,5 saat sonunda 160 °C'de %78,97, 180 °C'de %99,17 ve 200 °C'de ise %99,16 dönüşüm elde edilmiştir.

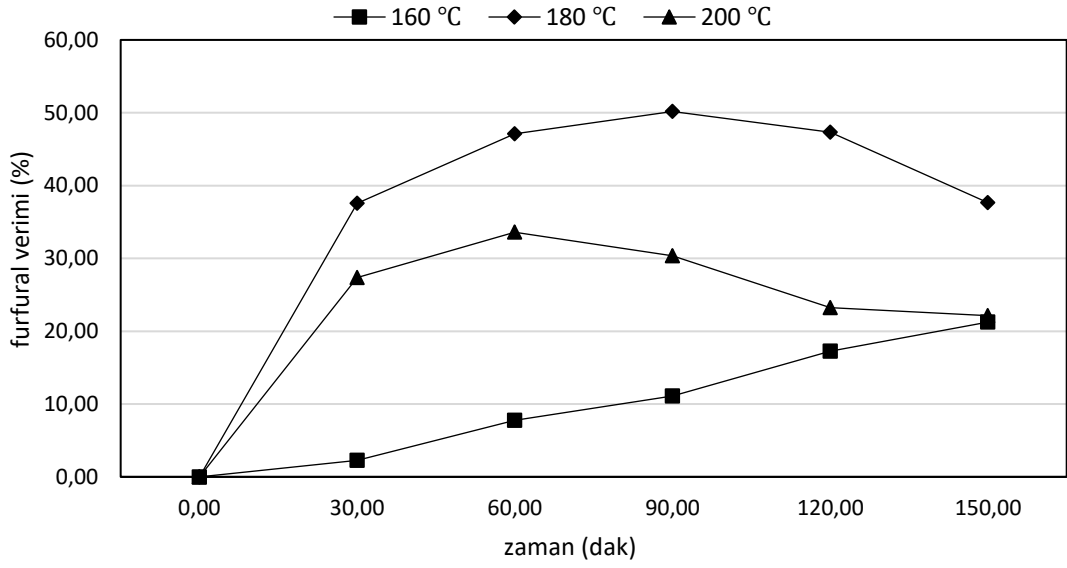
Literatürde, ksilozun sıcaklık ve zamanın etkisi ile dönüşümü (sülfolanmış karbon kaplı alüminyum) katalizörü GVL (gama-valerolakton) sisteminde kullanılarak 160, 170, 180, 190 °C sıcaklıklarda incelendiğinde, ksiloz dönüşümünün artan sıcaklık ve zamanın etkisi ile arttığı ve reaksiyon sonunda neredeyse tamamen dönüştüğü görülmüştür (Zhang vd., 2016).



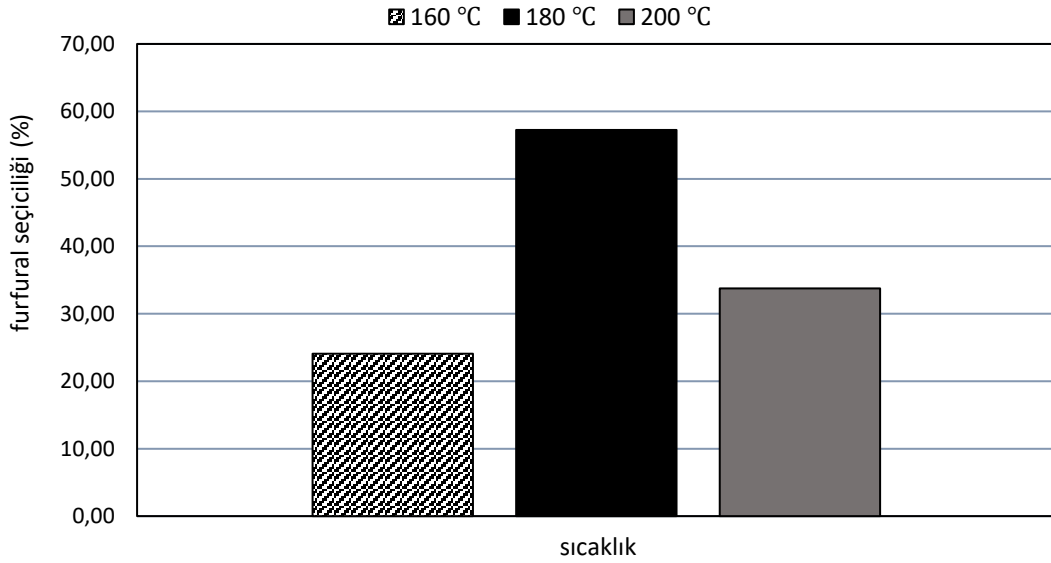
Şekil 4.60. 1/2 katalizör/katı oranında ksilozun %5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde sıcaklığın ksilozun toplam dönüşümüne etkisi

%5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde sıcaklığın furfural verimine ve seçiciliğine etkisi sırayla Şekil 4.61 ve 4.62’de verilmiştir. Uygulanan işlemde furfural 160 °C sıcaklıkta sürekli olarak artarken 2,5 saat sonunda %21,25 verim elde edilmiştir. 90. dakikada 180 °C’de %50,17 furfural elde edilirken, 60. dakikada 200 °C’de %33,59 furfural elde edilmiş, daha sonrasında bu değerler düşüşe geçmiştir. En yüksek seçicilik de 180 °C sıcaklıkta elde edilmiştir.

Sn-MMT (kalay yüklenmiş montmorillonit) katalizörü ile ksiloza 250 dakika alıkonma süresince 150, 160, 170, 180 °C sıcaklıklar uygulandığında, sıcaklığın artışıyla birlikte furfuralın en yüksek değerine ulaştığı ve sonrasında artan zamanın da etkisiyle çözünebilir indirgenme ürünleri ve siyah renkli çözünür olmayan katıya dönüşümüyle birlikte düştüğü görülmüştür. En yüksek furfural verimi %76,79 olarak toplam %93,13 ksiloz dönüşümü ve %82,45 furfural seçiciliği ile 180 °C sıcaklıkta 30 dakikada elde edilmiştir (Li vd., 2015).

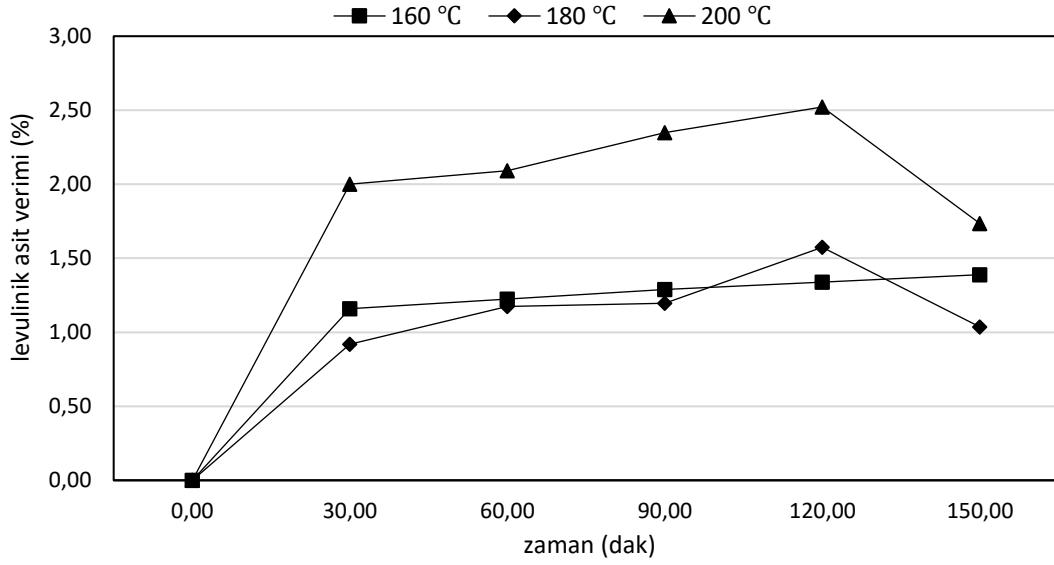


Şekil 4.61. 1/2 katalizör/katı oranında ksilozun %5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde sıcaklığın furfural verimine etkisi



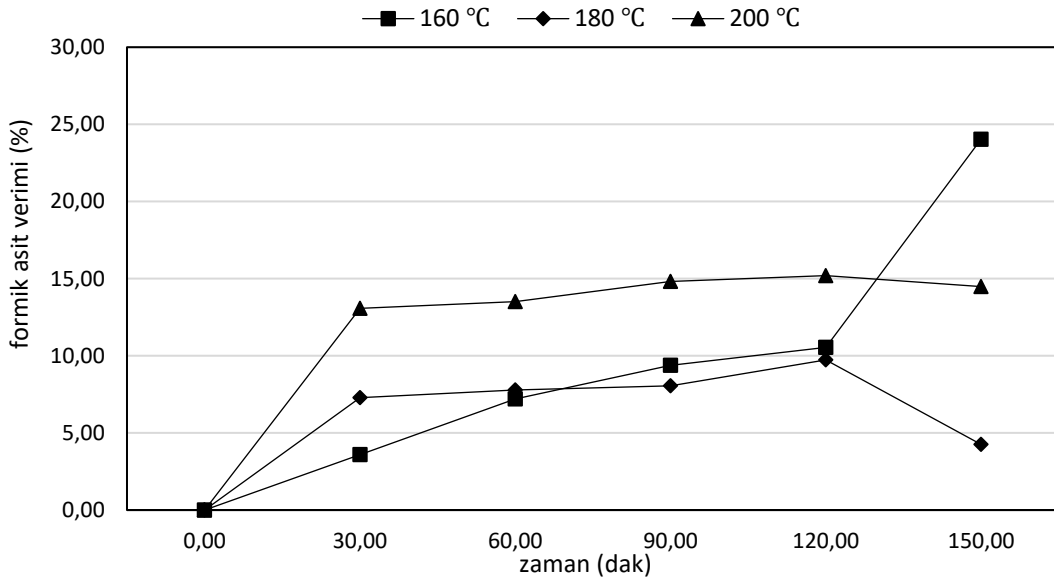
Şekil 4.62. 1/2 katalizör/katı oranında ksilozun 90. dakikada %5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde sıcaklığın furfural seçiciliğine etkisi

%5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde sıcaklığın levulinik asit verimine etkisi Şekil 4.63’de verilmiştir. Uygulanan işlemde levulinik asit değerinin artan sıcaklık ve zamanla genel olarak yükseldiği görülmektedir. 160 °C’de %1,39 (150. dak), 180 °C’de %1,57 (120. dak), 200 °C’de %2,52 (120. dak) değerleri elde edilmiştir.



Şekil 4.63. 1/2 katalizör/katı oranında ksilozun %5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde sıcaklığın levulinik asit verimine etkisi

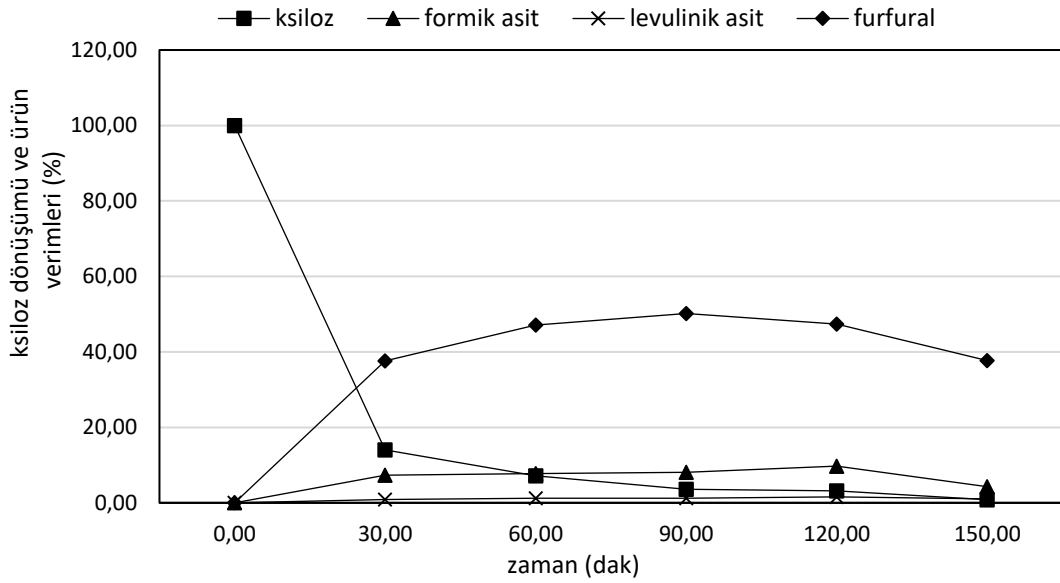
%5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde sıcaklığın formik asit verimine etkisi Şekil 4.64’de verilmiştir. 160 °C’de %24,03 (150.dak), 180 °C’de %9,73 (120. dak), 200 °C’de %15,20 (120. dak) değerleri elde edilmiştir.



Şekil 4.64. 1/2 katalizör/katı oranında ksilozun %5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde sıcaklığın formik asit verimine etkisi

180 °C sıcaklıktaki ksilozun katalitik dönüşüm işleminde yüzdece dönüşümler Şekil 4.65’de verilmiştir. Ksiloz zamanla başta furfural olmak üzere değerli kimyasallara dönüşmüştür (Kaldström vd., 2011).

Ksilozun toplam dönüşümü 180 ve 200 °C sıcaklıklarda değişmemiştir. Furfural verimi ise 180 °C’de %50,17’ye ulaşmış, 200 °C’de 60. dakikadan sonra azalma gözlenmiştir. Bu nedenle, sonraki çalışmalar 180 °C’de yapılmıştır.

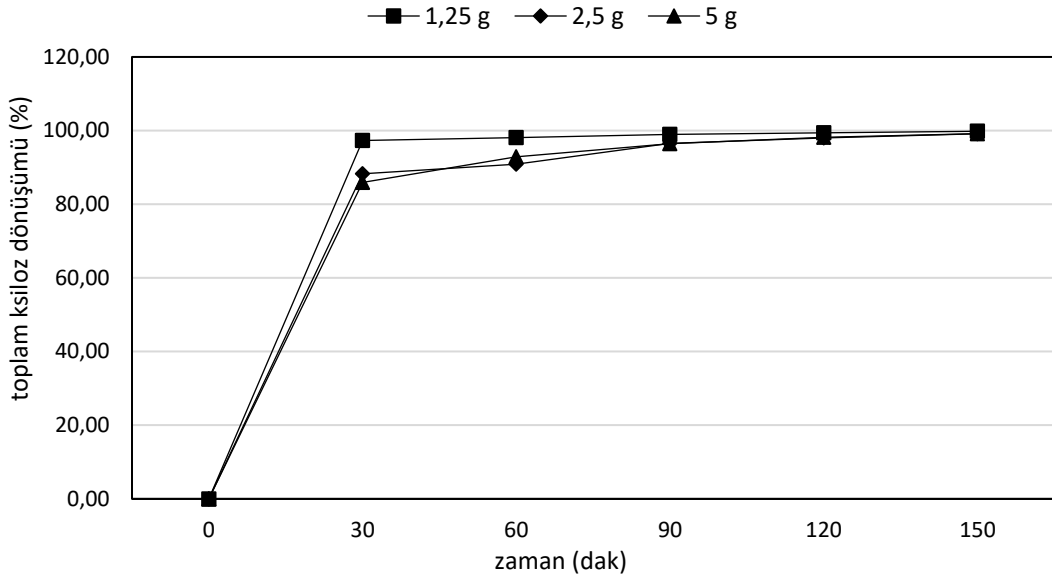


Şekil 4.65. 1/2 katalizör/katı oranında, %5-Cr-MMT katalizörü varlığında 180 °C sıcaklıktaki ksilozun katalitik dönüşüm işleminde elde edilen yüzdece ksiloz dönüşümü ve ürün verimleri

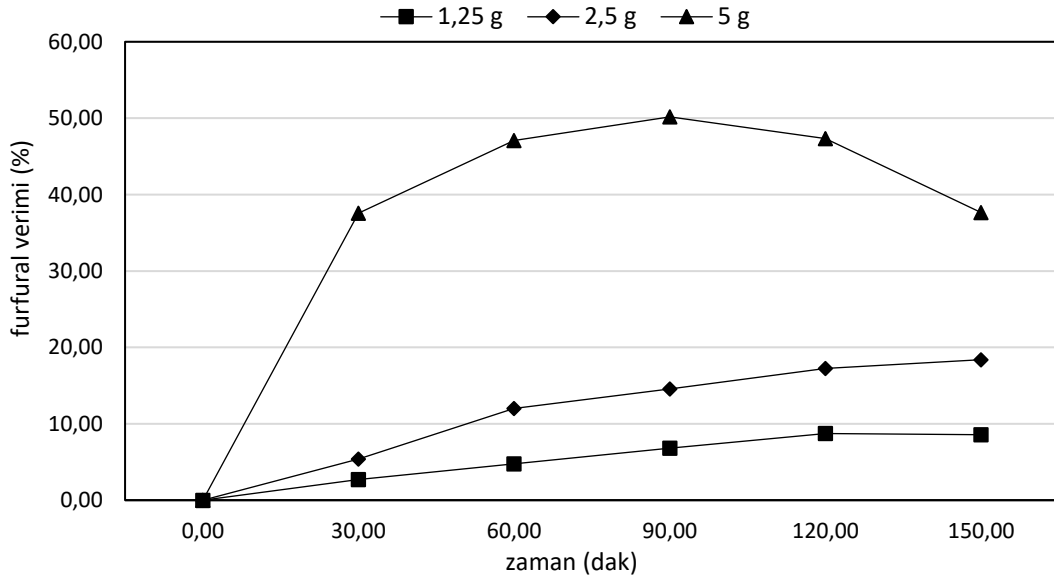
4.6.3. Başlangıç ksiloz miktarı değişiminin ksiloz dönüşümüne etkisi

180 °C sıcaklığının çalışmanın devamında kullanılması için seçilmesinin ardından, ksiloz miktarı değişiminin ksiloz dönüşümüne etkisi incelenmiştir. Bu amaçla 1,25, 2,5 ve 5 g glikoza katalitik işlem uygulanmıştır. Diğer koşulların sabit kalması için katı/sıvı oranı (a/h) her bir ksiloz miktarı için sırasıyla 1/200, 1/100, 1/50 ve katalizör/katı oranı için ise 1/2, 1/1, 2/1 (a/a) olarak ayarlanmıştır.

Belirtilen koşullarda ksiloz miktarı değişiminin toplam ksiloz dönüşümüne etkisi Şekil 4.66’da verilmektedir. En yüksek ksiloz dönüşümü 2,5 saat sonunda 1,25 g ksiloz kullanımı durumunda %99,82 olarak elde edilmiştir. Yine 2,5 saat sonunda sırasıyla 2,5 ve 5 g ksiloz kullanımları için %99,15 ve %99,17 toplam ksiloz dönüşüm değerlerine ulaşılmıştır.

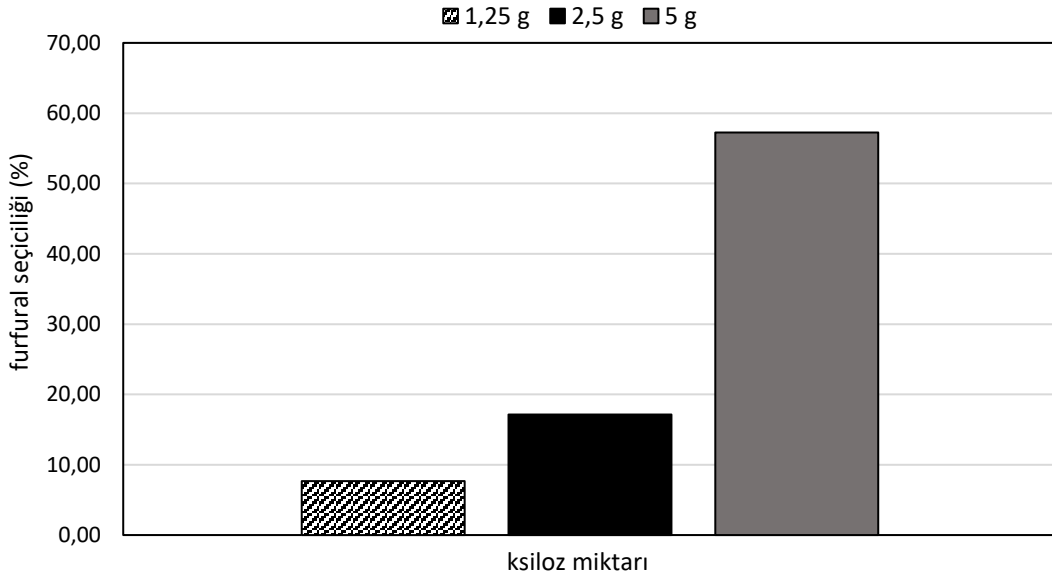


Şekil 4.66. Ksiloz miktarı değişiminin 180 °C sıcaklıkta %5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde toplam ksiloz dönüşümüne etkisi



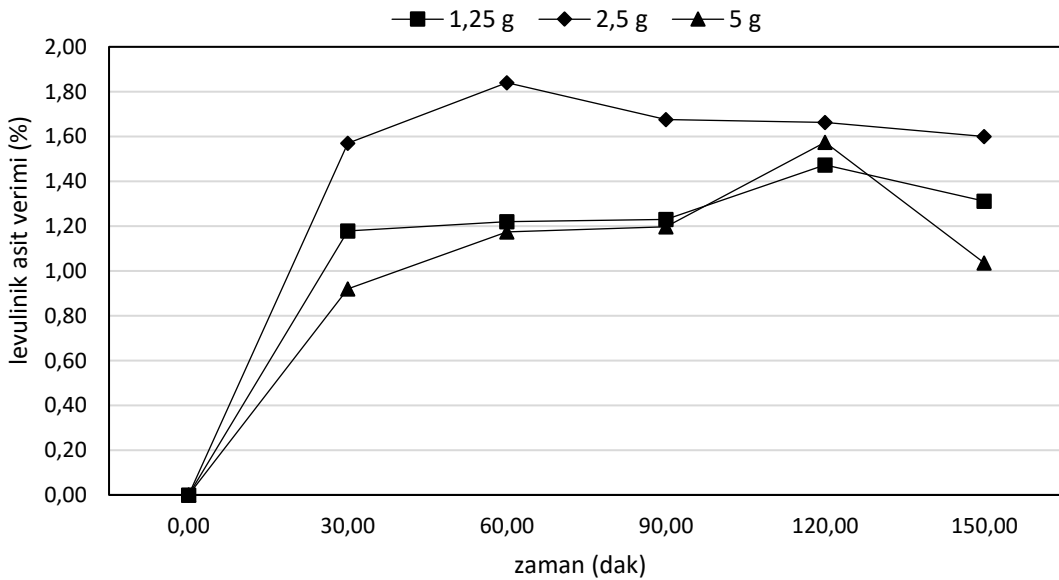
Şekil 4.67. Ksiloz miktarı değişiminin 180 °C sıcaklıkta ksilozun %5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde furfural verimine etkisi

Ksiloz miktarı değişiminin furfural verimine ve seçiciliğine etkisi Şekil 4.67 ve 4.68'de verilmektedir. ksiloz miktarı arttıkça furfural verimi çok etkilenmekte ve artmaktadır. 1,25, 2,5, 5 g ksiloz kullanımlarında sırasıyla maksimum değerler olan %8,72 (120. dak) , %18,39 (150. dak) ve %50,17 (90. dak) furfural verimleri elde edilmektedir. En yüksek seçicilik 5 g ksiloz kullanımında elde edilmiştir.



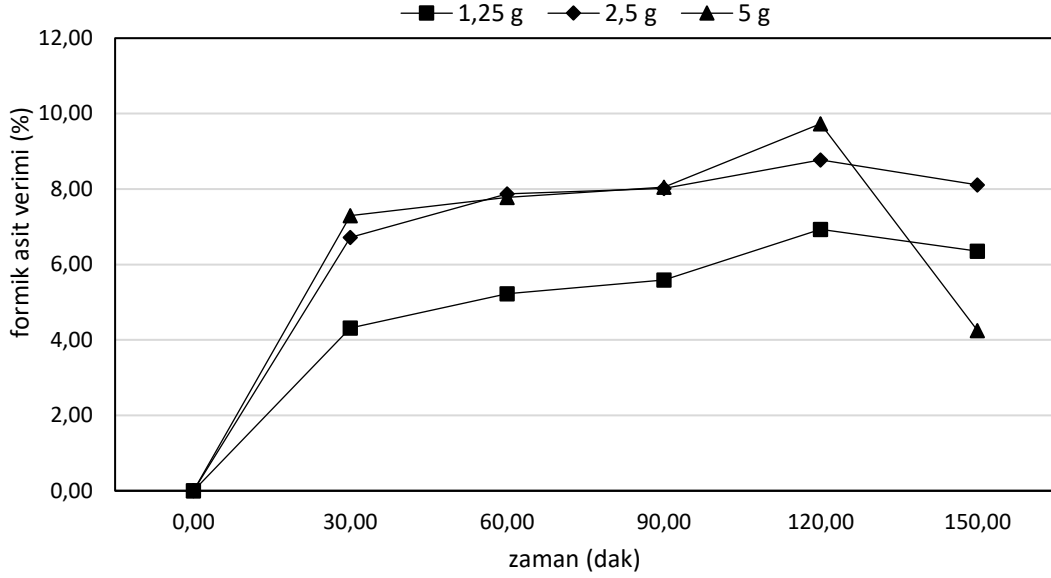
Şekil 4.68. Ksiloz miktarı değişiminin 180 °C sıcaklıkta ksilozun 90. dakikada %5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde furfural seçiciliğine etkisi

Ksiloz miktarı değişiminin levulinik asit verimine etkisi Şekil 4.69'da verilmektedir. Tüm ksiloz miktarları için zaman arttıkça levulinik asit verimi 120. dakikaya kadar artmakta, sonrasında düşmektedir. Artan ksiloz miktarlarında sırasıyla 2 saat sonunda maksimum değerler olan %1,47, %1,66 ve %1,57 levulinik asit verimleri elde edilmiştir.



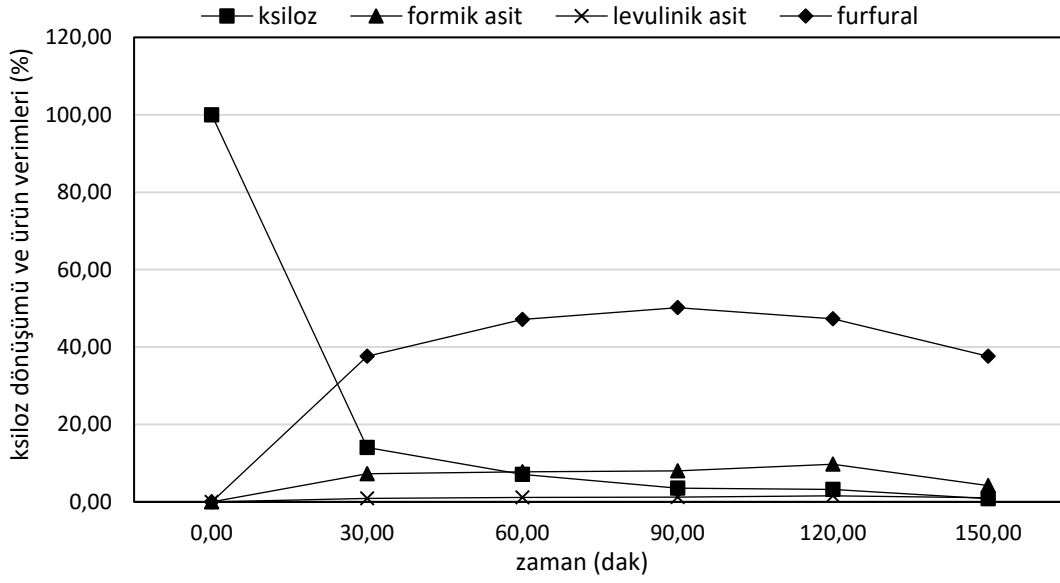
Şekil 4.69. Ksiloz miktarı değişiminin 180 °C sıcaklıkta ksilozun %5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde levulinik asit verimine etkisi

Ksiloz miktarı değişiminin formik asit verimine etkisi Şekil 4.70’de verilmektedir. Tüm ksiloz miktarları için zaman arttıkça formik asit verimi 120. dakikaya kadar artmakta, sonrasında düşmektedir. Artan ksiloz miktarlarında sırasıyla 2 saat sonunda maksimum değerler olan %6,93, %8,77 ve %9,73 levulinik asit verimleri elde edilmiştir.



Şekil 4.70. Ksiloz miktarı değişiminin 180 °C sıcaklıkta ksilozun %5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm formik asit verimine etkisi

Belirtilen koşullarda ksilozun katalitik dönüşüm işlemlerinde 1,25 g ksiloz kullanımı ile elde edilen yüzdece dönüşümler Şekil 4.71’de verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi ksiloz zamanla başta furfural olmak üzere değerli kimyasallara dönüşmüştür (Kaldström vd., 2011).



Şekil 4.71. 180 °C sıcaklıkta %5-Cr-MMT varlığında ksilozun katalitik dönüşüm işlemlerinde 1,25 g ksiloz kullanımı durumunda elde edilen yüzde ksiloz dönüşümü ve ürün verimleri

4.7. Selüloza Uygulanan Katalitik Dönüşüm İşlemleri

Bu kısımda selüloza uygulanan katalitik dönüşüm işlemleri anlatılmıştır. Elde edilen toplam dönüşüm ve değerli kimyasal verimleri paylaşılmıştır. İşlem koşulları Bölüm 3.3.2.2’de ayrıntılı olarak verilmiştir.

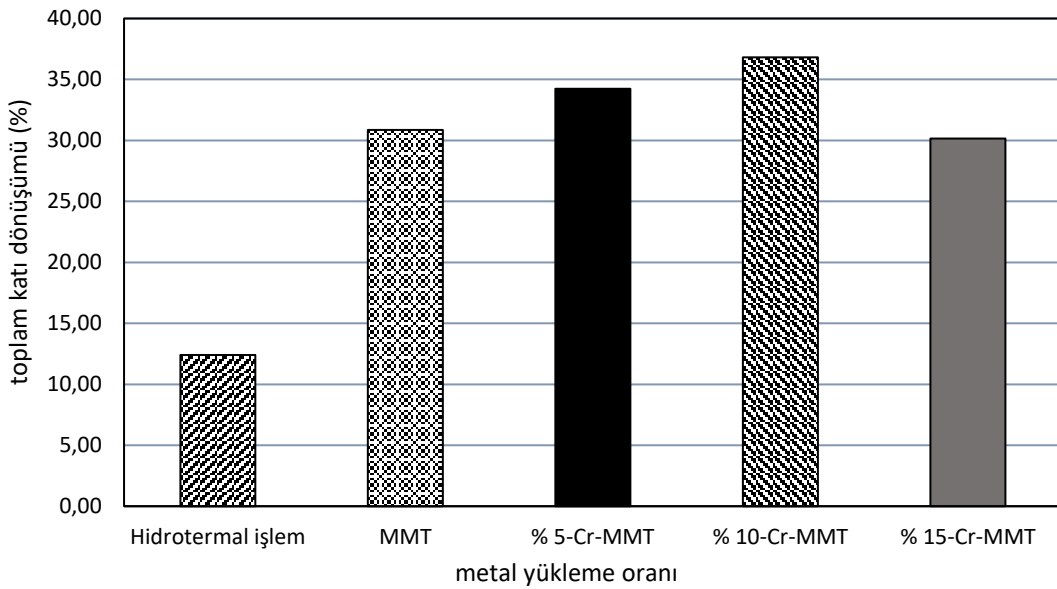
Selülozun değerli kimyasallara hidrolizinde verimler genel olarak düşük seyretmektedir. Hem selüloz hem de katı asit katalizörler katı formda bulunmaktadır ve bu durum selülozun aktif katalitik alanlarına ulaşım konusunda zorluklar oluşturmaktadır. Selüloz ve katalizör arasındaki kütle transferi karşılaşılan en önemli dirençtir. Bu durumdan ötürü, katı asit katalizör ile katalizlenen hidroliz reaksiyonları için genellikle daha yüksek sıcaklıklar gerekmekte ve düşük verimler ile sonuçlanmaktadır (Jiang vd., 2016).

4.7.1. Metal yükleme oranının selüloz dönüşümüne etkisinin incelenmesi

Metal yükleme oranının selüloz dönüşümüne etkisinin incelenmesi amacıyla %5, 10 ve 15 oranında krom metali içeren %5 Cr-MMT, %10 Cr-MMT, %15 Cr-MMT katalizörleri kullanılarak işlemler gerçekleştirilmiştir. Aynı işlemler hidrotermal olarak ve sadece montmorillonit kili reaksiyon ortamına eklenerek de yapılmıştır.

Selülozun katalitik ve katalitik olmayan dönüşüm işlemlerinde metal yükleme oranının selülozun toplam dönüşümüne etkisi Şekil 4.72’de verilmiştir. Buna göre, hem katalitik hem de katalitik olmayan dönüşüm işlemlerinde 6 saat sonunda katalizör

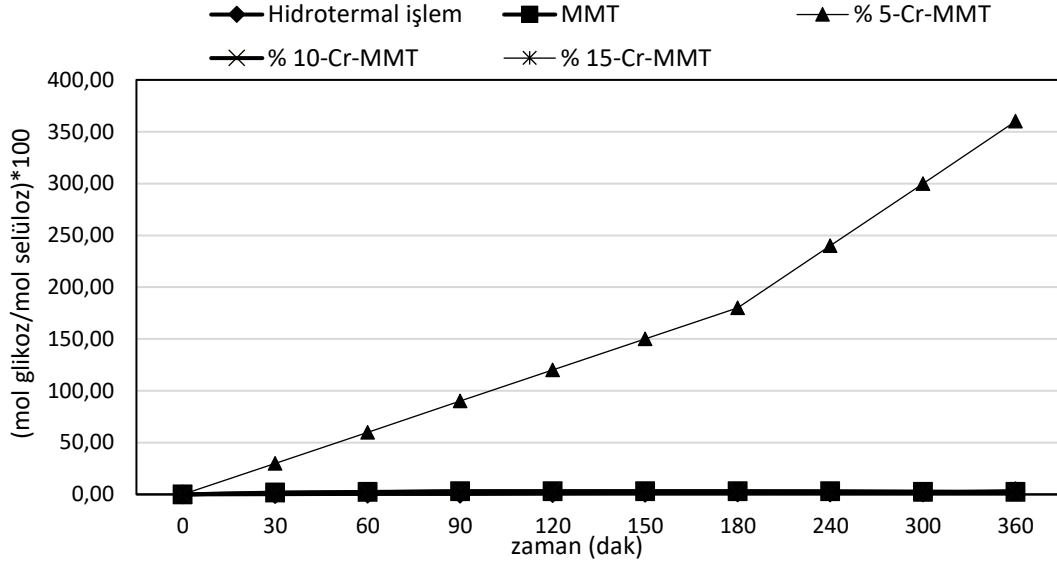
yükleme oranının %10'a kadar artışıyla selülozun yüzdece toplam dönüşümünün arttığı, %15 yükleme oranında ise düştüğü gözlemlenmiştir. 6 saat sonunda hidrotermal işlem ile %12,41, montmorillonit ile %30,86, %5- Cr-MMT ile %34,24, %10- Cr-MMT ile %36,81, %15- Cr-MMT ile %30,15 toplam selüloz dönüşümü elde edilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin BET yüzey alanları incelendiğinde, %10 oranında yüklemeye kadar alanlar artarken, %15 oranında yüklemeyle birlikte düşüş göstermiştir. Bu durum toplam dönüşüme de yansımış, aktif yüzey alanının düşüşü ile birlikte toplam verim de azalmıştır.



Şekil 4.72. 1/2 katalizör/katı oranında, 180 °C sıcaklıkta selülozun hidrotermal, MMT ve %5, %10 ve %15 Cr-MMT katalizörleri varlığında gerçekleştirilen katalitik ve katalitik olmayan dönüşüm işlemlerinde metal yükleme oranının selülozun toplam dönüşümüne etkisi

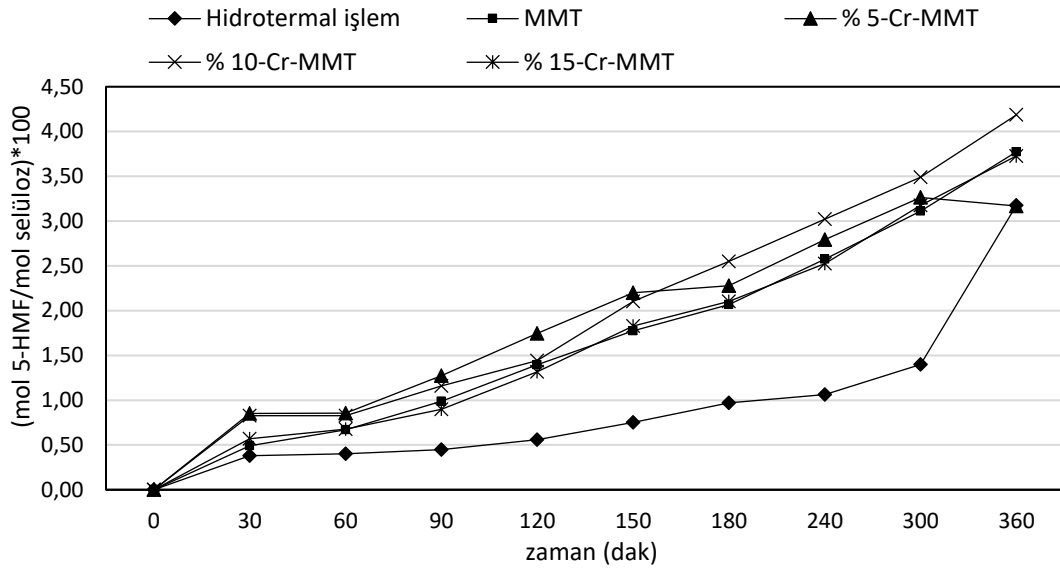
Selülozun katalitik ve katalitik olmayan dönüşüm işlemlerinde metal yükleme oranının glikoz verimine etkisi Şekil 4.73'de verilmiştir. Selüloz ısının etkisiyle indirgenme ürünleri olan glikoza ve oligosakkaritlere dönüşmektedir. Buna göre, glikoz katalitik olmayan hidrotermal işlem ile sürekli artarken, MMT ve belirtilen yüzdelerde krom içeren MMT katalizörleri ile yapılan işlemlerde önce artmış daha sonrasında özellikle başta 5-HMF olmak üzere çeşitli maddelere dönüşmüştür (Weingarten vd., 2012). Hidrotermal işlem ile %3,17 (6 saat), montmorillonit ile %3,10 (2,5. saat), %5-Cr-MMT ile %2,74 (2. saat), %10- Cr-MMT ile %2,99 (2,5. saat), %15- Cr-MMT ile %2,59 (2,5. saat) glikoz verimleri elde edilmiştir.

Yapılan bir literatür çalışmasında, rutenyum %0,5, 1, 2 ve 3 oranlarında polimere yüklenmiştir. %0,5 rutenyum yüklü katalizör ile %61,0 selüloz dönüşümü elde edilirken, oran %1'e çıkarıldığında dönüşüm %91,4'e ulaşmış ve daha sonraki artan yükleme oranlarında selüloz dönüşümü azalmıştır (Matveeva vd.)

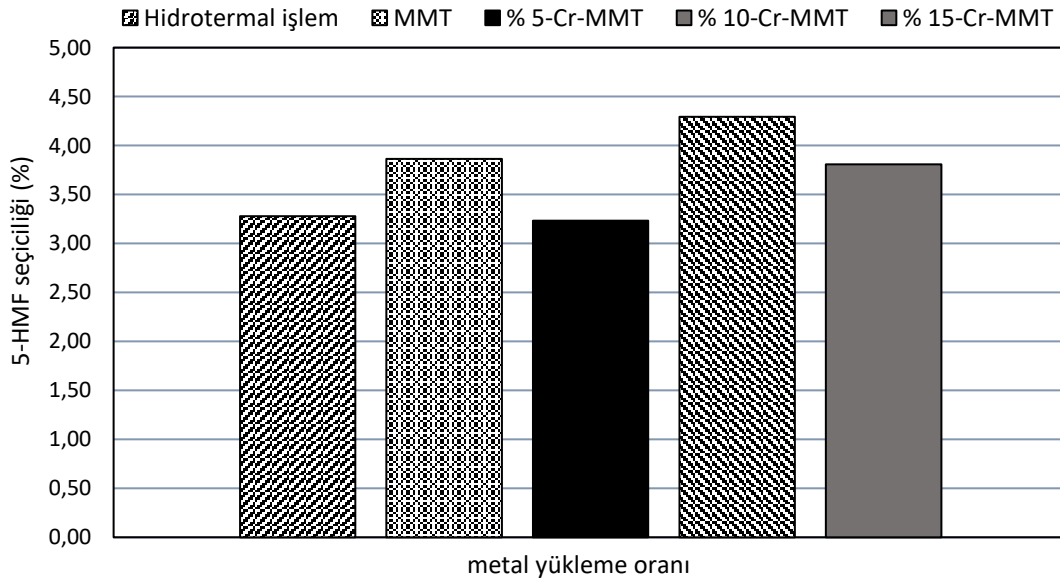


Şekil 4.73. 1/2 katalizör/katı oranında, 180 °C sıcaklıkta selülozun hidrotermal, MMT ve %5, %10 ve %15 Cr-MMT katalizörleri varlığında gerçekleştirilen katalitik ve katalitik olmayan dönüşüm işlemlerinde metal yükleme oranının glikoz verimine etkisi

Selülozun katalitik ve katalitik olmayan dönüşüm işlemlerinde metal yükleme oranının 5-HMF verimine ve seçiciliğine etkisi sırayla Şekil 4.74 ve 4.75'de verilmiştir. Buna göre, 5-HMF hem katalitik hem de katalitik olmayan işlemler sonucunda reaksiyon alıkonma süresi boyunca genel olarak artmıştır. Maksimum verimler hidrotermal işlem ile %3,18, montmorillonit ile %3,77, %5- Cr-MMT ile %3,26, %10- Cr-MMT ile %4,19, %15- Cr-MMT ile %3,73 olarak elde edilmiştir. En yüksek seçicilik ise %10- Cr-MMT ile elde edilmiştir.



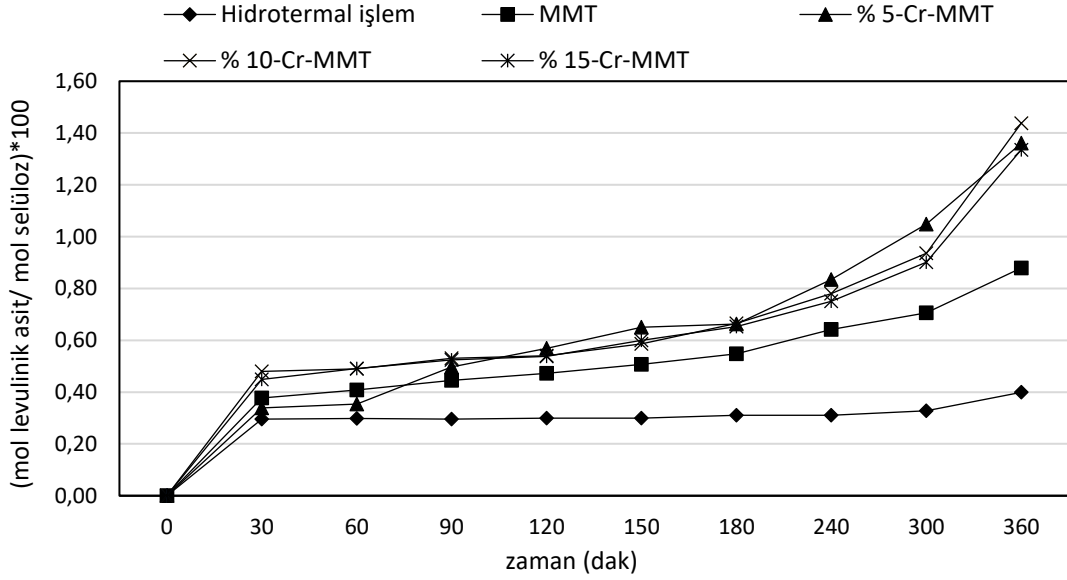
Şekil 4.74. 1/2 katalizör/katı oranında, 180 °C sıcaklıkta selülozun hidrotermal, MMT ve %5, %10 ve %15 Cr-MMT katalizörleri varlığında gerçekleştirilen katalitik ve katalitik olmayan dönüşüm işlemlerinde metal yükleme oranının 5-HMF verimine etkisi



Şekil 4.75. 1/2 katalizör/katı oranında, 180 °C sıcaklıkta 6. saatte selülozun hidrotermal, MMT ve %5, %10 ve %15 Cr-MMT katalizörleri varlığında gerçekleştirilen katalitik ve katalitik olmayan dönüşüm işlemlerinde metal yükleme oranının 5-HMF seçiciliğine etkisi

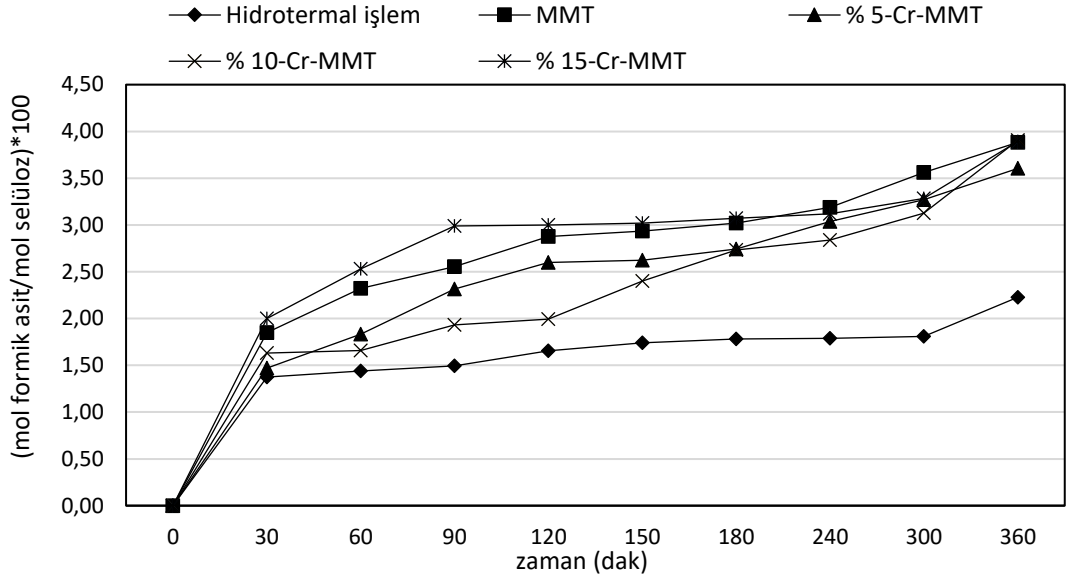
Selülozun katalitik ve katalitik olmayan dönüşüm işlemlerinde metal yükleme oranının levulinik asit verimine etkisi Şekil 4.76'da verilmiştir. Buna göre, levulinik asit hem katalitik hem de katalitik olmayan işlemler sonucunda reaksiyon alıkonma süresi boyunca artmıştır. Maksimum verimler hidrotermal işlem ile %0,40, montmorillonit ile

%0,88, %5- Cr-MMT ile %1,36, %10- Cr-MMT ile %1,44, %15- Cr-MMT ile %1,34 olarak elde edilmiştir. 5-HMF reaksiyonun ilerleyen zamanlarında levulinik asit ve formik aside dönüşmektedir (Weingarten vd., 2012). Reaksiyon sırasında 5-HMF verimleri de düşük seyrettiği için levulinik asit verimleri de düşük sonuçlanmıştır.



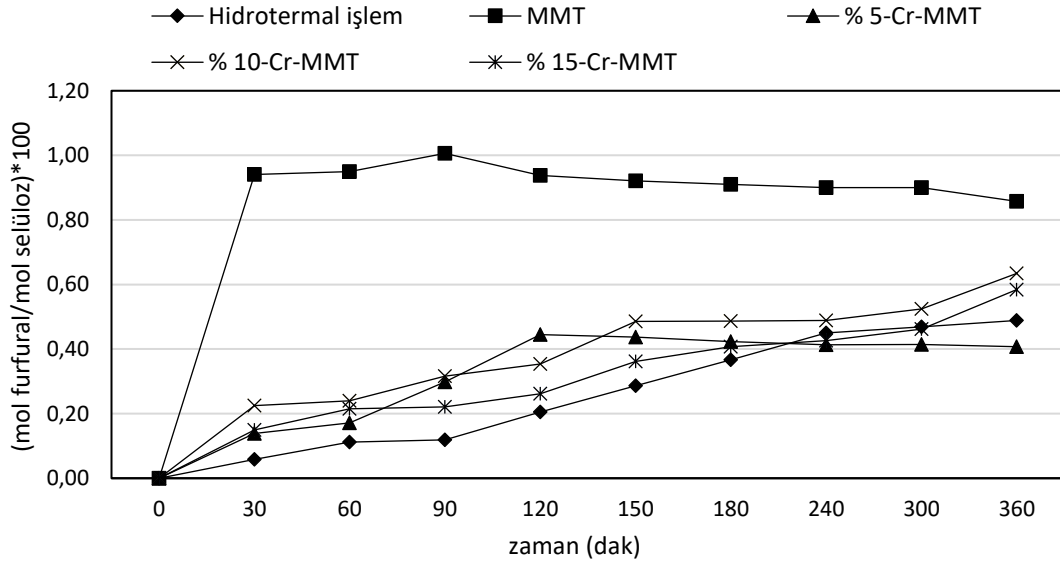
Şekil 4.76. 1/2 katalizör/katı oranında, 180 °C sıcaklıkta 2 selülozun hidrotermal, MMT ve %5, %10 ve %15 Cr-MMT katalizörleri varlığında gerçekleştirilen katalitik ve katalitik olmayan dönüşüm işlemlerinde metal yükleme oranının levulinik asit verimine etkisi

Selülozun katalitik ve katalitik olmayan dönüşüm işlemlerinde metal yükleme oranının formik asit verimine etkisi Şekil 4.77’de verilmiştir. Buna göre, formik asit hem katalitik hem de katalitik olmayan işlemler sonucunda reaksiyon alıkonma süresi boyunca artmıştır. Maksimum verimler hidrotermal işlem ile %2,23, montmorillonit ile %3,88, %5- Cr-MMT ile %3,60, %10- Cr-MMT ile %3,91, %15- Cr-MMT ile %3,89 olarak elde edilmiştir. 5-HMF reaksiyonun ilerleyen zamanlarında levulinik asit ve formik aside dönüşmektedir (Weingarten vd., 2012). Reaksiyon sırasında 5-HMF verimleri de düşük seyrettiği için formik asit verimleri de düşük sonuçlanmıştır.



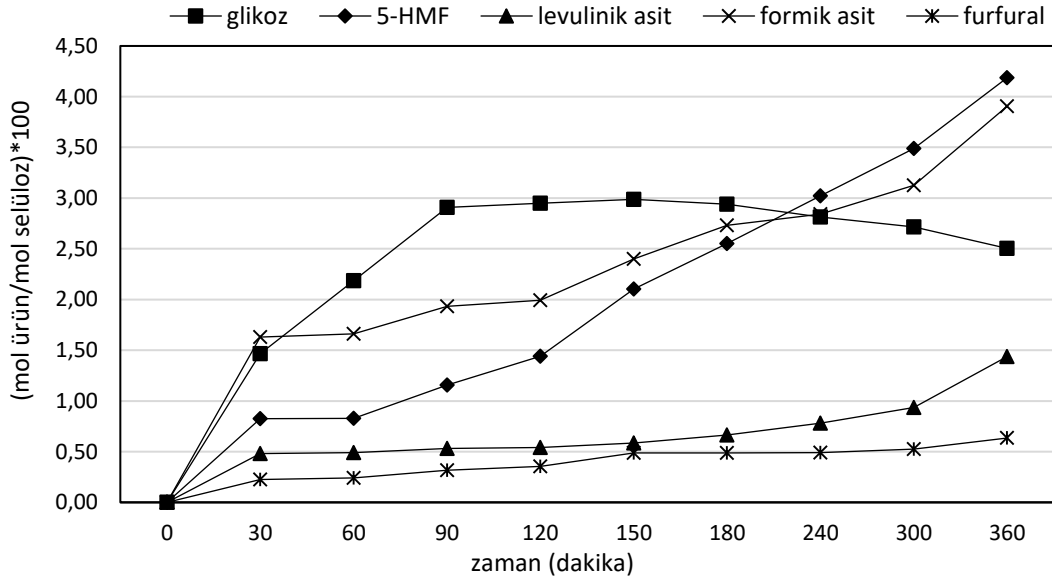
Şekil 4.77. 1/2 katalizör/katı oranında, 180 °C sıcaklıkta selülozun hidrotermal, MMT ve %5, %10 ve %15 Cr-MMT katalizörleri varlığında gerçekleştirilen katalitik ve katalitik olmayan dönüşüm işlemlerinde metal yükleme oranının formik asit verimine etkisi

Selülozun katalitik ve katalitik olmayan dönüşüm işlemlerinde metal yükleme oranının furfural verimine etkisi Şekil 4.78’de verilmiştir. Selüloz özellikle 5- HMF’ye dönüşmekte, 5-HMF ise yan reaksiyon olarak furfurala dönüşmektedir. Bundan dolayı furfural verimleri çok düşük seyretmektedir. Ayrıca ilerleyen saatlerde furfural da furfural alkol ve formik asite dönüşmektedir (Weingarten vd., 2012). Dolayısıyla furfuralın önce artması ve ardından azalması bu dönüşümler ile açıklanabilir. Furfural için maksimum verimler hidrotermal işlem ile %0,49 (6. saat), montmorillonit ile %1,01 (1.5, saat), %5-Cr-MMT ile %0,44 (2. saat), % 10- Cr-MMT ile %0,63 (6. saat), % 15- Cr-MMT ile %0,58 (6. saat) şeklinde elde edilmiştir.



Şekil 4.78. 1/2 katalizör/katı oranında, 180 °C sıcaklıkta selülozun hidrotermal, MMT ve %5, %10 ve %15 Cr-MMT katalizörleri varlığında gerçekleştirilen katalitik ve katalitik olmayan dönüşüm işlemlerinde metal yükleme oranının furfural verimine etkisi

%10 krom metali yüklenmiş %10-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işleminde yüzde dönüşümler Şekil 4.79’da verilmiştir. Selüloz zamanın artışıyla birlikte glikoza, glikoz da başta 5-HMF olmak üzere belirtilen değerli kimyasallara dönüşmüştür (Weingarten vd., 2012). %10-Cr-MMT katalizörü ile 6 saat sonunda en yüksek 5-HMF verimi olan %4,19 ve en yüksek toplam selüloz dönüşümü olan %36,81 değerleri elde edilmiştir. Ayrıca bu katalizör ile 6 saat sonunda levulinik ve formik asit değerleri de daha yüksek elde edilmiştir. Bu sebeplerden dolayı bundan sonraki çalışmalarda kullanılmak üzere %10-Cr-MMT katalizörü seçilmiştir.



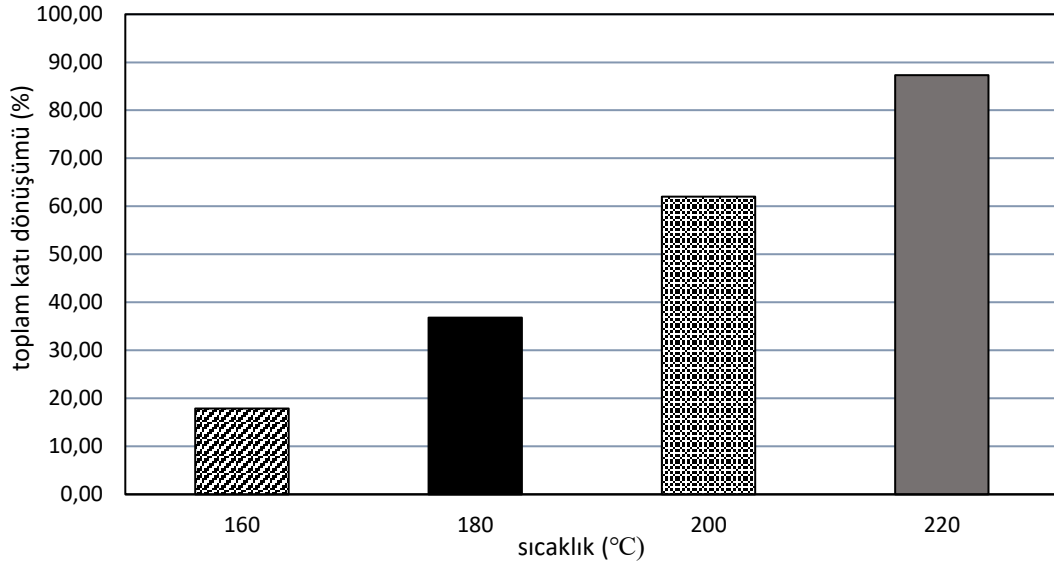
Şekil 4.79. 1/2 katalizör/katı oranında, 180 °C sıcaklıkta selülozun %10Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işleminde elde edilen ürün verimleri

4.7.2. Sıcaklığın selüloz dönüşümüne etkisinin incelenmesi

%10 Cr-MMT katalizörünün çalışmanın devamında kullanılması için seçilmesinin ardından, sıcaklığın selüloz dönüşümüne etkisi incelenmiştir. Katı formda bulunan selülozun katı asit katalizör ile katalizlenen hidroliz reaksiyonları için genellikle daha yüksek sıcaklıklar gerekmektedir (Jiang vd., 2016). Bu amaçla, işlemlerde 220 °C sıcaklığa kadar çıkılmış ve işlemler 160, 180, 200 ve 220 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir.

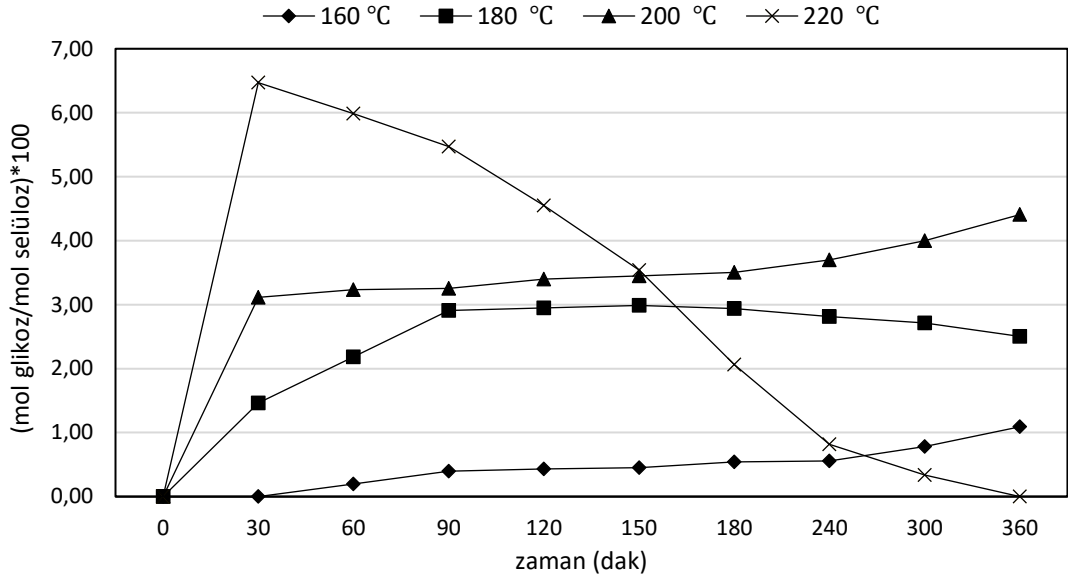
%10-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde sıcaklığın selülozun toplam dönüşümüne etkisi Şekil 4.80'de verilmiştir. Buna göre, sıcaklığın artmasıyla birlikte selülozun toplam dönüşümünün de arttığı gözlemlenmiştir. 6 saat sonunda 160 °C'de %17,85, 180 °C'de %36,81, 200 °C'de %62,02 ve 220 °C'de ise %87,32 dönüşüm elde edilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere selüloz daha yüksek sıcaklıklarda dönüşme eğilimine sahiptir.

Bir literatür çalışmasında, %10 oranında H₃PO₄ montmorillonit kili ile selüloz dönüşümünün sıcaklık ile sürekli artış gösterdiği, en yüksek dönüşümün 200 °C'de %71,9 olarak elde edildiği tespit edilmiştir (Tong vd., 2013).



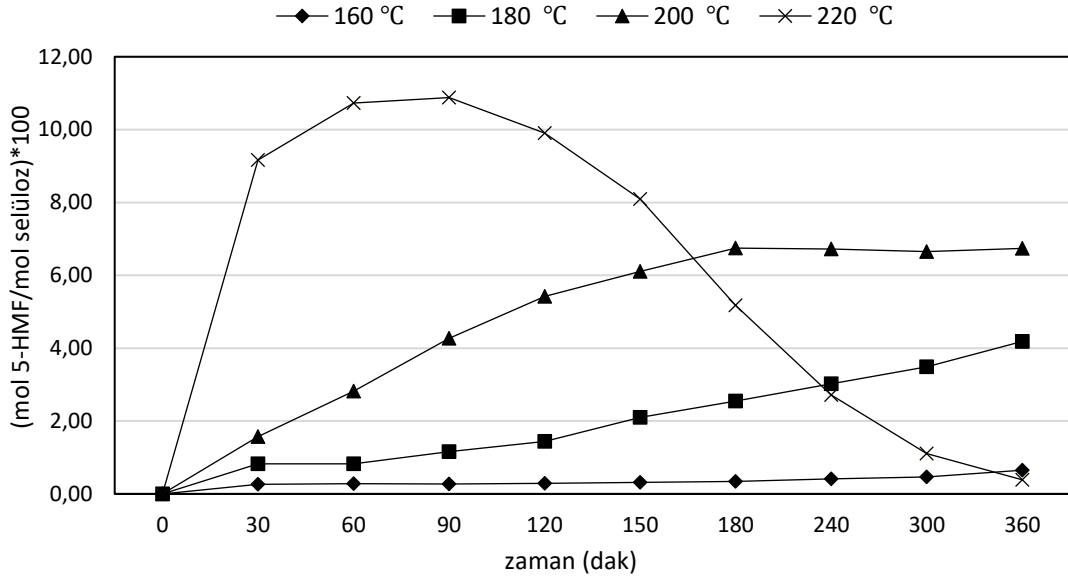
Şekil 4.80. *1/2 katalizör/katı oranında, %10-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde sıcaklığın selülozun toplam dönüşümüne etkisi*

%10-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde sıcaklığın glikoz verimine etkisi Şekil 4.81’de verilmiştir. Buna göre, sıcaklığın artışıyla birlikte genel olarak daha kısa zamanlarda daha yüksek glikoz veriminin elde edildiği gözlemlenmiştir. 160 °C’de %1,09 (6. saat), 180 °C’de %2,99 (2,5. saat), 200 °C’de %4,41 (6. saat) ve 220 °C’de ise %6,47 (1. saat) maksimum verimler elde edilmiştir. 220 °C’de reaksiyonun başlangıcından itibaren glikozun başka maddelere dönüşümü söz konusu olmuştur.

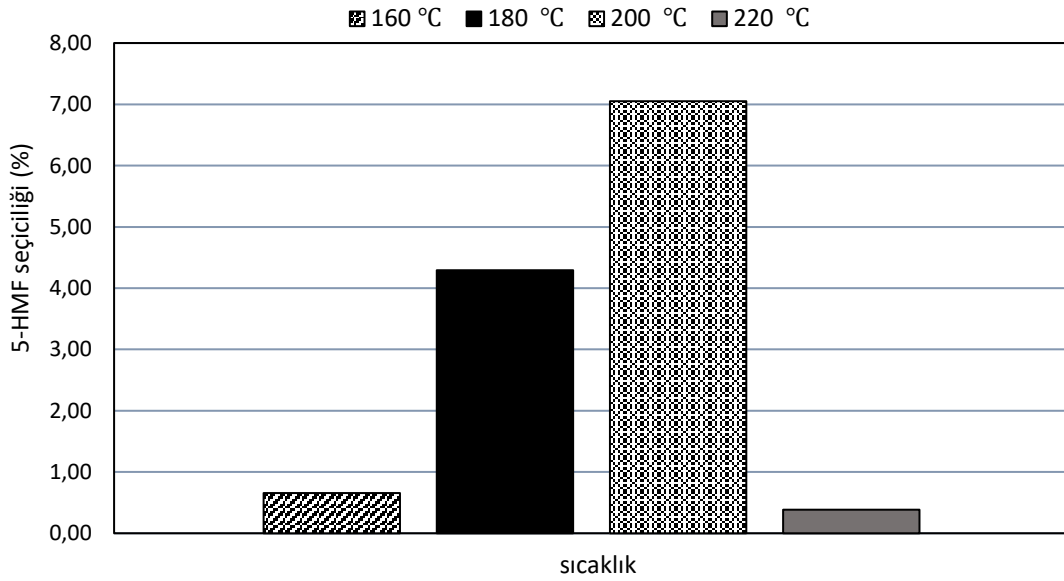


Şekil 4.81. 1/2 katalizör/katı oranında selülozun %10Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde sıcaklığın glikoz verimine etkisi

%10-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde sıcaklığın 5-HMF verimine ve seçiciliğine etkisi Şekil 4.82 ve 4.83’de verilmiştir. 220 °C’ye kadar olan sıcaklıklarda 5-HMF 6 saat boyunca sürekli olarak artarken, 220 °C’de reaksiyonun erken saatlerinde diğer maddelere dönüşüm gerçekleşmektedir. Elde edilen maksimum verimler artan sıcaklık sırası ile 6 saat sonunda %0,65, %4,19, %6,74 ve 1,5 saat sonunda %10,88 olarak belirlenmiştir. Seçicilik ise en yüksek 200 °C’de elde edilmiştir.

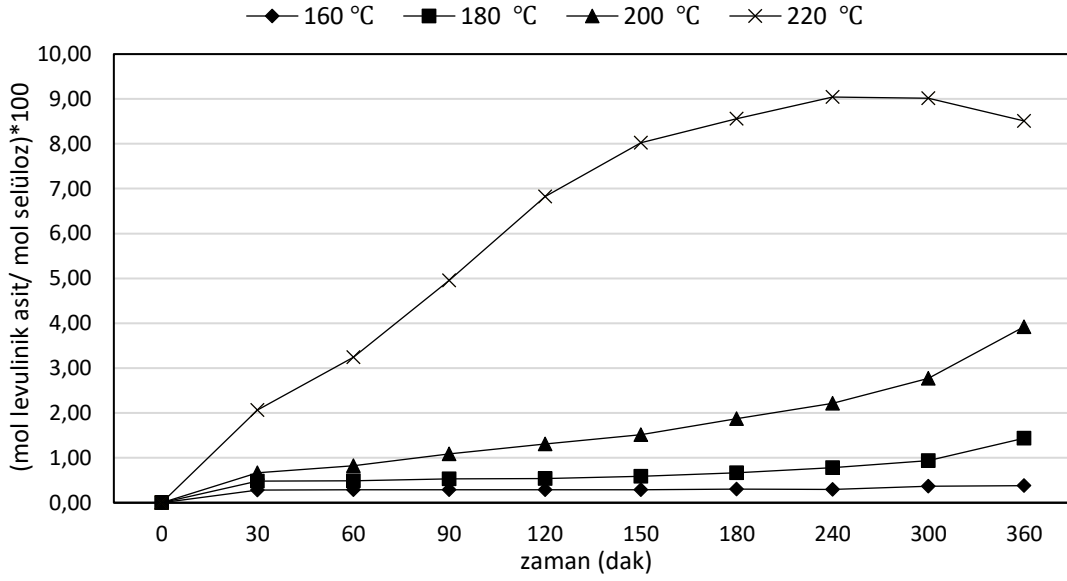


Şekil 4.82. 1/2 katalizör/katı oranında selülozun %10Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde sıcaklığın 5-HMF verimine etkisi



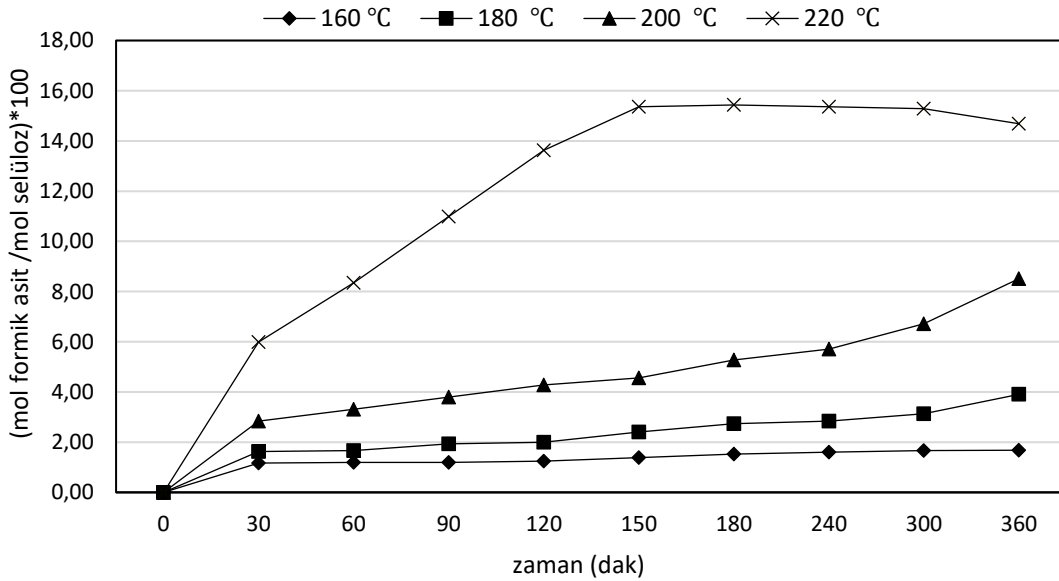
Şekil 4.83. 1/2 katalizör/katı oranında selülozun 6. saatte %10Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde sıcaklığın 5-HMF seçiciliğine etkisi

%10-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde sıcaklığın levulinik asit verimine etkisi Şekil 4.84'de verilmiştir. 220 °C'ye kadar olan sıcaklıklarda levulinik asit 6 saat boyunca sürekli olarak artarken, 220 °C'de reaksiyonun daha erken saatlerinde diğer maddelere dönüşüm gerçekleşmektedir. Elde edilen maksimum verimler artan sıcaklık sırası ile 6 saat sonunda %0,38, %1,44, %3,92 ve 4 saat sonunda %9,04 olarak belirlenmiştir.

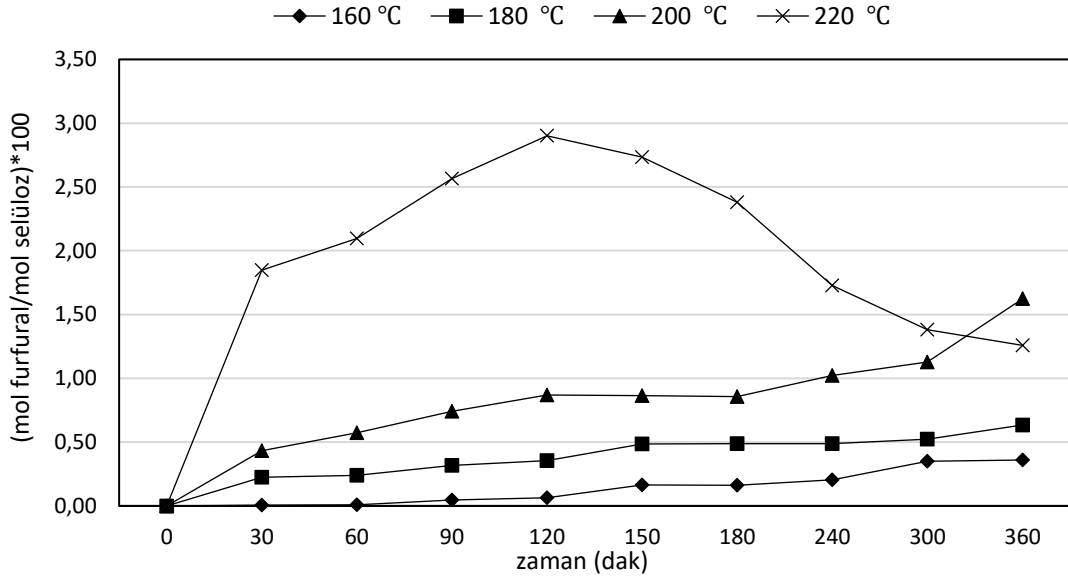


Şekil 4.84. 1/2 katalizör/katı oranında selülozun %10-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde sıcaklığın levulinik asit verimine etkisi

%10-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde sıcaklığın formik asit verimine etkisi Şekil 4.85’de verilmiştir. 220 °C’ye kadar olan sıcaklıklarda formik asit 6 saat boyunca sürekli olarak artarken, 220 °C’de reaksiyonun daha erken saatlerinde diğer maddelere dönüşüm gerçekleşmektedir. Elde edilen maksimum verimler artan sıcaklık sırası ile 6 saat sonunda %1,68, %3,91, %8,51 ve 3 saat sonunda %15,43 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.85. 1/2 katalizör/katı oranında selülozun %10Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde sıcaklığın formik asit verimine etkisi

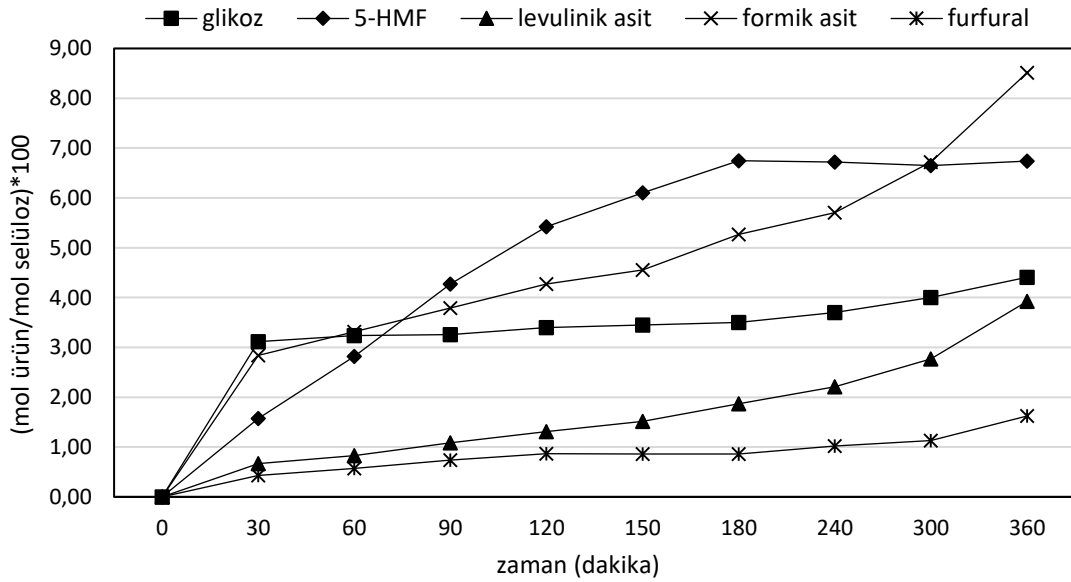


Şekil 4.86. 1/2 katalizör/katı oranında selülozun %10Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde sıcaklığın furfural verimine etkisi

%10-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde sıcaklığın furfural verimine etkisi Şekil 4.86’da verilmiştir. 220 °C’ye kadar olan sıcaklıklarda furfural 6 saat boyunca sürekli olarak artarken, 220 °C’de reaksiyonun daha erken saatlerinde diğer maddelere dönüşüm gerçekleşmektedir. Elde edilen maksimum verimler artan sıcaklık sırası ile 6 saat sonunda %0,36, %0,63, %1,62 ve 2 saat sonunda %2,90 olarak belirlenmiştir.

Literatürde, zirkonyum fosfat (ZrP) katı asit katalizörü ile glikoz, 5-HMF, levulinik asit ve çözünebilir huminlerin 5 saate kadar 190, 220, 250, 270 °C sıcaklıklarda davranışları izlenmiştir. Buna göre, glikoz ve 5-HMF benzer davranışlar sergilemiş, optimum verimler 250 °C’de daha kısa alikonma zamanlarında elde edilmiştir. 270 °C’de ise huminlerin oluşumuna bağlı olarak keskin düşüşleri söz konusu olmuştur. En yüksek glikoz ve 5-HMF 250 °C’de 0. dakikada sırasıyla %9 ve %20 olarak elde edilmiştir. Levulinik asit veriminin sistematik olarak zamanla ve sıcaklıkla (220 °C’ye kadar) artmıştır ve en yüksek levulinik asit verimi %14 olarak 220 °C’de 100 dakikayı aşkın bir sürede elde edilmiştir. Genel olarak hedef ürünler olan glikoz, 5-HMF, levulinik ve formik asit yapılan çalışmada çok yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça düşüş göstermiştir. Bu ürünlerin yanında früktoz, sellobiyoz, levoglukosan ve furfural da gözlenmiştir. Furfuralın 5-HMF’den formaldehit yapısının ayrılmasıyla oluştuğu belirtilmiş, bu çalışmada furfural verimleri %5’ten az elde edilmiştir (Weingarten vd., 2012)

200 °C sıcaklıkta belirtilen koşullarda selülozun katalitik dönüşüm işleminde yüzde dönüşümler Şekil 4.87’de verilmiştir. Toplam selüloz dönüşümü 200 °C sıcaklıkta 62,02, 220 °C sıcaklıkta ise %87,32 olarak tespit edilmiştir. Selülozun sıcaklık artışıyla birlikte değerli kimyasallara dönüşümünün arttığı net bir şekilde gözlenmiştir. Ancak 220 °C’de 5-HMF verimi (elde edilen en yüksek değer) 1,5 saatten sonra hızla düşüşe geçmiş ve başka maddelere dönüşmüştür. Reaksiyonun erken saatlerinde meydana gelen bu düşüş, çalışmanın devamı olan Selüloz miktarının incelenmesi amacıyla yapılan deneylerde bu oranın etkinliğinin gözlemlenmesi esnasında dezavantajlara sebep olacağından dolayı bundan sonraki çalışmalarda kullanılmak üzere 200 °C sıcaklık seçilmiştir.



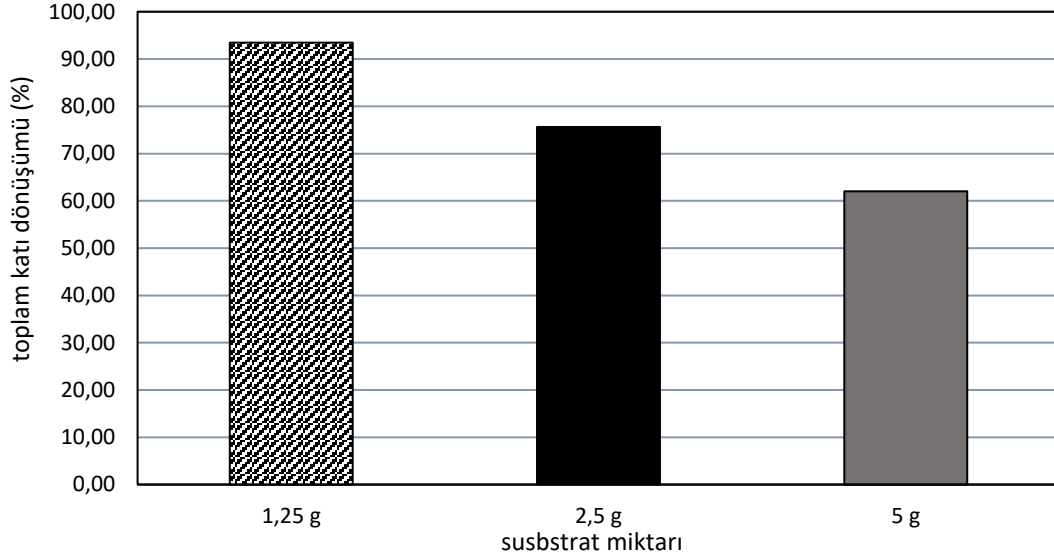
Şekil 4.87. 1/2 katalizör/katı oranında, %10Cr-MMT katalizörü 200 °C sıcaklıktaki selülozun katalitik dönüşüm işleminde elde edilen yüzde ürün verimleri

4.7.3. Başlangıç selüloz miktarı değişiminin selüloz dönüşümüne etkisi

200 °C sıcaklığın çalışmanın devamında kullanılması için seçilmesinin ardından, selüloz miktarı değişiminin selüloz dönüşümüne etkisi incelenmiştir. Bu amaçla 1,25, 2,5 ve 5 g selüloza katalitik işlem uygulanmıştır. Diğer koşulların sabit kalması için katı/sıvı oranı (a/h) her bir Selüloz miktarı için sırasıyla 1/200, 1/100, 1/50 ve katalizör/katı oranı için ise 1/2, 1/1, 2/1 (a/a) olarak ayarlanmıştır.

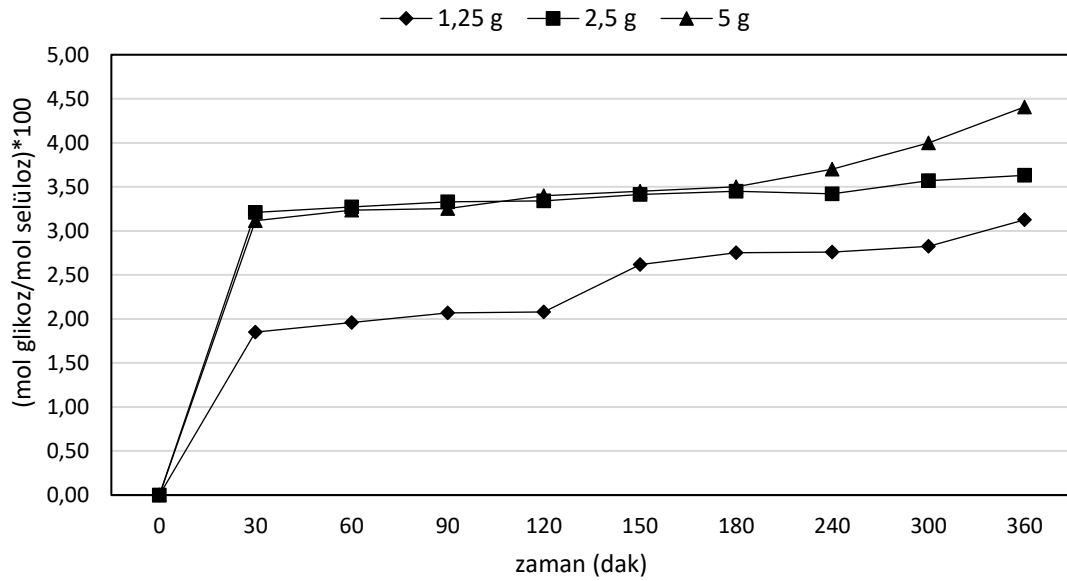
Belirtilen koşullarda selüloz miktarı değişiminin toplam selüloz dönüşümüne etkisi Şekil 4.88’de verilmektedir. Miktar arttıkça selülozun dönüşümü azalmaktadır. 6

saat sonunda elde edilen toplam dönüşümler artan selüloz miktarları için sırası ile %93,47, %75,62, %62,02 olarak tespit edilmiştir.



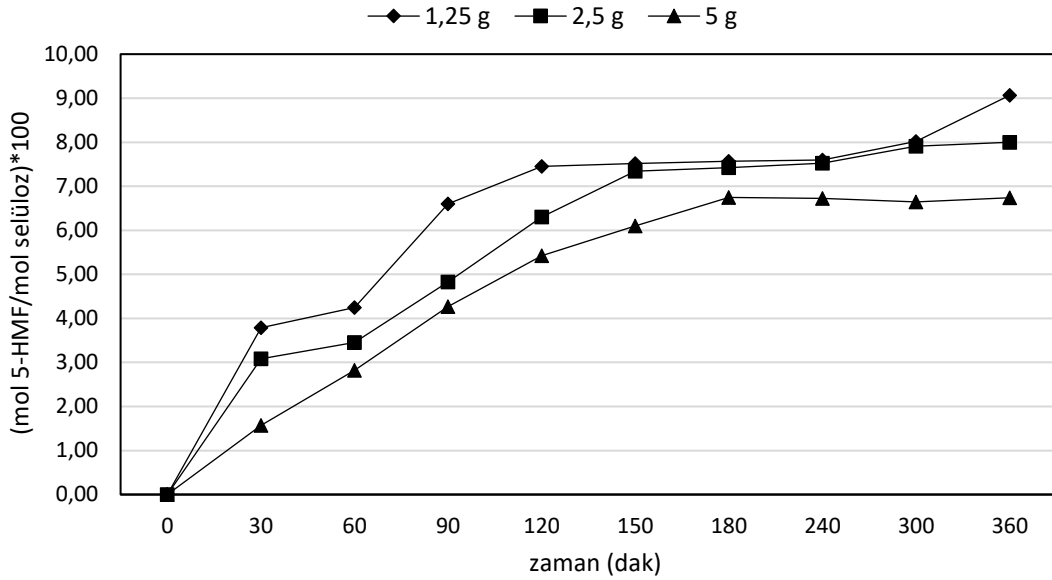
Şekil 4.88. Selüloz miktarı değişiminin 200 °C sıcaklıkta selülozun %10-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde toplam selüloz dönüşümüne etkisi

Selüloz miktarı değişiminin glikoz verimine etkisi Şekil 4.89’da verilmektedir. 6 saat sonundaki glikoz verimleri baz alındığında, selüloz miktarı arttıkça glikoz veriminin de arttığı görülmektedir. Artan selüloz miktarları için sırasıyla maksimum değerler olan %3,13, %3,63, %4,41 değerleri elde edilmiştir.

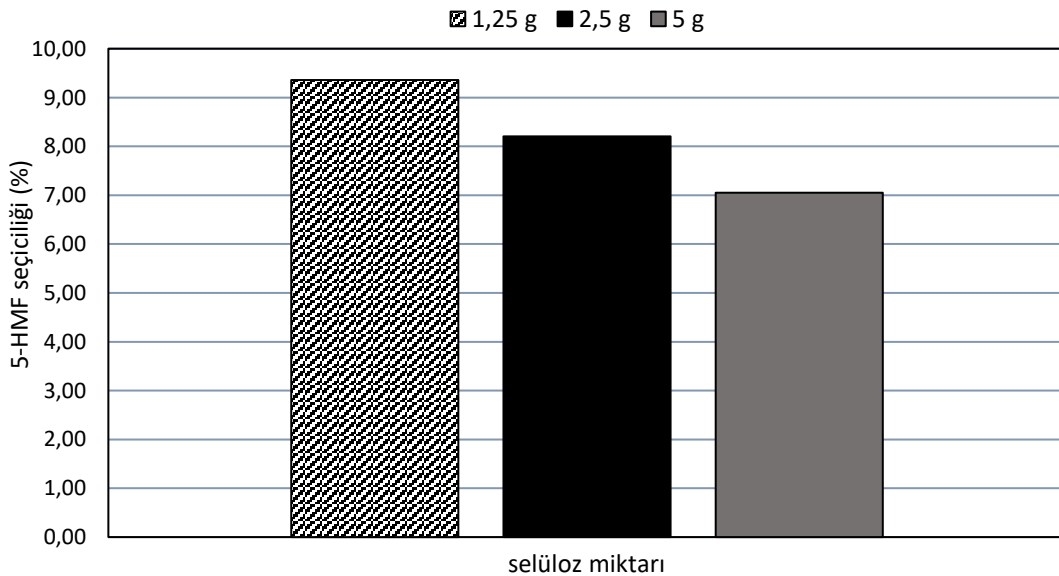


Şekil 4.89. Selüloz miktarı değişiminin 200 °C sıcaklıkta selülozun %10-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde glikoz verimine etkisi

Selüloz miktarı değişiminin 5-HMF verimine ve seçiciliğine etkisi sırayla Şekil 4.90 ve 4.91’de verilmektedir. 6 saat sonundaki 5-HMF verimleri temel alındığında, selüloz miktarı arttıkça 5-HMF veriminin azaldığı görülmektedir. 1,25, 2,5, 5 g selüloz için sırasıyla maksimum değerler olan %9,07, %8,00, %6,74 değerleri elde edilmiştir. En yüksek seçicilik 1,25 g kullanımında elde edilmiştir.

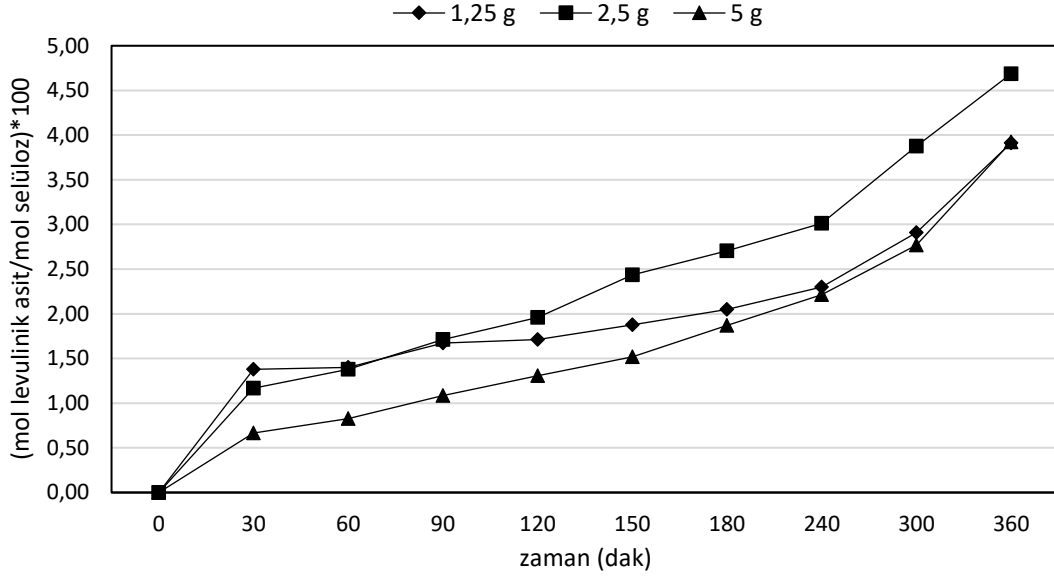


Şekil 4.90. Selüloz miktarı değişiminin 200 °C sıcaklıkta selülozun %10-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde 5-HMF verimine etkisi



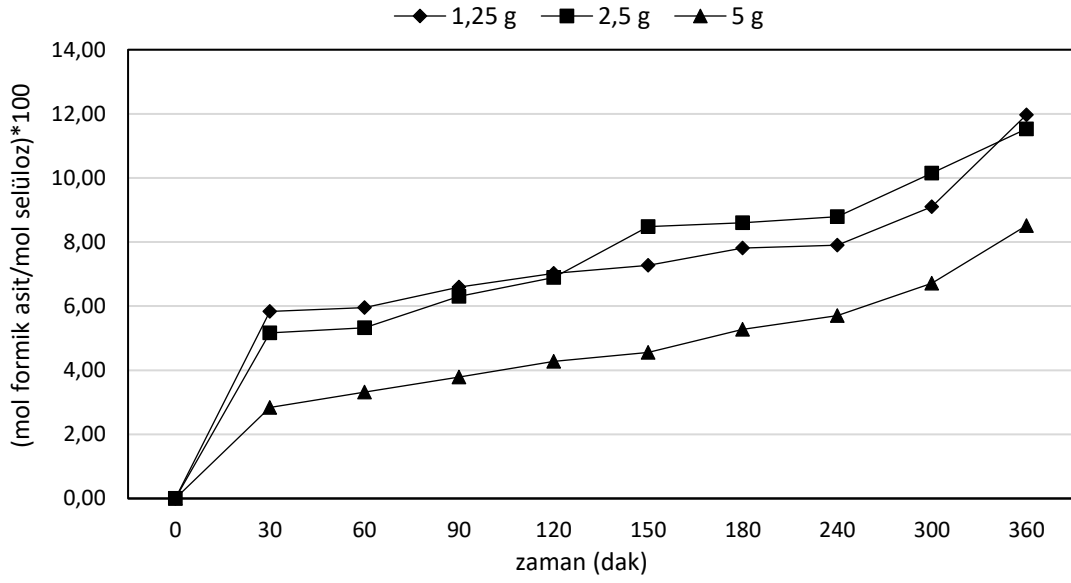
Şekil 4.91. Selüloz miktarı değişiminin 200 °C sıcaklıkta selülozun 6. saatte %10-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde 5-HMF seçiciliğine etkisi

Selüloz miktarı değişiminin levulinik asit verimine etkisi Şekil 4.92’de verilmektedir. 6 saat sonundaki levulinik asit verimleri artan selüloz miktarı sırasıyla maksimum değerler olan %3,91, %4,69, %3,92 olarak elde edilmiştir.



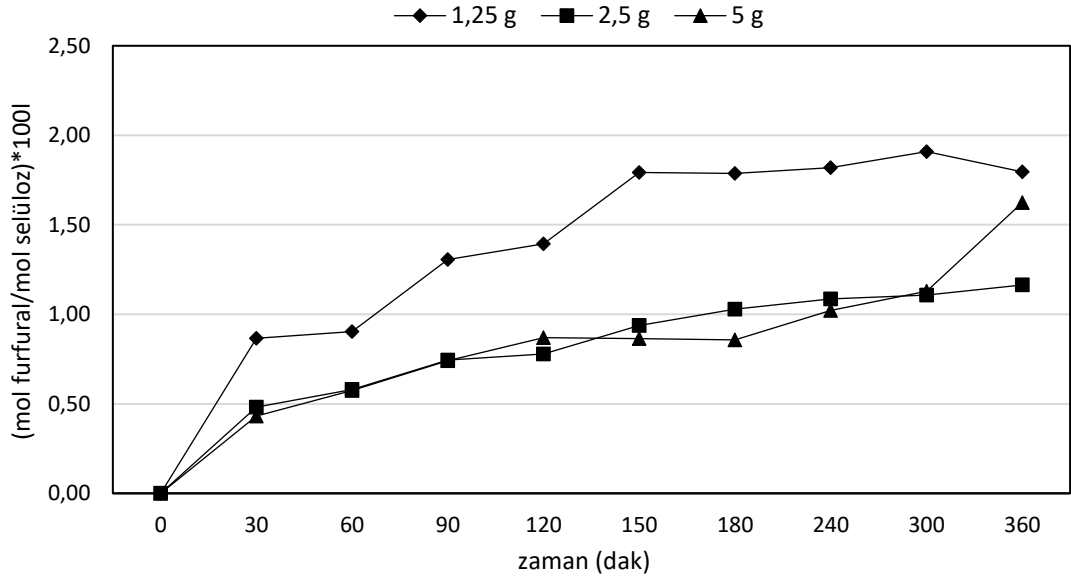
Şekil 4.92. Selüloz miktarı değişiminin 200 °C sıcaklıkta selülozun montmorillonit destekli %10-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde levulinik asit verimine etkisi

Selüloz miktarı değişiminin formik asit verimine etkisi Şekil 4.93’de verilmektedir. 6 saat sonundaki formik asit verimleri baz alındığında, selüloz miktarı arttıkça formik asit veriminin azaldığı görülmektedir. 1,25, 2,5 ve 5 g selüloz miktarı kullanımı için sırasıyla maksimum değerler olan %11,97, %11,53, %8,51 değerleri elde edilmiştir.



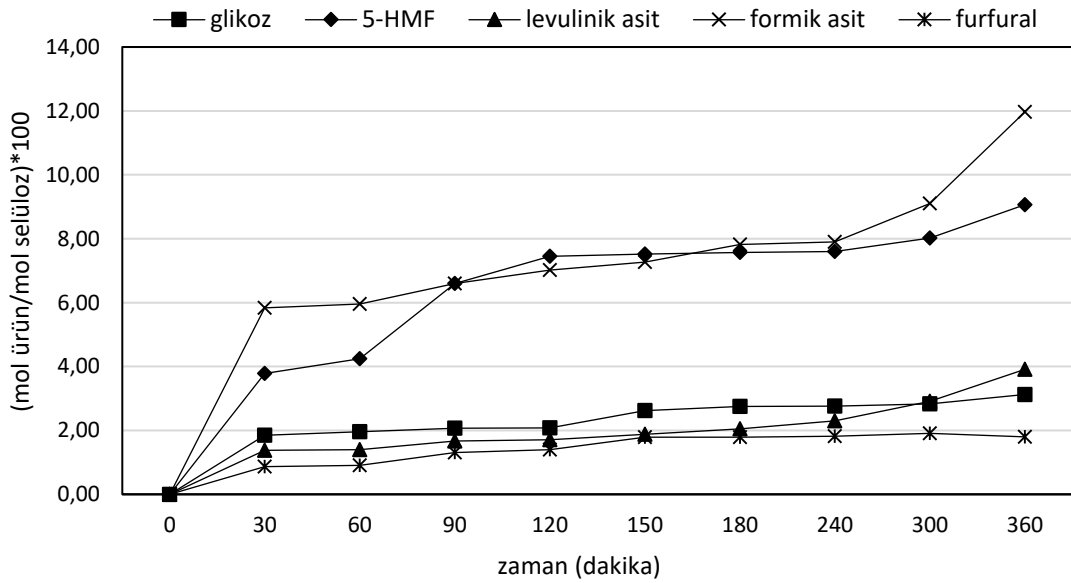
Şekil 4.93. Selüloz miktarı değişiminin 200 °C sıcaklıkta selülozun %10-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde Selüloz miktarı değişiminin formik asit verimine etkisi

Selüloz miktarı değişiminin furfural verimine etkisi Şekil 4.94’de verilmektedir. 6 saat sonundaki furfural verimleri 1,25, 2,5 ve 5 g selüloz miktarı kullanımı için sırasıyla maksimum değerler olan %1,91, %1,16, %1,62 olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.94. Selüloz miktarı değişiminin 200 °C sıcaklıkta selülozun %10-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde furfural verimine etkisi

Belirtilen koşullarda selülozun katalitik dönüşüm işlemlerinde 1,25 g selüloz kullanımında elde edilen yüzde dönüşümler Şekil 4.95’de verilmiştir. Selüloz zamanın artışıyla birlikte glikoza, glikoz da başta 5-HMF’ye dönüşmüştür (Weingarten vd., 2012). 5-HMF ise zamanla artmış ve aynı zamanda rehidrasyon ile özellikle levulinik ve formik asite dönüşmüştür (Yu vd., 2016). 1,25 g selüloz ile en yüksek değerler olan %93,47 selüloz dönüşümü ve %9,07 5-HMF verimi elde edilmiştir. Selüloz oranının azaltılması selüloz hidrolizini olumlu yönde etkilemiştir.



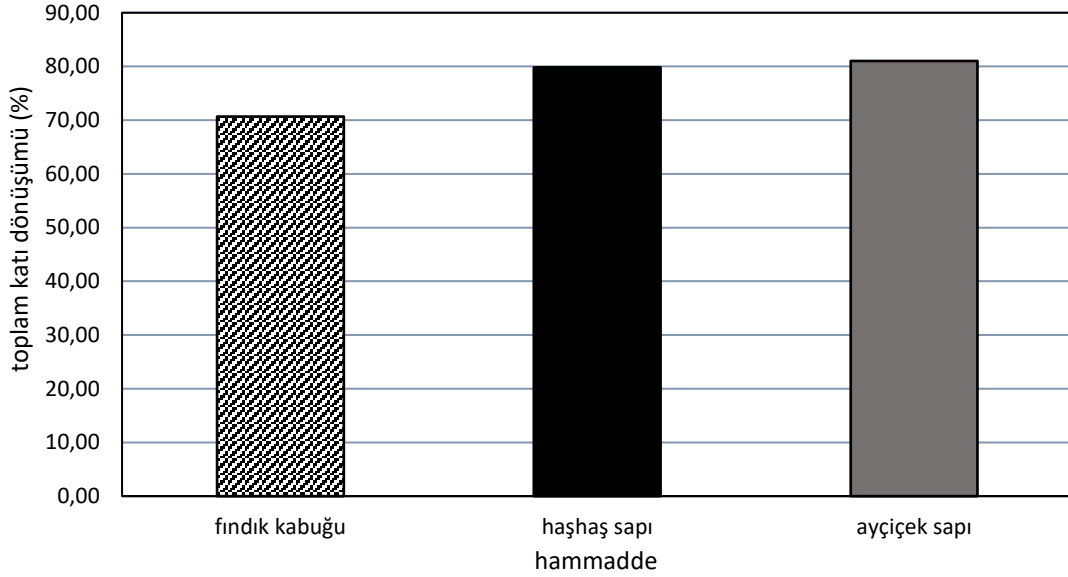
Şekil 4.95. 200 °C sıcaklıkta selülozun %10Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde 1,25 g Selüloz kullanımı durumunda elde edilen yüzde ürün verimleri

4.8. Biyokütle Uygulanan Katalitik Dönüşüm İşlemleri

Bu kısımda fındık kabuğu, haşhaş sapı ve ayçiçek sapına uygulanan katalitik dönüşüm işlemleri anlatılmıştır. Selüloz sonuçlarından elde edilen optimum koşullar olan 1/100 katı/sıvı ve 1,0 /1,0 katı/katalizör oranında, %10-Cr-MMT katalizörü varlığında 200 rpm karıştırma hızında ve 6 saat alıkonma süresi koşullarında 200 °C sıcaklıkta belirtilen biyokütlelere katalitik dönüşüm işlemleri uygulanmıştır. Burada selülozun biyokütlenin önemli bir bileşeni olduğu göz önünde bulundurulmuştur. Elde edilen toplam dönüşümler ve değerli kimyasal verimleri paylaşılmıştır.

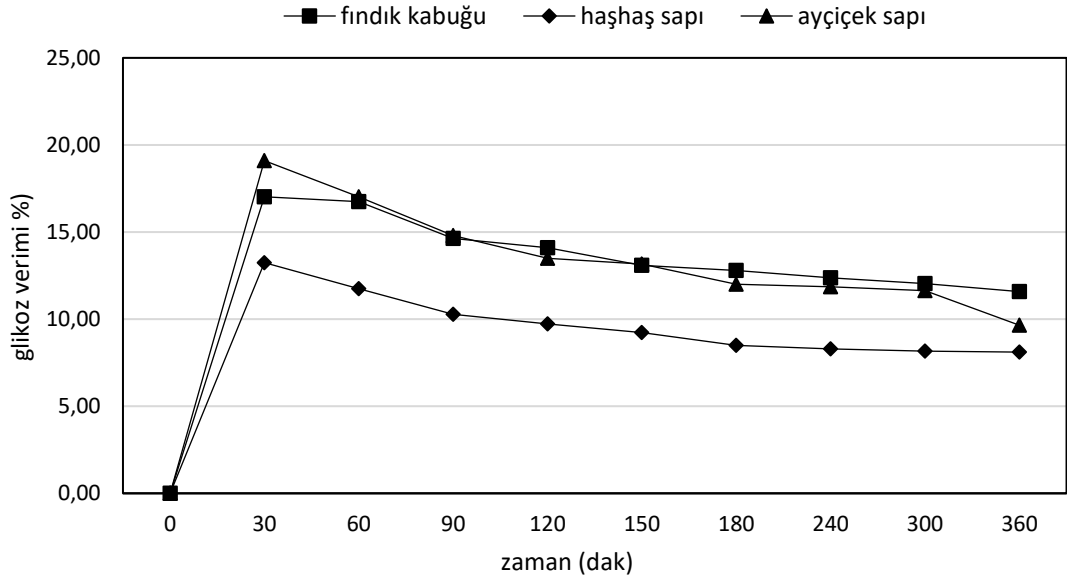
Belirtilen koşullarda fındık kabuğu, haşhaş sapı ve ayçiçek sapı ile yapılan katalitik dönüşüm işlemlerinde farklı hammadde kullanımı durumunda elde edilen toplam katı dönüşümleri Şekil 4.96’da verilmiştir. İçerdikleri bağlar ve yapı farklılıkları

sebebiyle selülozun aksine, hemiselülozun yapısında var olan polimerler daha kolay hidrolize olmaktadır (Kumar vd., 2009). Kullanılan ayçiçek saplarının hemiselüloz oranı (%32,44), haşhaş sapları (%20,45) ve fındık kabuklarına (%13,30) oranla daha yüksektir. Bu verilere göre, en yüksek dönüşüm yüksek oranda hemiselüloz içeren ayçiçek sapları ile %81,01 değerinde elde edilirken, haşhaş sapları ile %79,81 ve fındık kabukları ile %70,67 toplam dönüşüm elde edilmiştir.



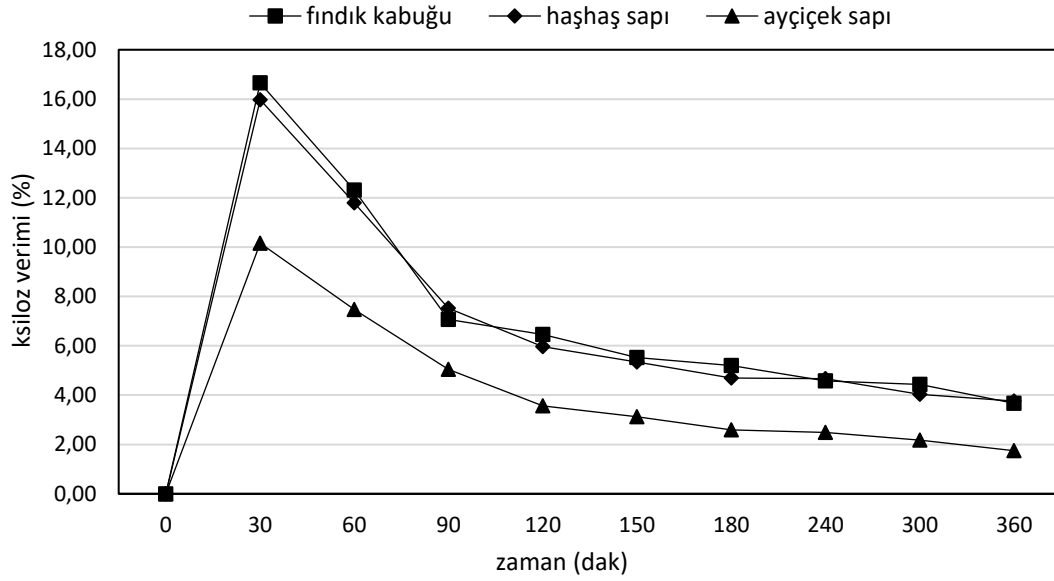
Şekil 4.96. 1,0 /1,0 katı/katalizör oranında, %10Cr-MMT katalizörü varlığında, 200 °C sıcaklıkta gerçekleşen katalitik dönüşüm işlemlerinde farklı hammadde kullanımı durumunda elde edilen toplam katı dönüşümleri

Belirtilen koşullarda fındık kabuğu, haşhaş sapı ve ayçiçek sapı ile yapılan katalitik dönüşüm işlemlerinde farklı hammadde kullanımı durumunda elde edilen glikoz verimleri Şekil 4.97’de verilmiştir. Hammaddelerde var olan selüloz, reaksiyon süresince glikoza, glikoz da özellikle 5-HMF’ye dönüşüm göstermektedir (Hara vd., 2015). Dolayısıyla, kullanılan her üç hammadde için de glikoz reaksiyon süresince düşüş göstermiştir.



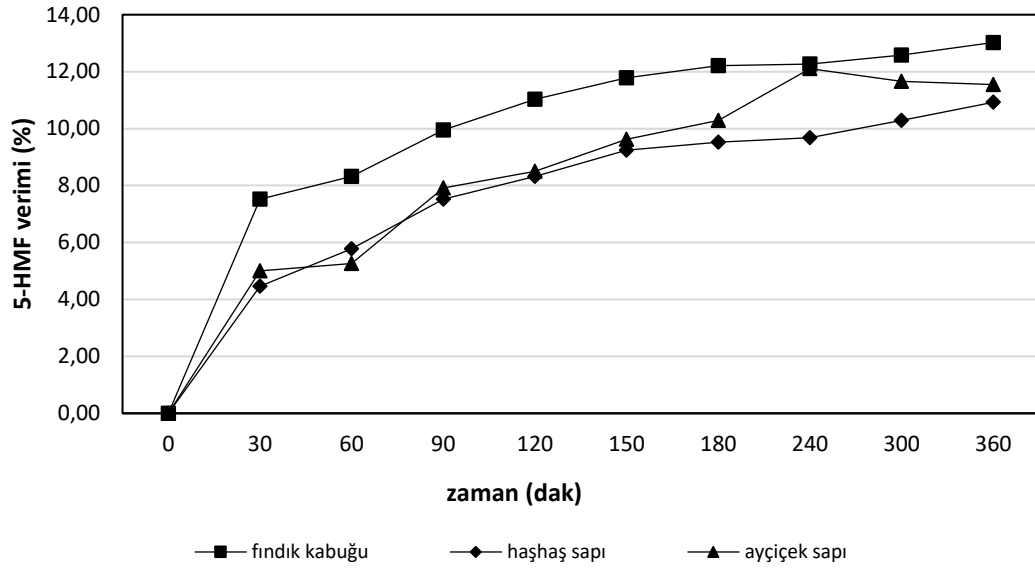
Şekil 4.97. 1,0 /1,0 katı/katalizör oranında, %10Cr-MMT katalizörü varlığında, 200 °C sıcaklıkta gerçekleşen katalitik dönüşüm işlemlerinde farklı hammadde kullanımı durumunda elde edilen glikoz verimleri

Belirtilen koşullarda fındık kabuğu, haşhaş sapı ve ayçiçek sapı ile yapılan katalitik dönüşüm işlemlerinde farklı hammadde kullanımı durumunda elde edilen ksiloz verimleri Şekil 4.98’de verilmiştir. Lignoselüloz yapısındaki hemiselüloz ksiloz ve arabinoza, ksiloz ise ksiloz türevi değerli kimyasallara (özellikle furfurala) dönüşmektedir (Dhepe ve ark., 2010). Bu sebeple ksiloz her üç hammadde için de zamanla azalmaktadır.

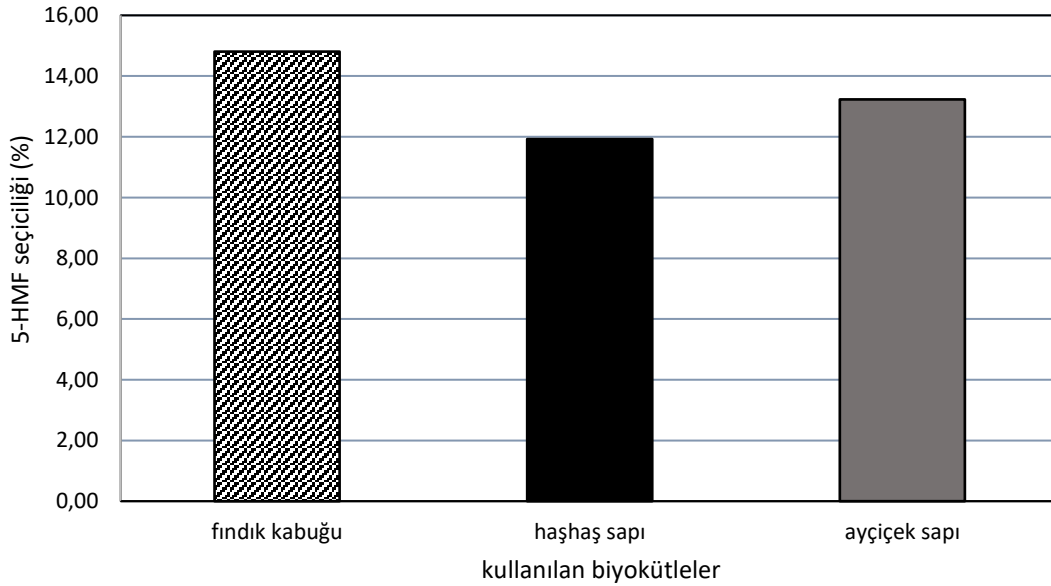


şekil 4.98. 1,0 /1,0 katı/katalizör oranında, %10Cr-MMT katalizörü varlığında, 200 °C sıcaklıkta geręekleřen katalitik dönüşüm işlemlerinde farklı hammadde kullanımı durumunda elde edilen ksiloz verimleri

Belirtilen koşullarda fıındık kabuğu, haşhaş sapı ve ayııecek sapı ile yapılan katalitik dönüşüm işlemlerinde farklı hammadde kullanımı durumunda elde edilen 5-HMF verimleri ve seçicilikleri sırayla şekil 4.99 ve 4.100'de verilmiştir. Biyokütle yapısının önemli bir bileşeni olan selüloz zaman ve sıcaklığın da etkisi ile glikoza hidrolize olmakta ve glikoz da 5-HMF'ye dönüşmektedir (Climent vd., 2014). Dolayısıyla zaman artışıyla birlikte her üç hammadde için de 5-HMF verimleri artmaktadır. En yüksek verim 6 saat sonunda fıındık kabuğu ile %13,02 olarak elde edilirken, bu değer ayııecek sapı ile %11,55 ve haşhaş sapı ile %10,92 olarak elde edilmiştir. En yüksek seçicilik ise fıındık kabuğu ile elde edilmiştir.



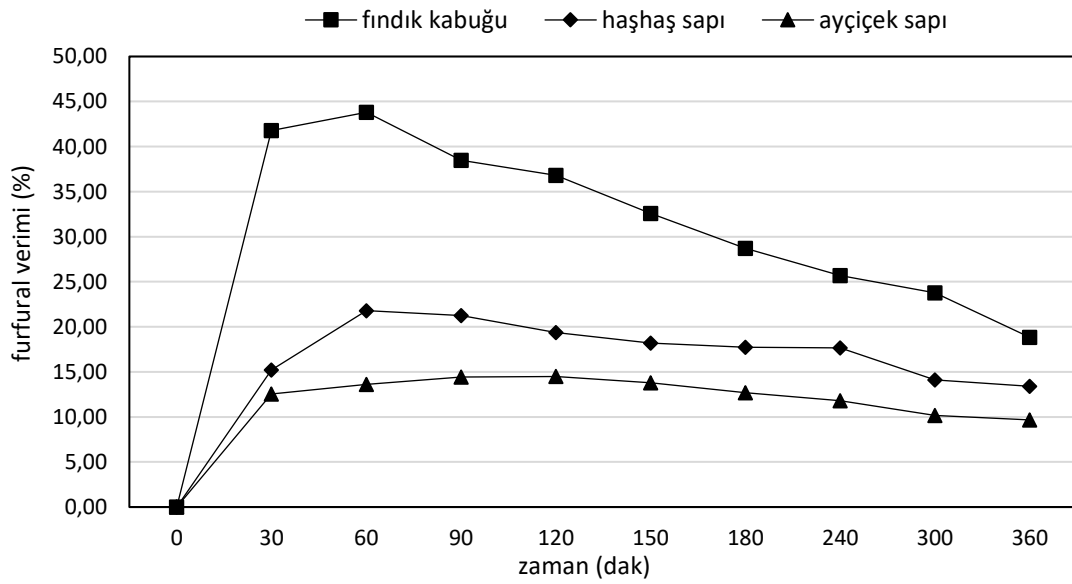
Şekil 4.99. 1,0 /1,0 katı/katalizör oranında, %10Cr-MMT katalizörü varlığında, 200 °C sıcaklıkta gerçekleşen katalitik dönüşüm işlemlerinde farklı hammadde kullanımı durumunda elde edilen 5-HMF verimleri



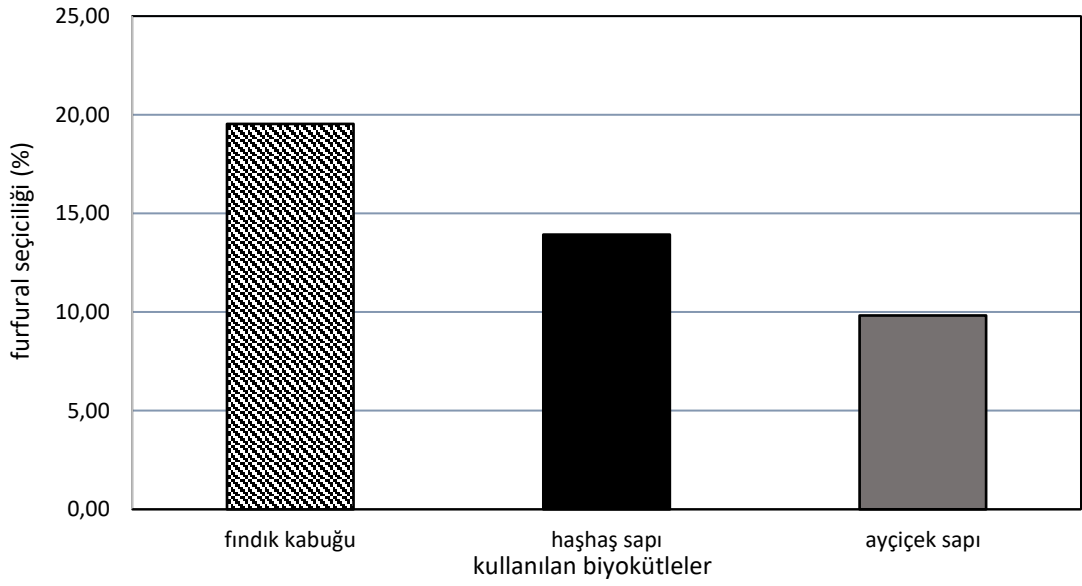
Şekil 4.100. 1,0/1,0 katı/katalizör oranında, %10Cr-MMT katalizörü varlığında, 200 °C sıcaklıkta 6. saatte gerçekleşen katalitik dönüşüm işlemlerinde farklı hammadde kullanımı durumunda elde edilen 5-HMF seçicilikleri

Belirtilen koşullarda fıındık kabuğu, haşhaş sapı ve ayçiçek sapı ile yapılan katalitik dönüşüm işlemlerinde farklı hammadde kullanımı durumunda elde edilen furfural verimleri ve seçicilikleri sırayla Şekil 4.101 ve 4.102’de verilmiştir. Biyokütle yapısının önemli bir bileşeni olan hemiselüloz zaman ve sıcaklığın da etkisi ile ksiloza

hidrolize olmakta ve ksiloz da furfurala dönüşmektedir (Climent vd., 2014). İçerdikleri bağlar ve yapı farklılıkları sebebiyle selülozun aksine, hemiselülozun yapısında var olan polimerler daha kolay hidrolize olmaktadır (Kumar vd., 2009). Dolayısıyla zaman artışıyla birlikte ksiloza ve ksilozun da furfurala dönüşümü daha kolay gerçekleşmektedir. Biyokütle çalışmasından önce ksiloza uygulanan katalitik işlem sonuçları göstermiştir ki 180 °C çalışma sıcaklığı furfural elde etmek için yeterli bir sıcaklıktır. Bu sıcaklığın üstünde furfural düşüş göstermektedir. 200 °C çalışma sıcaklığı selüloz için optimum sıcaklık olmasına rağmen; furfural için yüksek gelmektedir. Bu sebeple, katalizör kullanımının da etkisiyle birlikte her üç hammadde için de furfural verimleri azalmaktadır. En yüksek verimler reaksiyonun ilk saatlerinde fındık kabuğu ile %43,81 (1. saat), haşhaş sapı ile %21,80 (1. saat) ve ayçiçek sapı ile %14,49 (2. saat) olarak elde edilmiştir. En yüksek seçicilik fındık kabuğu ile elde edilmiştir.

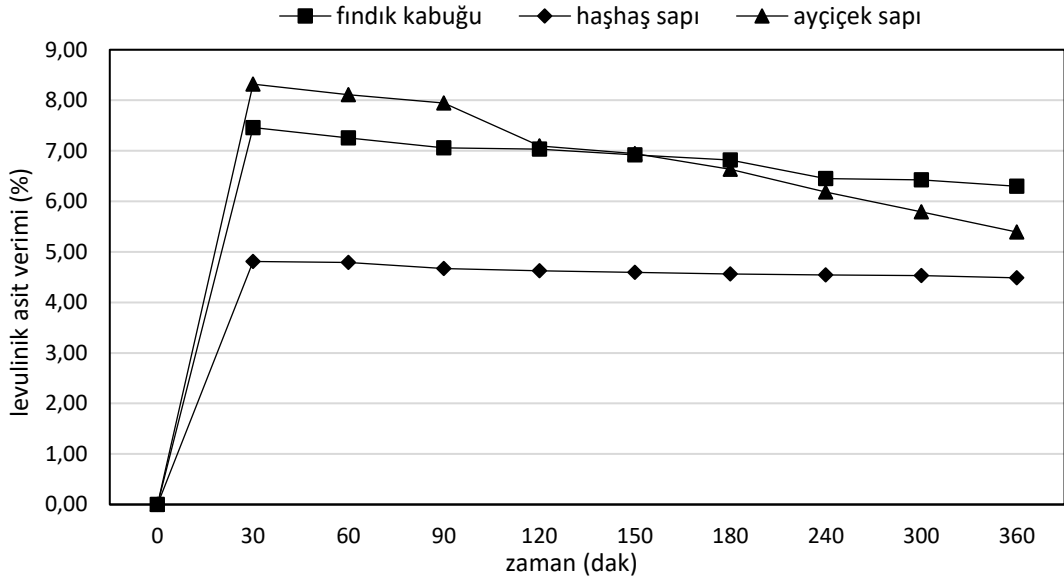


Şekil 4.101. 1,0 /1,0 katı/katalizör oranında, %10Cr-MMT katalizörü varlığında, 200 °C sıcaklıkta gerçekleşen katalitik dönüşüm işlemlerinde farklı hammadde kullanımı durumunda elde edilen furfural verimleri



Şekil 4.102. *1,0/1,0 katı/katalizör oranında, %10Cr-MMT katalizörü varlığında, 200 °C sıcaklıkta 6. saatte gerçekleşen katalitik dönüşüm işlemlerinde farklı hammadde kullanımı durumunda elde edilen furfural seçicilikleri*

Belirtilen koşullarda fındık kabuğu, haşhaş sapı ve ayçiçek sapı ile yapılan katalitik dönüşüm işlemlerinde farklı hammadde kullanımı durumunda elde edilen levulinik asit verimleri Şekil 4.103’de verilmiştir. Levulinik asit zaman artışıyla birlikte düşüş göstermiş ve bu yüzden elde edilen maksimum verimler her üç biyokütle için de reaksiyonun 30. dakikasında elde edilmiştir. Fındık kabuğu ile %7,46, haşhaş sapı ile %4,81 ve ayçiçek sapı ile ise %8,32 verim tespit edilmiştir.



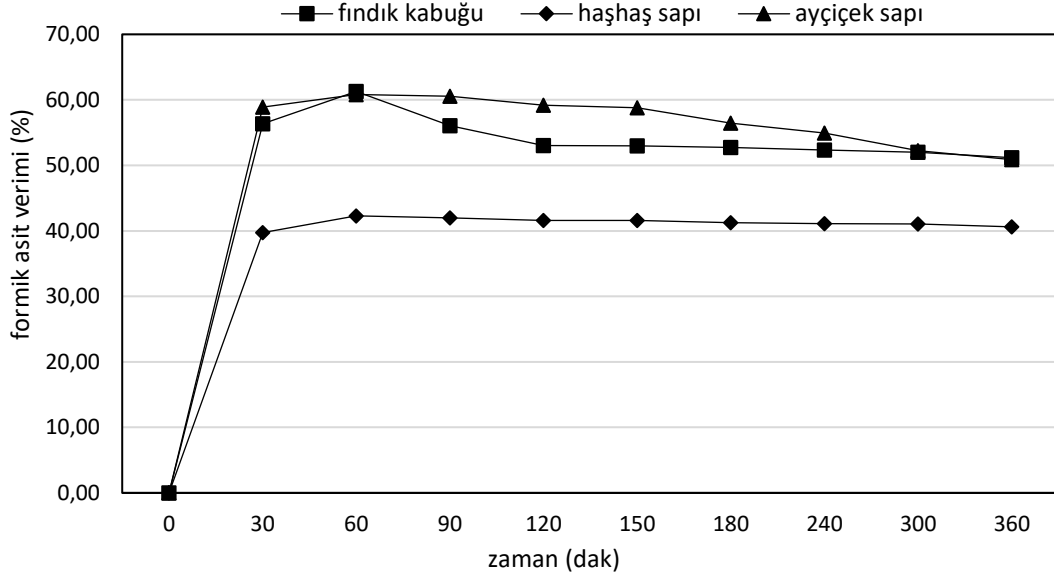
Şekil 4.103. 1,0 /1,0 katı/katalizör oranında, %10Cr-MMT katalizörü varlığında, 200 °C sıcaklıkta gerçekteşen katalitik dönüşüm işlemlerinde farklı hammadde kullanımı durumunda elde edilen levulinik asit verimleri

Belirtilen koşullarda fıındık kabuğu, haşhaş sapı ve ayııççek sapı ile yapılan katalitik dönüşüm işlemlerinde farklı hammadde kullanımı durumunda elde edilen formik asit verimleri Şekil 4.104’de verilmiştir. Her üç biyokütle için de en yüksek verimler 60. dakikada elde edilmiş, reaksiyonun ilerleyen dakikalarında ise düşüşe geçmiştir. maksimum verimler fıındık kabuğu ile %61,27, haşhaş sapı ile %42,29, ayııççek sapı ile ise %60,82 olarak tespit edilmiştir.

Literatürde, mısır koçanı, çam, çimen (dallı darı) ve kavak biyokütlelerine işlem yapılmıştır. Söz konusu olan bitkilerin sırası ile pentoz (hemiselüloz) içerikleri sırası ile %27, 22, 23, 19; heksoz (selüloz) içerikleri ise %35, 26, 35 ve 45 olarak belirtilmiştir. Furfural verimleri sırası ile %51, 29, 50, 45 olarak tespit edilirken; 5-HMF verimleri %6, 19, 11, 4 olarak tespit edilmiştir (Yang vd., 2012).

Başka bir çalışmada ise, $SO_4^{2-}/TiO_2-ZrO_2/La^{3+}$ katı asit katalizörü ile mısır koçanına işlem yapıldığında, glikoz artan sıcaklık ve zamanın etkisiyle sürekli artarken, ksiloz için tam tersi bir davranış gözlenmiştir. Ksiloz veriminin glikoz veriminden daha fazla oluşu hemiselülozun selüloza göre daha kolay indirgenmesi ile açıklanmıştır. Furfural, 5-HMF, levulinik ve formik asitin en yüksek çalışma sıcaklığı olan 190 °C’deki artan zamanın da etkisi ile davranışları incelendiğinde, bu ürünler reaksiyonun ilk dakikalarında pik yapmış, zamanın artışıyla birlikte ise düşüşe geçmişlerdir. Maksimum furfural verimi 6,18 g/ 100 g (180 °C 120 dakika), 5-HMF verimi 4,25 g/ 100 g (170 °C

90 dakika), formik asit verimi 3,52 g/ 100 g (190 °C 90 dakika) ve levulinik asit verimi ise 2,70 g/ 100 g (180 °C 120 dakika) olarak tespit edilmiştir. (Li vd., 2014).

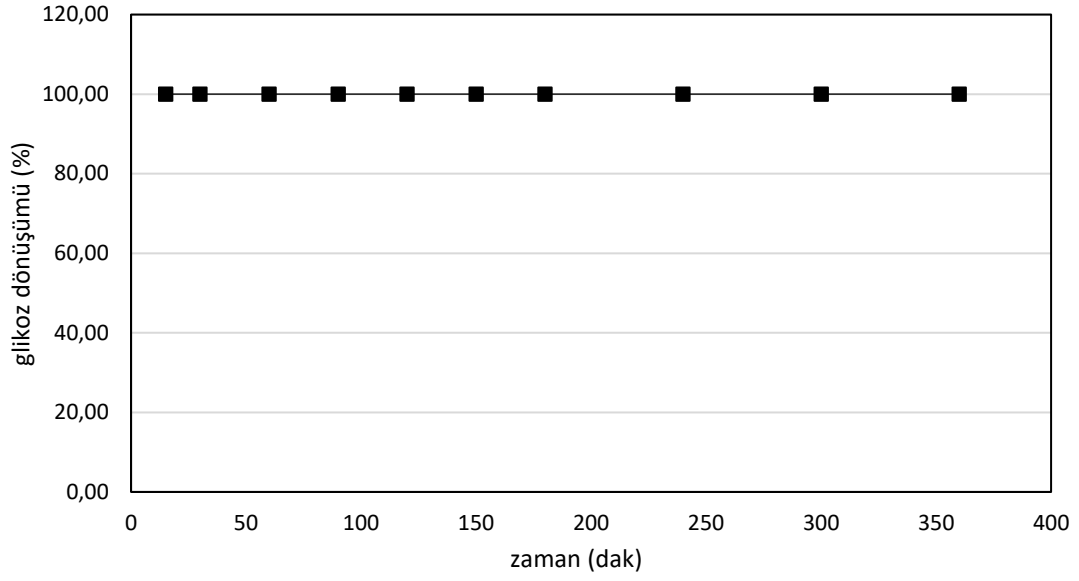


şekil 4.104. 1,0 /1,0 katı/katalizör oranında, %10Cr-MMT katalizörü varlığında, 200 °C sıcaklıkta gerçekteşen katalitik dönüşüm işlemlerinde farklı hammadde kullanımı durumunda elde edilen formik asit verimleri

4.9. Biyokütleden Elde Edilen Hidroliz Sıvısına Katalitik İşlem Uygulanması

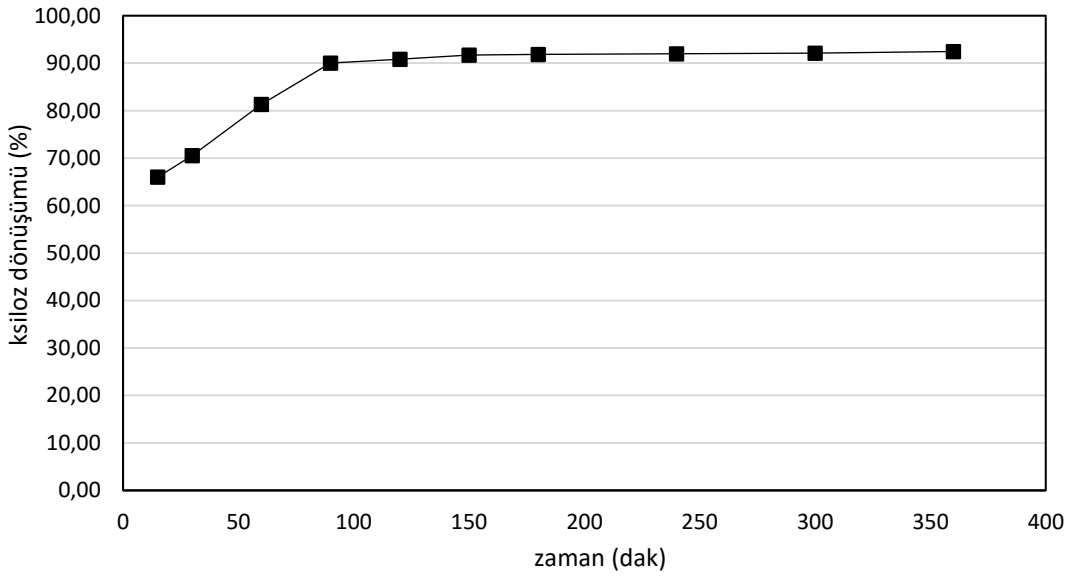
Glikoz ve ksiloz sonuçlarından elde edilen optimum koşullarda (180 °C, 250 mL hidroliz sıvısı, 2,5 g %5Cr-MMT katalizörü) fıındık kabuğundan elde edilen hidroliz sıvısına katalitik dönüşüm işlemi uygulanmıştır. İlk numune 15. dakikada diğer numuneler ise 3. saate kadar yarım saat ara ile, 3. saatten sonra ise 1 saat ara ile alınmıştır. Elde edilen platform kimyasal verimleri incelenmiştir.

şekil 4.105'de belirtilen koşullarda fıındık kabuğu hidroliz sıvısından elde edilen glikoz dönüşümü verilmiştir. Glikoz 15. dakikasında tükenmiş ve %100 dönüşüm sağlanmıştır.

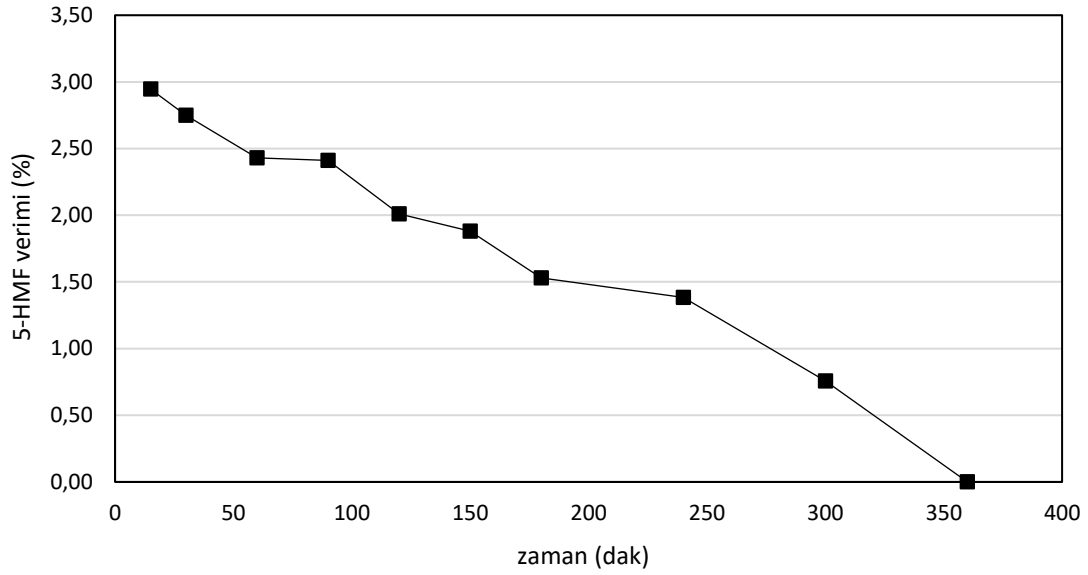


Şekil 4.105. 1/100 katalizör/hidroliz sıvısı oranında, %5Cr-MMT katalizörü varlığında, 180 °C sıcaklıkta gerçekleşen katalitik dönüşüm işlemlerinde fındık kabuğu hidroliz sıvısından elde edilen glikoz dönüşümü

Şekil 4.106’da belirtilen koşullarda fındık kabuğu hidroliz sıvısından elde edilen ksiloz dönüşümü verilmiştir. Ksilozdan 90. dakika itibarı ile %90 oranında dönüşüm sağlanmıştır.



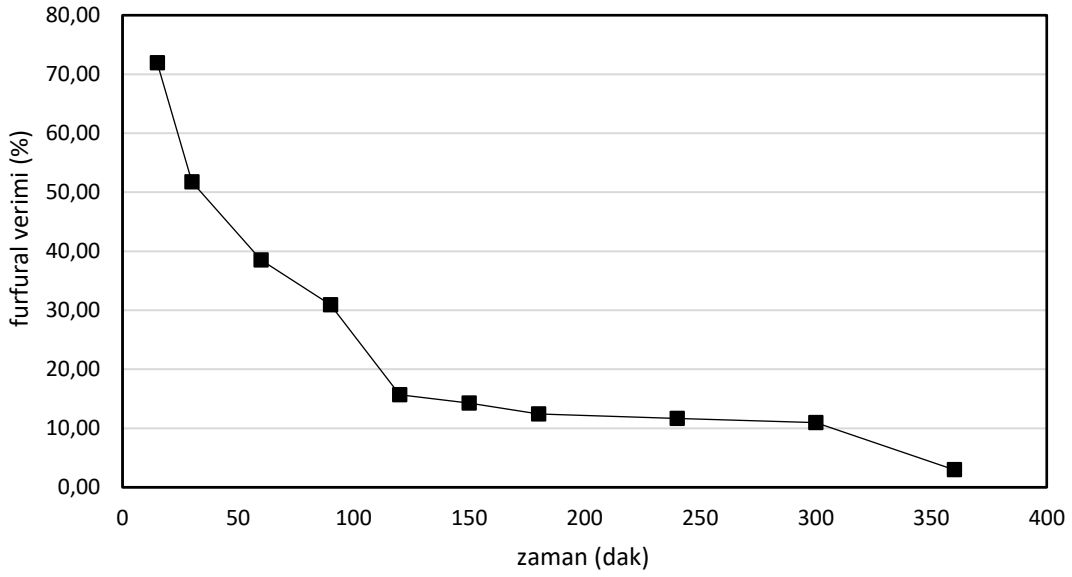
Şekil 4.106. 1/100 katalizör/hidroliz sıvısı oranında, %5Cr-MMT katalizörü varlığında, 180 °C sıcaklıkta gerçekleşen katalitik dönüşüm işlemlerinde fındık kabuğu hidroliz sıvısından elde edilen ksiloz dönüşümü



Şekil 4.107. *1/100 katalizör/hidroliz sıvısı oranında, %5Cr-MMT katalizörü varlığında, 180 °C sıcaklıkta gerçekleşen katalitik dönüşüm işlemlerinde fındık kabuğu hidroliz sıvısından elde edilen 5-HMF verimi*

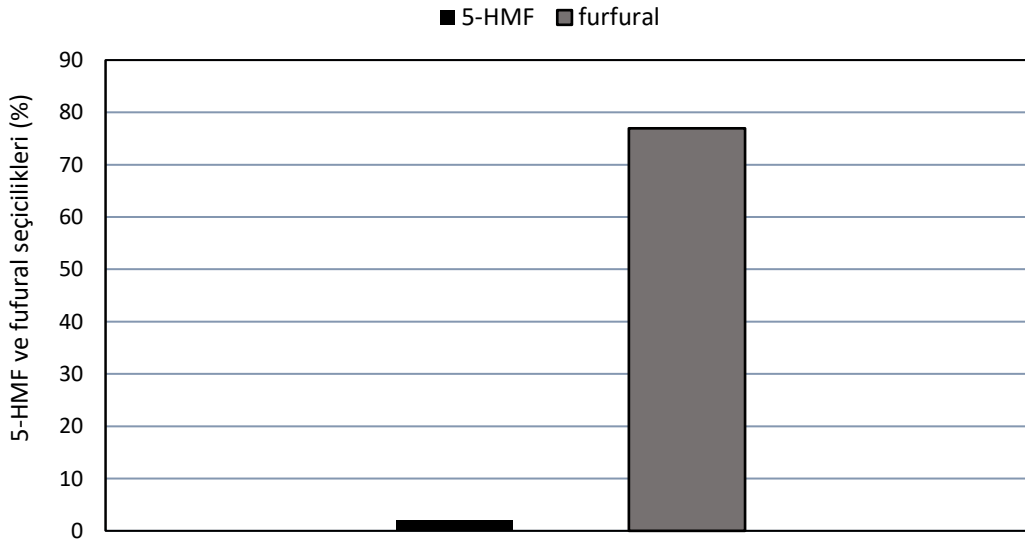
Şekil 4.107’de belirtilen koşullarda fındık kabuğu hidroliz sıvısından elde edilen 5-HMF verimi verilmiştir. Glikozun reaksiyonun başında tükenmesi ile birlikte 5-HMF ilerleyen zaman parametresi ile birlikte artış göstermemiştir. Aksine levulinik formik asite dönüşüm olabileceğinden dolayı düşüş göstermiştir (Kaldström vd., 2011).

Şekil 4.108’de belirtilen koşullarda fındık kabuğu hidroliz sıvısından elde edilen furfural verimi verilmiştir. Ksilozun reaksiyonun ilk anlarında yüksek dönüşümü ile birlikte furfural da 15. dakikada %71,94 oranında elde edilmiş, sonrasında ise düşüş göstermiştir. Bu düşüş aynı zamanda furfuralın ilerleyen dakikalarda furfuril alkole dönüşümünden kaynaklanıyor olabilir (Kaldström vd., 2011).



Şekil 4.108. 1/100 katalizör/hidroliz sıvısı oranında, %5Cr-MMT katalizörü varlığında, 180 °C sıcaklıkta gerçekleşen katalitik dönüşüm işlemlerinde fındık kabuğu hidroliz sıvısından elde edilen furfural verimi

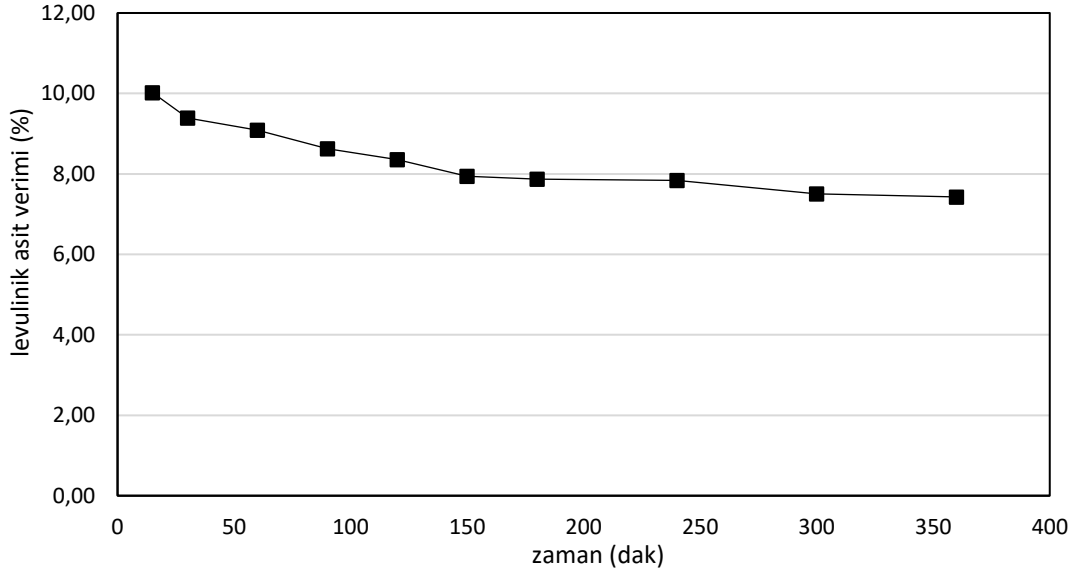
Şekil 4.109’da belirtilen koşullarda fındık kabuğu hidroliz sıvısından elde edilen 5-HMF ve furfural seçicilikleri verilmiştir. Fındık kabuğu hidroliz sıvısının furfurala seçici olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 4.109. 1/100 katalizör/hidroliz sıvısı oranında, %5-Cr-MMT katalizörü varlığında, 180 °C sıcaklıkta gerçekleşen katalitik dönüşüm işlemlerinde fındık kabuğu hidroliz sıvısından elde edilen 5-HMF ve furfural seçicilikleri

Şekil 4.110’da belirtilen koşullarda fındık kabuğu hidroliz sıvısından elde edilen levulinik asit verimi verilmiştir. Levulinik asit de diğer platform kimyasallar gibi 15.

Dakikadan sonra düşüş göstermiştir. 15. dakikada maksimum değer olan %10,02 elde edilmiştir.

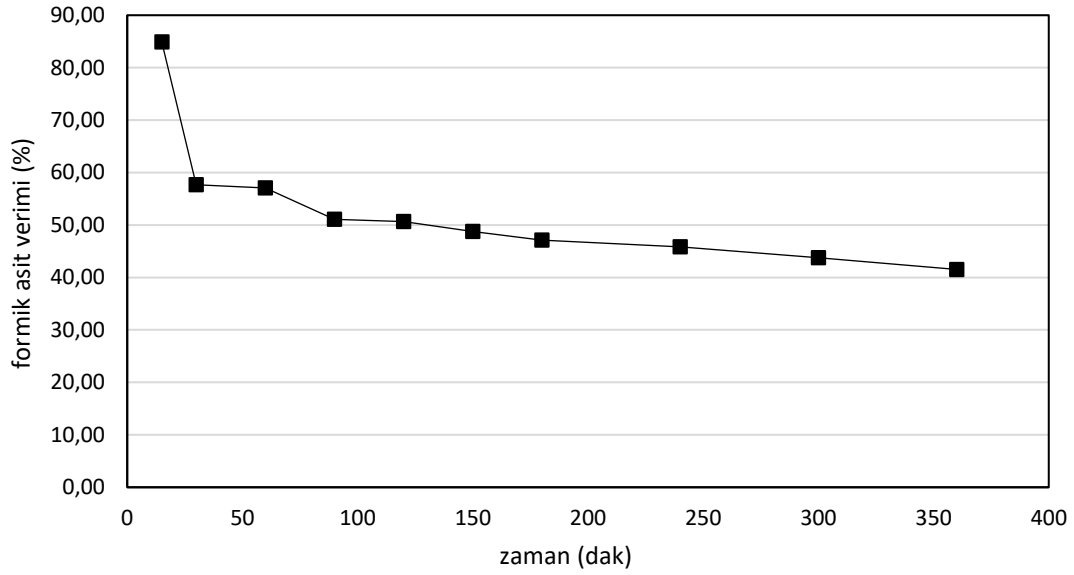


Şekil 4.110 1/100 katalizör/hidroliz sıvısı oranında, %5-Cr-MMT katalizörü varlığında, 180 °C sıcaklıkta gerçekleşen katalitik dönüşüm işlemlerinde fındık kabuğu hidroliz sıvısından elde edilen levulinik asit verimi

Şekil 4.111’de belirtilen koşullarda fındık kabuğu hidroliz sıvısından elde edilen laktik asit verimi verilmiştir. Laktik asit de diğer platform kimyasallar gibi 15. dakikadan sonra düşüş göstermiştir. 15. dakikada maksimum değer olan %84,92 elde edilmiştir.

Bu sonuçlara göre, hidroliz sıvısı glikoz ve ksiloz açısından zengin olduğu ve bu şekerlerin kolay dönüşüm göstermesinden dolayı reaksiyonda 15. Dakikadan sonra hem şekerlerin hem de platform kimyasalların düşüş gösterdiği gözlenmiştir. Bu sebeple reaksiyon 15 dakikadan sonra sonlandırılmalı ve numune alımı 15. dakikaya kadar yapılarak eğriler gözlemlenmelidir.

Literatür incelendiğinde; Li vdadaşlarının 2015 yılında yaptığı iki farklı çalışmada mısır koçanı otoklav ve mikrodalga fırından oluşan sistemde aseton-etanol ile ekstrakte edilip bir dizi işleme tabi tutulduktan sonra %54.14 furfural verimi elde edilirken; diğer çalışmada mikrodalga destekli hidrotermal işlem uygulanarak hidroliz sıvısı elde edilmiş ve 10. dakikada %57,80 furfural verimi elde edilmiştir. İşlem literatüre oranla daha yüksek verim ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.111. 1/100 katalizör/hidroliz sıvısı oranında, %5-Cr-MMT katalizörü varlığında, 180 °C sıcaklıkta gerçekleşen katalitik dönüşüm işlemlerinde fındık kabuğu hidroliz sıvısından elde edilen laktik asit verimi

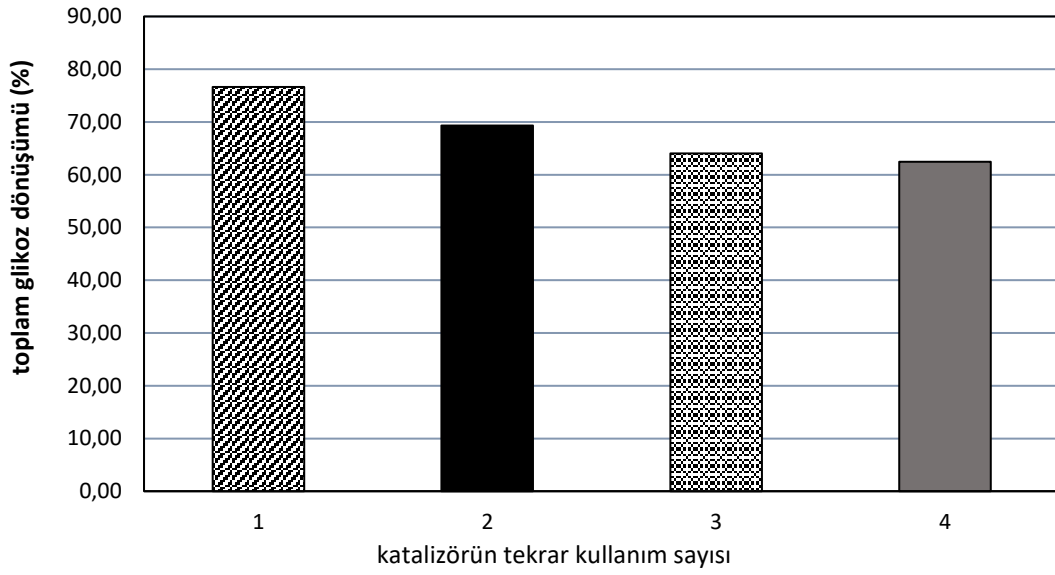
4.10. Katalizörün Tekrar Kullanımı

Bu kısımda katalizörün tekrar kullanımı incelenmiştir. Tekrar kullanım çalışmaları katalizörün işlem sonunda ayrılabilmesi için suda çözünür glikoz ve ksiloza uygulanmıştır. %5Cr-MMT katalizörü dört kez kullanılmış ve sentezlenen katalizörün tekrar kullanımı durumunda stabilitesi elde edilen toplam dönüşüm ve değerli kimyasal verimleri göz önünde bulundurularak incelenmiştir.

4.10.1. Glikoz çalışmalarında katalizörün tekrar kullanımı

Bu kısımda glikoz çalışmalarında katalizörün tekrar kullanımı incelenmiştir.

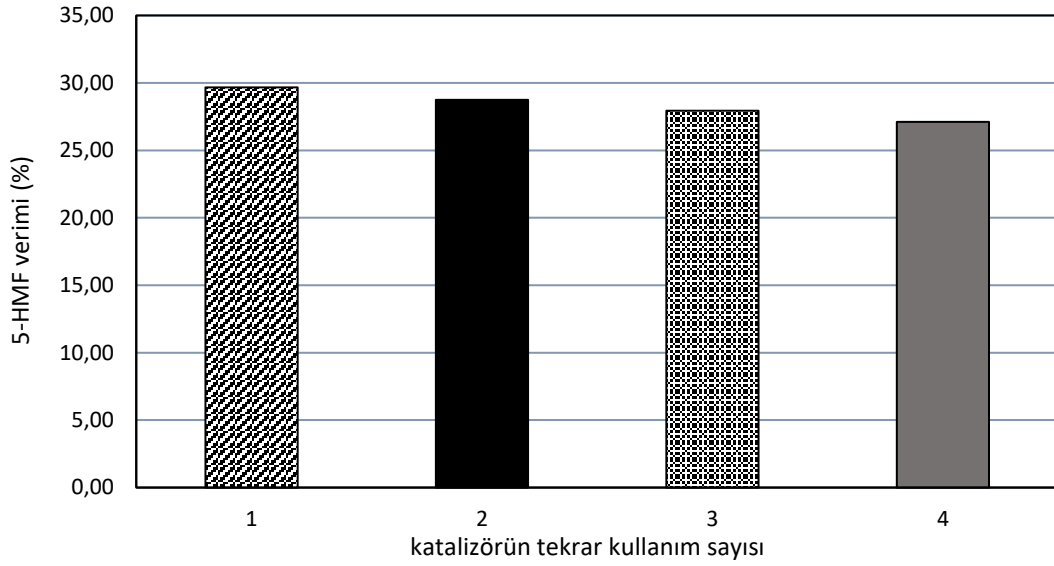
Belirtilen koşullarda glikozun katalitik dönüşüm işleminde katalizörün tekrar kullanımının toplam dönüşümüne etkisi Şekil 112’de verilmektedir. Toplam dönüşüm aynı katalizörün ilk kullanımından dördüncü kullanımına kadar düşüş göstermiştir. 1. kullanımın sonunda %76,63, ikinci kullanım sonunda %69,32, üçüncü kullanım sonunda %64,04, dördüncü kullanım sonunda %62,45 dönüşüm elde edilmiştir.



Şekil 112. 1/2 katalizör/katı oranında, 180 °C sıcaklıkta glikozun %5Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işleminde katalizörün tekrar kullanımının glikozun toplam dönüşümüne etkisi

Belirtilen koşullarda glikozun katalitik dönüşüm işleminde katalizörün tekrar kullanımının 5-HMF verimine etkisi Şekil 113’de verilmektedir. 5-HMF aynı katalizörün ilk kullanımından dördüncü kullanımına kadar düşüş göstermiştir. 1. kullanımın sonunda %29,66 ikinci kullanım sonunda %28,75 üçüncü kullanım sonunda %27,94, dördüncü kullanım sonunda %27,11 verim elde edilmiştir.

10Al-MCM silika katalizörü ile glikoz dönüşümü, HMF verimi ve seçiciliği birinci kullanımdan üçüncü kullanıma kadar düşüş göstermiştir; ancak bu kullanımlar arasında önemli katalitik aktivite kayıpları gözlenmemiştir. HMF verimi birinci kullanımdan sonra %7, ikinci kullanımdan sonra ise %10 oranında düşüş göstermiştir. Kısmi katalitik aktivite kayıplarının katalizörün bazı aktif alanlarının huminler tarafında engellenmesi nedeniyle oluşabileceği belirtilmiştir (Morales vd., 2015).

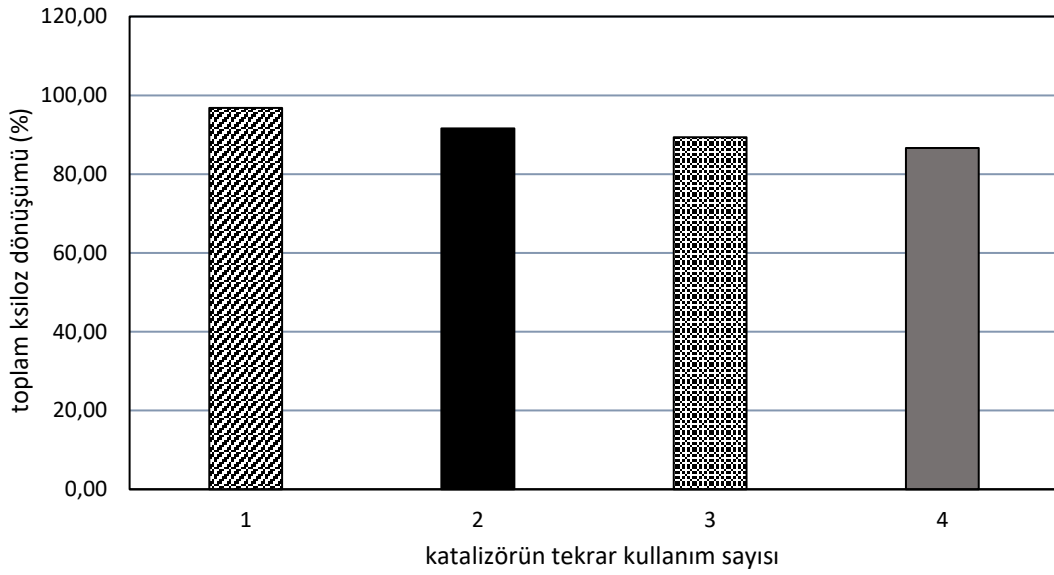


Şekil 113. 1/2 katalizör/katı oranında, 180 °C sıcaklıkta glikozun %5Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işleminde katalizörün tekrar kullanımının 5-HMF verimine etkisi

4.10.2. Ksiloz çalışmalarında katalizörün tekrar kullanımı

Bu kısımda ksiloz çalışmalarında katalizörün tekrar kullanımı incelenmiştir.

Belirtilen koşullarda ksilozun katalitik dönüşüm işleminde katalizörün tekrar kullanımının toplam dönüşümüne etkisi Şekil 114’de verilmektedir. Toplam dönüşüm aynı katalizörün ilk kullanımından dördüncü kullanımına kadar düşüş göstermiştir. 1. kullanımın sonunda %96,80, ikinci kullanım sonunda %91,58, üçüncü kullanım sonunda %89,35, dördüncü kullanım sonunda %86,62 dönüşüm elde edilmiştir.



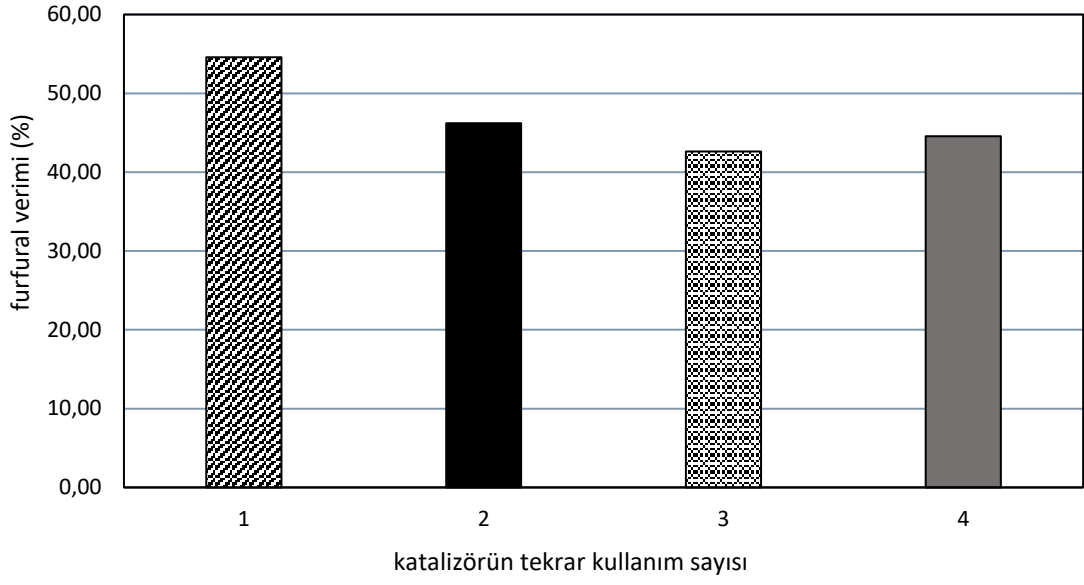
Şekil 114. 1/2 katalizör/katı oranında, 180 °C sıcaklıkta ksilozun %5Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işleminde katalizörün tekrar kullanımının toplam ksiloz dönüşümüne etkisi

Belirtilen koşullarda ksilozun katalitik dönüşüm işleminde katalizörün tekrar kullanımının furfural verimine etkisi Şekil 115’de verilmektedir. Furfural aynı katalizörün ilk kullanımından üçüncü kullanımına kadar düşüş göstermiş, dördüncü kullanımda ise artışla sonuçlanmıştır. 1. kullanımın sonunda %54,57, ikinci kullanım sonunda %46,20, üçüncü kullanım sonunda %42,62, dördüncü kullanım sonunda %44,56 verim elde edilmiştir. İkinci kullanımdan sonra furfural veriminde önemli bir fark gözlenmemiştir.

Literatürde, SC-CCA (sülfolanmış karbon kaplı alüminyum) katalizörü beş kez kullanılmış, furfuralın ilk verimi %76,2 olarak gözlenmiş, bu verim dördüncü kullanıma kadar artmış ve 5. kullanımda düşüş göstermiştir. İkinci kullanımdan 5. kullanıma kadar furfural veriminde önemli bir fark gözlenmemiştir (Zhang vd., 2016).

Başka bir çalışmada, Sn-MMT (kalay yüklenmiş montmorillonit) katalizörü dört kez kullanılmış ve birinci kullanım sonrasında ksiloz dönüşümü, furfural verimi ve seçiciliğinin küçük farklar ile düştüğü gözlenmiştir (Li vd., 2015).

Kullanımdan sonra katalitik aktivitelerde düşüşlerin meydana gelmesi, özellikle ksiloz kullanımlarında humin oluşumu ile açıklanabilir. Katalizör huminler tarafından kaplanmış yada katalizörün bir kısmı başka ürünlere bozunmuş olabilir (Li vd., 2015).



Şekil 115. 1/2 katalizör/katı oranında, 180 °C sıcaklıkta ksilozun %5 krom metali yüklenmiş Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işleminde katalizörün tekrar kullanımının furfural verimine etkisi

5. SONUÇ, TARTIŞMA ve ÖNERİLER

Enerjiye olan ihtiyaç her geçen teknoloji kullanımı ile birlikte daha da artmaktadır. Enerji ihtiyacı ise çoğunlukla yenilenebilir ve sürdürülebilir olmayan fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Üstelik bu dezavantajlarının yanı sıra, fosil yakıtların çevre ve dolayısıyla insan ve hayvan türleri üzerinde olumsuz etkileri mevcuttur. Hem bu etkilerden uzaklaşmak hem de yüzümüzü sürdürülebilir, yenilenebilir ve temiz enerjiye çevirmek amacıyla dünya yeni enerji kaynakları arayışına girmiştir. Bu noktada ise biyokütle dikkat çekmektedir. Özellikle endüstriyel tarımsal atıklar dünya üzerindeki mevcut dağılımı ve miktarı ile çeşitli enerji ve kimyasallara dönüşüm potansiyelleri açısından araştırma konusu olmuştur. Günümüzde de hala araştırmalar sürmektedir.

Biyokütleden biyoyakıt ve kimyasal üretimi, petrol rafinerilerine eşdeğer biyorafinerileri gündeme getirmektedir. Biyorafineri temeli biyokütleye dayanan, biyokütleden yakıt, kimyasal ve güç üretimi imkanı sağlayan dönüşüm süreçlerine verilen addır (Doelle ve ark., 2009). Olumlu çevre karakteristikleri ile birlikte fosil yakıtlara kıyasla, biyorafineriler büyüyen ekonominin bir parçasıdır. Bu ticari tesisler ile biyokütleden, biyoenerji ve biyoürünlerin çeşitli formları ve organik hammaddeler üretilebilir (Budzianowski ve ark., 2015). Bu ürünler ekonomi açısından büyük önem taşıyan ve çok çeşitli endüstrilerde özel kullanım alanlarına sahip değerli kimyasallardır.

Ülkemiz endüstriyel tarımsal atıklar açısından oldukça zengindir. Biyorafineri konsepti açısından değerlendirildiğinde özellikle değerli kimyasallar olarak adlandırılan katma değeri yüksek ürün üretimi ülkemizin dış ticaret açığını hem kapatmış olacak hem de ekonomik anlamda hedeflerine ulaşmasını sağlayacaktır.

Bu çalışmada çeşitli yakıt ve kimyasal madde üretim süreçlerinde etkin rol oynayan platform kimyasallar furfural, 5-hidroksimetilfurfural ve levulinik asit üretimi üzerinde durulmuştur. Bu amaçla glikoz, ksiloz, selüloz, çeşitli biyokütleler (fındık kabuğu, haşhaş sapı ve ayçiçek sapı) ve biyokütleden elde edilen C5 ve C6 şekerlerini içeren sıvı ekstre (hidroliz sıvısı) katalitik dönüşüm işlemleri uygulanmıştır. Dönüşüm işlemlerinde kullanılmak üzere montmorillonit destekli çeşitli geçiş metalleri yüklenmiş katı asit katalizörler sentezlenmiştir. Katalizörün metal yükleme oranı, sıcaklık ve kullanılan reaktant (glikoz, ksiloz vb.) miktarının dönüşüm ve ürün verimleri üzerine etkisi incelenmiştir. Ayrıca sentezlenen katalizörler tekrar tekrar kullanılmış ve aktivitesi izlenmiştir.

Çalışmanın sonuçları özetlecek olursa,

Çalışmada öncelikle kullanılan hammaddeler elek cihazından geçirilip elenmiştir. 0,224-0,850 mm boyutlu elek aralığında kalan örnekler deneylerde kullanılmıştır. Daha sonra biyokütlelerin kimyasal kompozisyonları belirlenmiştir. Fındık kabukları, haşhaş sapları ve ayçiçek saplarının lignoselülozik içerikleri kuru kütleleri üzerinden sırası ile %16,67 selüloz, %13,30 hemiselüloz, %51,10 lignin; %24,36 selüloz, %20,45 hemiselüloz, %19,79 lignin; %19,22 selüloz, %32,44 hemiselüloz, 15,57 lignin olarak belirlenmiştir.

Başlangıç çalışmaları sırasında kullanılmak üzere, monmorillonit destekli %10 oranında çeşitli geçiş metalleri yüklenmiş (krom, bakır, çinko, demir ve kobalt) katalizörleri ile çalışmanın devamında kullanılmak üzere montmorillonit destekli %2, %5, %10 ve %15 oranında krom metali içeren katalizörler ıslak emdirme yöntemi ile sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin yapısal özellikleri (yüzey alanı ve gözenek karakteristik özellikleri) BET analizi, içerdikleri metal miktarları XRF analizi, kimyasal kompozisyonları SEM-EDX analizi ile belirlenmiştir. SEM-EDX analizleri sentez sonrası krom elementinin yapıda yer aldığını kanıtlamıştır. Montmorillonite metal yükleme işlemi sonrasında yüzey alanlarının düştüğü ve hedeflenen yükleme oranlarının altında oranlar elde edildiği gözlemlenmiştir. Bu durum ıslak emdirme yönteminin dezavantajlarına bağlı olarak açıklanmıştır. Bu dezavantajların yanında, sentezlenen katalizörlerin içerdikleri metal türü ve metal oranı doğrultusunda katalitik aktivite gösterdikleri görülmüştür. Deney sonuçları, var olan dönüşüm koşulları ve mekanizmaları ile katalitik aktivite ve karakterizasyon sonuçlarına bağlı olarak açıklanmıştır.

Başlangıç çalışmalarını gerçekleştirmek ve bundan sonra yapılacak çalışmaların yönünü belirlemek için en uygun geçiş metalinin belirlenmesi amacıyla, selüloz ve fındık kabuğuna %10 oranında krom, bakır, çinko, kobalt ve demir geçiş metalleri yüklenmiş montmorillonit destekli Cr-MMT, Cu-MMT, Zn-MMT, Co-MMT, Fe-MMT katalizörleri varlığında katalitik dönüşüm işlemleri uygulanmıştır. Ayrıca aynı koşullarda hidrotermal işlem de yapılmıştır. 1/10 katalizör/katı oranında, 180 °C sıcaklıkta toplam katı dönüşümü (%15,43) ve hedef platform kimyasallar olan HMF (%2,55), levulinik asit (%0,25) ve furfuralın (%0,62) Cr-MMT katalizörü ile en yüksek değerleri verdiği görülmüştür. Selüloz ile elde edilen düşük verimlerin aksine fındık kabuğu ile daha yüksek verimler elde edilmiştir. Aynı koşullarda en yüksek fındık kabuğu dönüşümü (%35,68) Co-MMT

ile, HMF verimi (%3,66) Cr-MMT ile, furfural ve levulinik asit verimi (%37,41, %3,57) Cu-MMT ile sağlanmıştır. Cr-MMT ile de en yüksek değerlere çok yakın toplam dönüşüm, furfural ve levulinik asit verimi elde edilmiştir. Çalışmaların devamında kullanılmak üzere toplam dönüşümler ve verimler göz önünde bulundurulduğunda Cr-MMT katalizörü seçilmiştir.

Çalışmanın devamında C5, C6 şekerleri, selüloz, biyokütleler (findık kabuğu, ayçiçek sapı, haşhaş sapı), biyokütleden elde edilen hidroliz sıvısına Cr-MMT katalizörü ile işlemler uygulanmıştır. Metal yükleme oranı, sıcaklık ve kullanılan katı (reaktif) miktarı parametrelerinin toplam katı dönüşümü, platform kimyasal verimleri ve seçicilikleri üzerine etkileri araştırılmıştır.

Glikoza uygun metal yükleme oranının belirlenmesi amacıyla, 1/2 katalizör/katı oranında, 180 °C sıcaklıkta, hidrotermal, montmorillonit ve montmorillonit destekli %2, %5 ve %10 krom metali yüklenmiş Cr-MMT katalizörleri varlığında işlemler uygulanmıştır. En iyi HMF verimi %2- Cr-MMT ile 180. Dakikada (%25,65) elde edilmiştir. Ancak %5- Cr-MMT ile 150. dakikada en iyi verime çok yakın bir verime (%24,79) daha kısa sürede ulaşılmıştır. Ayrıca en yüksek HMF seçiciliği de 5-Cr-MMT ile elde edilmiştir. Bu yüzden %5 krom metali yüklenmiş montmorillonit katalizörü çalışmanın devamında kullanılmak üzere seçilmiştir. Devamında 1/2 katalizör/katı oranında glikozun montmorillonit destekli %5 krom metali yüklenmiş %5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde 160,180 ve 200 °C sıcaklıklarda işlemler gerçekleştirilerek sıcaklık etkisi araştırılmıştır. Sıcaklık etkisi ile toplam dönüşüm lineer olarak artmış, 200 °C'de %100,00 dönüşüm elde edilmiştir. 180 °C ve 200 °C sıcaklıklarda ise 5-HMF belli bir zamana kadar artış göstermiş daha sonrasında düşüşe geçmiştir. 150. dakikada 180 °C'de %24,79 5-HMF elde edilirken, 60. dakikada 200 °C'de %29,45 5-HMF elde edilmiştir. En yüksek seçicilik de 180 °C'de elde edilmiştir. Levulinik asitin sıcaklıkla arttığı ve 200 °C'de %11,36 değerine ulaştığı görülmüştür. HMF verimi baz alınarak 180 °C sıcaklık ile devam edilmiştir. Glikoz miktarı değişiminin (1,25, 2,5, 5 g) 180 °C sıcaklıkta %5-Cr-MMT katalizörü varlığında toplam dönüşüm ve verimlere etkisi incelendiğinde ise, en yüksek dönüşüm (%99,34), HMF verimi (%25,31) ve seçiciliği 1,25 g glikoz kullanımında elde edilmiştir.

Ksiloza uygun metal yükleme oranının belirlenmesi amacıyla, 1/2 katalizör/katı oranında, 180 °C sıcaklıkta, hidrotermal, montmorillonit ve montmorillonit destekli %2, %5 ve %10 krom metali yüklenmiş Cr-MMT katalizörleri varlığında işlemler

uygulanmıştır. Maksimum toplam dönüşüm (%99,17) ve furfural verimi (%50,17) ile seçiciliği %5 Cr-MMT ile elde edilmiştir. Bu yüzden %5 krom metali yüklenmiş montmorillonit katalizörü çalışmanın devamında kullanılmak üzere seçilmiştir. Devamında 1/2 katalizör/katı oranında ksilzoun montmorillonit destekli %5 krom metali yüklenmiş %5-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde 160,180 ve 200 °C sıcaklıklarda işlemler gerçekleştirilerek sıcaklık etkisi araştırılmıştır. En yüksek dönüşüm (%99,17), furfural verimi (%50,17) ve seçiciliği 180 °C’de elde edilmiştir. Furfural verimi baz alınarak 180 °C sıcaklık ile devam edilmiştir. Ksiloz miktarı değişiminin (1,25, 2,5, 5 g) 180 °C sıcaklıkta %5-Cr-MMT katalizörü varlığında toplam dönüşüm ve verimlere etkisi incelendiğinde ise, maksimum furfural verimi (%50,17) ve seçiciliği 5 g ksiloz kullanımında elde edilmiştir. Toplam dönüşümler ksiloz miktarı değişiminden çok fazla etkilenmemiştir.

Selüloza uygun metal yükleme oranının belirlenmesi amacıyla, 1/2 katalizör/katı oranında, 180 °C sıcaklıkta, hidrotermal, montmorillonit ve montmorillonit destekli %5, %10 ve %15 krom metali yüklenmiş Cr-MMT katalizörleri varlığında işlemler uygulanmıştır. %10- Cr-MMT ile maksimum toplam dönüşüm (%36,81), HMF verimi (%4,19) ve seçiciliği elde edilmiştir. Bu yüzden %10 krom metali yüklenmiş montmorillonit katalizörü çalışmanın devamında kullanılmak üzere seçilmiştir. Devamında 1/2 katalizör/katı oranında ksilzoun montmorillonit destekli %10 krom metali yüklenmiş %10-Cr-MMT katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik dönüşüm işlemlerinde 160, 180, 200 ve 220 °C sıcaklıklarda işlemler gerçekleştirilerek sıcaklık etkisi araştırılmıştır. Maksimum dönüşüm 220 °C’de %87,32 olarak elde edilirken, aynı sıcaklıkta HMF %10,88 olarak elde edilmiştir. Ancak 220 °C’de 5-HMF verimi (elde edilen en yüksek değer) 1,5 saatten sonra hızla düşüşe geçmiş ve başka maddelere dönüşmüştür. HMF verimi baz alınarak 200°C sıcaklık ile devam edilmiştir. Selüloz miktarı değişiminin (1,25, 2,5, 5 g) 200 °C sıcaklıkta %10-Cr-MMT katalizörü varlığında toplam dönüşüm ve verimlere etkisi incelendiğinde ise, maksimum toplam dönüşüm (%93,47), HMF verimi (%9,07) ve seçiciliği 1,25 g selüloz kullanımında elde edilmiştir.

Selüloz sonuçlarından elde edilen optimum koşullar olan 1/100 katı/sıvı ve 1,0 /1,0 katı/katalizör oranında, %10-Cr-MMT katalizörü varlığında, 200 °C sıcaklıkta fındık kabuğu, ayçiçek sapı ve haşhaş sapına katalitik dönüşüm işlemleri uygulanmıştır. Burada selülozun biyokütlenin önemli bir bileşeni olduğu göz önünde bulundurulmuştur. En yüksek toplam dönüşüm yüksek oranda hemiselüloz içeren ayçiçek sapsarı ile %81,01

değerinde elde edilirken, haşhaş sapları ile %79,81 ve fındık kabukları ile %70,67 toplam dönüşüm elde edilmiştir. En yüksek HMF verimi fındık kabuğu ile %13,02 olarak elde edilirken, bu değer ayçiçek sapı ile %11,55 ve haşhaş sapı ile %10,92 olarak elde edilmiştir. En yüksek HMF seçiciliği de fındık kabuğu ile elde edilmiştir. Ayrıca en yüksek furfural verimi fındık kabuğu ile %43,81 olarak elde edilirken, haşhaş sapı ile %21,80 ve ayçiçek sapı ile %14,49 olarak elde edilmiştir. Aynı şekilde seçicilik fındık kabuğunda daha fazla seyretmiştir.

Fındık kabuğundan sıvı ekstre elde edilmiş ve deney %5Cr-MMT varlığında yürütülmüştür. Buna göre, glikoz 15. dakikasında tükenmiş ve %100 dönüşüm sağlanmıştır Ksilozdan 90. dakika itibarı ile %90 oranında dönüşüm sağlanmıştır. Diğer kimyasallar için elde edilen maksimum verimler 15. dakikada elde edilmiş, daha sonra düşüş göstermiştir. Maksimum miktarlar incelendiğinde, formik asit %84,92, levulinik asit %10,02, HMF %2,95, furfural ise %71,94 olarak elde edilmiştir. Katalizörün HMF'ye göre furfurala için seçici olduğu görülmüştür.

Katalizörün tekrar kullanımı durumunda stabilitesi de incelenmiştir. Tekrar kullanım çalışmaları katalizörün işlem sonunda ayrılabilmesi için suda çözünür glikoz ve ksiloza uygulanmıştır. %5 Cr-MMT katalizörü dört kez kullanılmış ve sentezlenen katalizörün tekrar kullanımı durumunda stabilitesi izlenmiştir.

1/50 katı/sıvı ve 1/2 katalizör/katı oranında, 180 °C sıcaklıkta %5 krom metali yüklenmiş Cr-MMT katalizörü varlığında glikoza uygulanan katalitik dönüşüm işlemlerinde katalizörün tekrar kullanımı durumunda toplam dönüşüm aynı katalizörün ilk kullanımından dördüncü kullanımına kadar düşüş göstermiştir. 1. kullanımın sonunda %76,63, ikinci kullanım sonunda %69,32, üçüncü kullanım sonunda %64,04, dördüncü kullanım sonunda %62,45 dönüşüm elde edilmiştir. 5-HMF ise aynı katalizörün ilk kullanımından dördüncü kullanımına kadar düşüş göstermiştir. 1. kullanımın sonunda %29,66 ikinci kullanım sonunda %28,75 üçüncü kullanım sonunda %27,94, dördüncü kullanım sonunda %27,11 verim elde edilmiştir. Aynı koşullarda ksiloza uygulanan işlemlerde, toplam dönüşüm aynı katalizörün ilk kullanımından dördüncü kullanımına kadar düşüş göstermiştir. 1. kullanımın sonunda %96,80, ikinci kullanım sonunda %91,58, üçüncü kullanım sonunda %89,35, dördüncü kullanım sonunda %86,62 dönüşüm elde edilmiştir. Furfural aynı katalizörün ilk kullanımından üçüncü kullanımına kadar düşüş göstermiş, dördüncü kullanımda ise artışla sonuçlanmıştır. 1. kullanımın sonunda %54,57, ikinci kullanım sonunda %46,20, üçüncü kullanım sonunda %42,62,

dördüncü kullanım sonunda %44,56 verim elde edilmiştir. İkinci kullanımdan sonra furfural veriminde önemli bir fark gözlenmemiştir. Tekrar kullanım durumunda katalitik aktivitede önemli düşüşler gözlenmemiş, katalizör stabilitesini korumuştur.

Bu çalışmanın devamında,

- ❖ Sentezlenen katalizörlere çeşitli gruplar eklenebilir, ikili metal (bimetalik) karışımlarının verime etkisi incelenebilir.
- ❖ Montmorillonit kullanılmadan önce çeşitli homojen asitlerle muamele edilebilir, sütunlama işlemi yapılabilir.
- ❖ Reaksiyon ortamına çeşitli çözücüler ve iyonik sıvılar eklenerek verimler arttırılabilir.
- ❖ Kalsinasyon sıcaklığı, katalizör miktarı gibi parametrelerin verimlere etkisi incelenebilir.
- ❖ Montmorillonit destekli sentezlenen krom katalizörü özellikle fufurala seçici olduğu için biyokütle uygulamaları (özellikle hemiselüloz içeriği yüksek olan) ksiloz sonuçları dikkate alınarak yeniden optimize edilebilir.
- ❖ Biyokütle sonuçlarına göre optimizasyonu yapılan platform kimyasallardan asıl hedef olan değerli kimyasal üretimi (GVL gibi) için uygun koşullar belirlenebilir.

6. KAYNAKÇA

Bhaumik, P., & Dhepe, P. L. (2016). Solid acid catalyzed synthesis of furans from carbohydrates. *Catalysis Reviews*, 58(1), 36-112.

Budzianowski, W. M., & Postawa, K. (2016). Total Chain Integration of sustainable biorefinery systems. *Applied Energy*, 184, 1432-1446.

Cao, X., Peng, X., Sun, S., Zhong, L., Chen, W., Wang, S., & Sun, R. C. (2015). Hydrothermal conversion of xylose, glucose, and cellulose under the catalysis of transition metal sulfates. *Carbohydrate Polymers*, 118, 44-51.

Chareonlimkun, A., Champreda, V., Shotipruk, A., & Laosiripojana, N. (2010). Reactions of C 5 and C 6-sugars, cellulose, and lignocellulose under hot compressed water (HCW) in the presence of heterogeneous acid catalysts. *Fuel*, 89(10), 2873-2880.

Clark, J. H., & Macquarrie, D. J. (1996). Environmentally friendly catalytic methods. *Chemical Society Reviews*, 25(5), 303-310.

Climent, M. J., Corma, A., & Iborra, S. (2014). Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels. *Green Chemistry*, 16(2), 516-547.

de Souza, R. L., Yu, H., Rataboul, F., & Essayem, N. (2012). 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) production from hexoses: limits of heterogeneous catalysis in hydrothermal conditions and potential of concentrated aqueous organic acids as reactive solvent system. *Challenges*, 3(2), 212-232.

De, S., Saha, B., & Luque, R. (2015). Hydrodeoxygenation processes: Advances on catalytic transformations of biomass-derived platform chemicals into hydrocarbon fuels. *Bioresource technology*, 178, 108-118.

Debecker, D. P., Stoyanova, M., Rodemerck, U., Eloy, P., Léonard, A., Su, B. L., & Gaigneaux, E. M. (2010). Thermal Spreading As an Alternative for the Wet Impregnation Method: Advantages and Downsides in the Preparation of MoO₃/SiO₂-Al₂O₃ Metathesis Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(43), 18664-18673.

Deng, W., Zhang, Q., & Wang, Y. (2015). Catalytic transformations of cellulose and its derived carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural, levulinic acid, and lactic acid. *Science China Chemistry*, 58(1), 29-46.

Deuschmann, O., Knözinger, H., Kochloefl, K., & Turek, T. (2009). Heterogeneous catalysis and solid catalysts. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.

Dhepe, P. L., & Sahu, R. (2010). A solid-acid-based process for the conversion of hemicellulose. *Green Chemistry*, 12(12), 2153-2156.

Doelle, H. W., & DaSilva E. J. (2009). Biorefinery Concept for Sustainability and Human Development, *Biotechnology*, Volume XV, 21-33.

Gallezot, P. (2007). Catalytic routes from renewables to fine chemicals. *Catalysis today*, 121(1), 76-91.

García-Sancho, C., Agirrezabal-Telleria, I., Güemez, M. B., & Maireles-Torres, P. (2014). Dehydration of d-xylose to furfural using different supported niobia catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 152, 1-10.

Guo, F., Fang, Z., Xu, C. C., & Smith, R. L. (2012). Solid acid mediated hydrolysis of biomass for producing biofuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38(5), 672-690.

Haber, J., Block, J. H., & Delmon, B. (1995). Manual of methods and procedures for catalyst characterization (Technical Report). *Pure and applied Chemistry*, 67(8-9), 1257-1306.

Hara, M., Nakajima, K., & Kamata, K. (2015). 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.

Hu, L., Lin, L., Wu, Z., Zhou, S., & Liu, S. (2015). Chemocatalytic hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 174, 225-243.

Jankovič, L., & Komadel, P. (2003). Metal cation-exchanged montmorillonite catalyzed protection of aromatic aldehydes with Ac₂O. *Journal of catalysis*, 218(1), 227-233.

Jiang, Y., Wang, X., Cao, Q., Dong, L., Guan, J., & Mu, X. (2016). Chemical Conversion of Biomass to Green Chemicals. In *Sustainable Production of Bulk Chemicals* (pp. 19-49). Springer Netherlands.

Jiménez-Morales, I., Moreno-Recio, M., Santamaría-González, J., Maireles-Torres, P., & Jiménez-López, A. (2015). Production of 5-hydroxymethylfurfural from glucose

using aluminium doped MCM-41 silica as acid catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 164, 70-76.

Käldström, M., Kumar, N., & Murzin, D. Y. (2011). Valorization of cellulose over metal supported mesoporous materials. *Catalysis Today*, 167(1), 91-95.

Kloprogge, J. T., Mahmutagic, E., & Frost, R. L. (2006). Mid-infrared and infrared emission spectroscopy of Cu-exchanged montmorillonite. *Journal of colloid and interface science*, 296(2), 640-646.

Kumar Dutta, D., Jyoti Borah, B., & Pollov Sarmah, P. (2015). Recent advances in metal nanoparticles stabilization into nanopores of montmorillonite and their catalytic applications for fine chemicals synthesis. *Catalysis Reviews*, 57(3), 257-305.

Kumar, B. S., Dhakshinamoorthy, A., & Pitchumani, K. (2014). K10 montmorillonite clays as environmentally benign catalysts for organic reactions. *Catalysis Science & Technology*, 4(8), 2378-2396.

Kumar, P., Barrett, D. M., Delwiche, M. J., & Stroeve, P. (2009). Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. *Industrial & engineering chemistry research*, 48(8), 3713-3729.

Li, H., Chen, X., Ren, J., Deng, H., Peng, F., & Sun, R. (2015). Functional relationship of furfural yields and the hemicellulose-derived sugars in the hydrolysates from corncob by microwave-assisted hydrothermal pretreatment. *Biotechnology for biofuels*, 8(1), 127.

Li, H., Deng, A., Ren, J., Liu, C., Lu, Q., Zhong, L., ... & Sun, R. (2014). Catalytic hydrothermal pretreatment of corncob into xylose and furfural via solid acid catalyst. *Bioresource technology*, 158, 313-320.

Li, H., Ren, J., Zhong, L., Sun, R., & Liang, L. (2015). 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.

Lourvanij, K., & Rorrer, G. L. (1994). Dehydration of glucose to organic acids in microporous pillared clay catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 109(1), 147-165.

Machado, G., Leon, S., Santos, F., Lourega, R., Dullius, J., Mollmann, M. E., & Eichler, P. (2016). Literature review on furfural production from Lignocellulosic biomass. *Natural Resources*, 7(03), 115.

MATVEEVA, V. G., SULMAN, E. M., MANAENKOV, O. V., FILATOVA, A. E., KISLITZA, O. V., SIDOROV, A. I., ... & SULMAN, M. G. Cellulose Conversion to Polyols with Ru-containing Polymeric Catalysts.

McCabe, L.W., Smith, J.C. ve Harriot, P. (1993), Unit Operations of Chemical Engineering, Mc Graw Hill, New York.

Mukherjee, A., Dumont, M. J., & Raghavan, V. (2015). Review: sustainable production of hydroxymethylfurfural and levulinic acid: challenges and opportunities. *Biomass and Bioenergy*, 72, 143-183.

Pholjaroen, B., Li, N., Wang, Z., Wang, A., & Zhang, T. (2013). Dehydration of xylose to furfural over niobium phosphate catalyst in biphasic solvent system. *Journal of Energy Chemistry*, 22(6), 826-832

Rasmussen, H., Sørensen, H. R., & Meyer, A. S. (2014). Formation of degradation compounds from lignocellulosic biomass in the biorefinery: sugar reaction mechanisms. *Carbohydrate research*, 385, 45-57.

Romero, A., Nieto-Márquez, A., & Alonso, E. (2017). Bimetallic Ru: Ni/MCM-48 catalysts for the effective hydrogenation of d-glucose into sorbitol. *Applied Catalysis A: General*, 529, 49-59.

S. Dharme, and V. V. Bokade (2011). Esterification of levulinic acid to n-butyl levulinate over heteropolyacid supported on acid-treated clay. *Journal of Natural Gas Chemistry*, vol. 20, pp. 18– 24.

Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata C., Sluiter, J. ve Templeton, D. (2008a), "Determination of Ash in Biomass", Technical Report NREL/TP-510-42622 January.

Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata C., Sluiter, J. ve Templeton, D. (2008c), "Determination of Extractives in Biomass," Technical Report NREL/TP-510-42619 January.

Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Templeton, D. ve Crocker, D., (2008b), "Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass," Technical Report NREL/TP-510-42618 Revised April.

Storck, S., Bretinger, H., & Maier, W. F. (1998). Characterization of micro-and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis. *Applied Catalysis A: General*, 174(1), 137-146.

Tao, Y., Schwartz, S., Wu, C. Y., & Mazyck, D. W. (2005). Development of a TiO₂/AC composite photocatalyst by dry impregnation for the treatment of methanol in humid airstreams. *Industrial & engineering chemistry research*, 44(19), 7366-7372.

Tong, D. S., Xia, X., Luo, X. P., Wu, L. M., Lin, C. X., Yu, W. H., ... & Zhong, Z. K. (2013). Catalytic hydrolysis of cellulose to reducing sugar over acid-activated montmorillonite catalysts. *Applied Clay Science*, 74, 147-153.

Verendel, J. J. (2012). *Transition Metal Catalysis for Selective Synthesis and Sustainable Chemistry* (Doctoral dissertation, Acta Universitatis Upsaliensis).

Volzone, C., Rinaldi, J. O., & Ortiga, J. (2002). N₂ and CO₂ Adsorption by TMA- and HDP-Montmorillonites. *Materials Research*, 5(4), 475-479.

Weingarten, R., Conner, W. C., & Huber, G. W. (2012). 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.

Yadav, G. D. (2005). Synergism of clay and heteropoly acids as nano-catalysts for the development of green processes with potential industrial applications. *Catalysis Surveys from Asia*, 9(2), 117-137.

Yang, Y., Hu, C. W., & Abu-Omar, M. M. (2012). Synthesis of furfural from xylose, xylan, and biomass using AlCl₃· 6 H₂O in biphasic media via xylose isomerization to xylulose. *ChemSusChem*, 5(2), 405-410.

Yu, F., Thomas, J., Smet, M., Dehaen, W., & Sels, B. F. (2016). Molecular design of sulfonated hyperbranched poly (arylene oxindole) s for efficient cellulose conversion to levulinic acid. *Green Chemistry*, 18(6), 1694-1705.

Z. Fang, B. Liu, J. Luo, Y. Ren, and Z. Zhang (2014). Efficient conversion of carbohydrates into 5- hydroxymethylfurfural catalyzed by the chromium-exchanged montmorillonite K-10 clay. *Biomass and Bioenergy*, vol. 60, pp. 171 -177.

Zhang, L., Xi, G., Chen, Z., Qi, Z., & Wang, X. (2017). Enhanced formation of 5-HMF from glucose using a highly selective and stable SAPO-34 catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 307, 877-883.

Zhang, T., Li, W., Xu, Z., Liu, Q., Ma, Q., Jameel, H., ... & Ma, L. (2016). Catalytic conversion of xylose and corn stalk into furfural over carbon solid acid catalyst in γ -valerolactone. *Bioresource technology*, 209, 108-114.

Zhou, C. H., Xia, X., Lin, C. X., Tong, D. S., & Beltramini, J. (2011). Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels. *Chemical Society Reviews*, 40(11), 5588-5617. Deutschmann, O., Knözinger, H., Kochloefl, K., & Turek, T. (2009). Heterogeneous catalysis and solid catalysts. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.

Zhou, Q. L. (2015). Transition-Metal Catalysis and Organocatalysis: Where Can Progress Be Expected?. *Angewandte Chemie International Edition*.