



T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



YÜKSEK LİSANS TEZİ

5 HİDROKSİMETİLFURFURAL'DAN (HMF)

2,5 DİMETİLFURAN (DMF) ÜRETİMİ

Merve ESEN KEÇECİ

DANIŞMAN
Doç. Dr. Solmaz AKMAZ

II. DANIŞMAN
Prof. Dr. Mehmet Ali GÜRKAYNAK

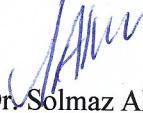
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı Programı

İSTANBUL-2018

Bu çalışma 30.11.2018 Tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı, Proses ve Reaktör Tasarımı Programı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

TEZ JÜRİSİ


Doç. Dr. Solmaz AKMAZ
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi


Prof. Dr. Faruk ÖKSÜZÖMER
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakülte


Doç. Dr. Hale BERBER
Yıldız Tenik Üniversitesi
Kimya-Metalurji Fakültesi



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa’nın aboneli olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin FYL-2017-24265 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Bu tez, 214M149 numaralı TÜBİTAK projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans eğitimim boyunca, Tübitak bursiyeri olarak yanında çalıştığım maddi manevi yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, hayatımdaki değeri ve yeri çok farklı olan saygıdeğer danışman hocam sevgili Doç. Dr. Solmaz AKMAZ'a bu yolda bana verdiği öğretiler için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tübitak ve tez çalışmaları boyunca bilgi ve birikimlerini esirgemeyen, yol gösteren saygıdeğer danışman hocam sayın Prof. Dr. Mehmet Ali GÜRKAYNAK'a ve proje kapsamında yardımlarını esirgemen saygıdeğer hocam sayın Prof. Dr. Serkan Naci KOÇ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Proje ve tez kapsamında analizler hususunda yardımcı olan ve neşesini her zaman yansıtan değerli hocam Arş. Gör. Hasan ÖZDEMİR'e, desteklerini ve ilgisini esirgemeyen saygıdeğer hocam Prof. Dr. Mehmet Ali Faru ÖKSÜZÖMER'e çok teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım boyunca dostluğunu, neşesini ve ilgisini hiçbir aman eksik etmeyen, her zaman beraber, omuz omuza çalıştığım çok sevgili Esra SEZGİN'e değerli dostluğu ve kardeşliği için çok teşekkür ederim. Aynı laboratuvarı, sevinçlerimizi, üzüntülerimizi paylaştığımız sevgili dostum, kardeşim Seranay AKYOL'a çok teşekkür ederim. Hayatım boyunca kardeşim olan, derdimi paylaşan can dostum Ezgi EREN'e hayatımda olduğu ve destekleri için çok teşekkür ederim. Değerli dostlukları için Gözde KUBAL'a, Saliha KUNDUZ'a, Melike OCAK'a çok teşekkür ederim.

Tezimin uygulama kısmını destekleyen İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'ne ve bursiyeri olduğum TÜBİTAK birimine teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan, beni destekleyen, her kararımdaya benimle birlikte hareket eden ve üzerimdeki emeğini ve sevgisini tarif edemeyeceğim eşim, sevgili Onur KEÇECİ'ye hayatımda olduğu ve ruhumla hissetmeme vesile olduğu için minnettirim.

Beni büyüten, benim ben olmama vesile olan, üzerimdeki emeğini hiçbir şekilde ödemeyeceğim sevgili anneannem Raşide KARES ve dedem Ali Osman KARES'e, beni benden daha iyi bilen ve yardımlarını esirgemeyen çok değerli ağabeyim Muharrem ESEN'e, her zaman yanımda olan birick dayım Mustafa KARES'e, benim her zaman küçük kız kardeşim olarak kalacak, hayatımdaki yeri ve önemini ifade edemeyeceğim Kübra ESEN'e, bu yaşa ve bu noktaya gelmeme vesile olan, eğitimim için çaba sarf eden sevgili babam Mustafa ESEN' çok teşekkür ederim.

Tezimi, her zaman dimdik ayakta duran, örnek aldığım ve her zaman örnek alacağım, kalbimdeki ve ruhumdaki yeri asla değişmeyecek, her zaman yanımda ve benimle olan, sınav stresimi benden daha çok yaşayan, dualarını esirgemeyen, her zaman mutlu olmasını istediğim biricik can annem saygıdeğer Gülferrah ESEN'e hediye ediyorum. Onun emeklerine, benim bu noktaya gelmem için gösterdiği gayrete minnettirim, hayat boyu da minnettar kalacağım.

Kasım 2018

Merve ESEN KEÇECİ

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ	viii
TABLO LİSTESİ.....	xii
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xiv
ÖZET	xvi
SUMMARY	xviii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR.....	3
2.1. YENİLENEBİLİR ENERJİ, BİYOKÜTLE	3
2.1.1. Biyokütle Kaynakları-Lignoselüozik Biyokütle.....	4
2.1.2.1. Selüloz, Hemiselüloz	6
2.1.2.2. Lignin.....	8
2.1.3. Lignoselüozik Biyokütlenin, Selülozun Yakıt Kimyasallarına Dönüşümü	10
2.1.4. Lignoselüozik Biyokütlenin, Selülozun Furan Türevlerine Dönüşümü.....	12
2.2. 5-HİDROKSİMETİLFURFURAL (HMF)	14
2.2.1. 5-HidroksimetilFurfural Yapısı ve Sentezi	14
2.2.2. 5- HidroksimetilFurfural'den Elde Edilen Bileşikler	22
2.3. 2,5-DİMETİL FURAN (2,5-DMF, DMF)	26
2.3.1. Biyoyakıtlar- 2,5-Dimetilfuran.....	26
2.3.1.1. Etanol, Bütanol	27
2.3.1.2. Biyodizel	27
2.3.1.3. 2,5-Dimetilfuran (DMF)	28
2.3.2. 2,5-Dimetilfuran Sentezi	30
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	38
3.1. MALZEME	38
3.2. YÖNTEM.....	39
3.2.1. 5-Hidroksimetilfurfural'dan (HMF) 2,5-Dimetilfuran (DMF) Eldesi için Katalizörlerin Hazırlanması	39

3.2.1.1. <i>Co(II) Asetat Tetrahidrat Tuzundan (C₄H₈CoO₄.4H₂O), Co Katalizörünün Hazırlanması</i>	39
3.2.1.2. <i>Co/Mn Katalizörlerinin Hazırlanması</i>	40
3.2.1.3. <i>Ru/Co Katalizörlerinin Hazırlanması</i>	41
3.2.1.4. <i>Ru-Co/SiO₂ Katalizörünün Sol-Gel Metodu Kullanılarak Hazırlanması</i>	43
3.2.1.5. <i>Me (Mn, Fe, Cu) -Co/SiO₂ Sol-Gel Katalizörleri</i>	43
3.2.1.6. <i>Me/SiO₂ Katalizörlerinin Hazırlanması</i>	44
3.2.2. <i>Katalizör Karakterizasyonu</i>	44
3.2.2.1. <i>Brunauer-Emmtt-Teller; BET metodu</i>	44
3.2.2.2. <i>X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi</i>	44
3.2.2.3. <i>Geçigenlik Elektron Mikroskobu (TEM) Analizi</i>	45
3.2.2.4. <i>X-Işını Fotoelektron (XPS) Spektroskopisi</i>	45
3.2.2.5. <i>İnduktif Kapling Plazma Kütle Spektroskopisi (ICP-MS)</i>	45
3.2.2.6. <i>Sıcaklık Programlamalı İndirgeme (TPR) Analizi</i>	45
3.2.3. <i>5-Hidroksimetilfurfural'dan (HMF) 2,5-Dimetilfuran (DMF) Oluşum Reaksiyonları</i>	46
3.2.3.1. <i>Hidrojenasyon Reaksiyonlarında Kullanılan Reaksiyon Düzeneği/Sistemi</i>	46
3.2.3.2. <i>Gaz Kromatografisi Kütle Spektroskopisi (GC-MS) Cihazı ile Hidrojenasyon Reaksiyonu Ürün Analizi</i>	48
4. BULGULAR	52
4.1. CO KATALİZÖRLER İLE HMF'DEN DMF OLUŞUMU	52
4.2. CO/MN KATALİZÖRLERİ İLE HMF'DEN DMF OLUŞUMU	54
4.3. FARKLI REAKSİYON SICAKLIĞI VE REAKSİYON SÜRELERİNİN DMF VERİMİ ÜZERİNE ETKİSİ	55
4.3.1. <i>Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi</i>	55
4.3.2. <i>Reaksiyon Süresinin Etkisi</i>	57
4.4. FARKLI ÇÖZÜCÜ VE FARKLI H₂ BASINCININ DMF VERİMİ ÜZERİNE ETKİSİ	58
4.4.1. <i>Başlangıç Reaksiyon Basıncının Etkisi</i>	58
4.4.2. <i>Çözücü Etkisi</i>	59
4.5. CO/MN (50/50) KATALİZÖRÜNÜN TEKRAR KULLANILABİLİRLİĞİ	60
4.6. RU/CO KATALİZÖRLER İLE HMF'DEN DMF OLUŞUMU	61
4.7. RU-CO/SİO₂ KATALİZÖRÜ İLE HMF'DEN DMF OLUŞUMU	62
4.7.1. <i>Ru-Co/SiO₂ Katalizörünün Hidrojenasyon Reaksiyonları Üzerinde Sıcaklık ve Sürenin Etkisi</i>	64
4.7.2. <i>Ru-Co/SiO₂ Katalizörünün Etkinliği Üzerinde Basıncın Etkisi</i>	66

4.7.3. Ru-Co/SiO ₂ Katalizörünün Etkinliği Üzerinde %Co Miktarının Etkisi.....	67
4.7.4. Reaksiyon Ortamında RuCo/SiO ₂ Katalizör Miktarının Etkinlik Üzerindeki Etkisi	68
4.7.5. Ru-Co/SiO ₂ Katalizörünün Tekrar Kullanılabilirliği	70
4.8. FARKLI ME-CO/SiO ₂ KATALİZÖRLERİ İLE HMF'DEN DMF OLUŞUMU	71
4.9. KATALİZÖRLERİN KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI	72
4.9.1. BET Yüzey Alanı Analizi	72
4.9.2. X-Işını Kırınım (XRD) Desenleri.....	73
4.9.3. Ru-Co/SiO ₂ Katalizörüne Ait TEM Görüntüleri.....	79
4.9.4. X-Işını Fotoelektron (XPS) Analiz Sonuçları	80
4.9.5. ICP-MS Sonuçları	86
4.9.6. TPR Analiz Sonuçları.....	86
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	89
KAYNAKLAR.....	95
EKLER	103
ÖZGEÇMİŞ	104

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Lignoselülozik Biyokütlenin Yapıtaşları (Alonso ve diğ., 2012).	5
Şekil 2.2: Lignin Yapısını Oluşturan Monomerler (Alonso ve diğ.,2012).....	8
Şekil 2.3: Yumuşak Ağaçlardan Elde Edilen Lignin Yapı Modeli (Chen H.,2014).	9
Şekil 2.4: Selülozik Hammaddenin Yakıt Kimyasallarına Dönüşümü (Alonso ve diğ.,2012).....	11
Şekil 2.5: HMF'den Oluşan Ürünler (Choi ve diğ., 2015).....	12
Şekil 2.6: Furfural'den Elde Edilen Bileşikler (Choi ve diğ., 2015).	13
Şekil 2.7: HMF'den Türeyen Kimyasallar (Teong ve diğ., 2014).	15
Şekil 2.8: Glikozdan HMF Oluşumu (Yang ve diğ., 2013).....	15
Şekil 2.9: HMF'den LA ve FA Oluşumu (Ranoux ve diğ., 2013).	17
Şekil 2.10: Selülozdan HMF Oluşumu (Wang ve diğ., 2014).....	21
Şekil 2.11: HMF'nin Katalitik Hidrojenasyon Reaksiyonları (Tong ve diğ., 2010).	23
Şekil 2.12: HMF'nin Katalitik Oksidasyon Reaksiyonları (Tong ve diğ., 2010).....	23
Şekil 2.13: 5-HMF'den 2,5-FDCA Oluşumu (Tong ve diğ., 2010).	24
Şekil 2.14: 2,5-FDCA'dan Oluşan Bileşikler (Werp ve diğ., 2004).	24
Şekil 2.15: HMF'den Elde Edilen Kimyasallar (Putten ve diğ., 2013).	25
Şekil 2.16: 2,5-Dimetilfuran Molekülü (Zhong ve diğ., 2010).	28
Şekil 2.17: Selülozdan DMF Sentezi Reaksiyon Adımları (Binder ve Raines, 2009).	31
Şekil 2.18: HMF'nin DMF'ye Dönüşüm Reaksiyon Mekanizması (Iriundo ve diğ., 2017).....	31
Şekil 3.1: Kobalt/Mangan (Co/Mn) Katalizörünün Hazırlık Prosedürü.....	40
Şekil 3.2: Ru/Co Katalizörünün İndirgeme Adımının Şematik Gösterimi.....	41
Şekil 3.3: Azot Gaz Akışı Altında Kurutma İşleminin Gerçekleştiği Etüv.....	42
Şekil 3.4: Hidrojenasyon Reaksiyonları için Kullanılan Mikro Reaktör Sistemi.	47

Şekil 3.5: Gaz Kromatografisi Kütle Spektroskopisi (GC-MS) Cihazı.....	48
Şekil 3.6: HMF'den DMF Oluşum, Belirleme Adımları.	49
Şekil 3.7: Hidrojenasyon Reaksiyonu için Kullanılan DMF Standart Grafiği.....	51
Şekil 3.8: Hidrojenasyon Reaksiyonu için Kullanılan HMF Standart Grafiği.....	51
Şekil 4.1: Co Katalizörünün Farklı Reaksiyon Sıcaklıklarındaki % DMF Verimi ve % HMF Dönüşüm Değerleri (Reaksiyon ortamı: katalizör: 0,2 g, HMF: 0,5 g, THF: 23 g, Naftalen (iç standart): 0,013 g, Reaksiyon şartları: 6 saat, 10 bar H ₂).	54
Şekil 4.2: Farklı Oranlarda Hazırlanan Co/Mn Katalizörlerinin % DMF ve % HMF Dönüşümü Üzerine Etkisi (Reaksiyon ortamı: katalizör: 0,2g, HMF: 0,5 g, THF:23 g, Naftalen (iç standart): 0,013 g, Reaksiyon Şartları: 150 °C, 6 saat, 10 bar H ₂).	55
Şekil 4.3: Co/Mn (50/50) Katalizörü ile Gerçekleştirilen Hidrojenasyon Denemelerinde Sıcaklığın Etkisi (Reaksiyon ortamı: katalizör: 0,2 g, HMF: 0,5 g, THF: 23 g, Naftalen (iç standart): 0,013 g, Reaksiyon şartları: 6 saat, 15 bar H ₂).	56
Şekil 4.4: Co/Mn (50/0) Katalizörü ile Gerçekleştirilen Hidrojenasyon Denemelerinde Sürenin Etkisi (Reaksiyon ortamı katalizör: 0,2 g, HMF:0,5 g, THF: 23 g, Naftalen (iç standart): 0,013 g, Reaksiyon şartları 180 °C, 15 bar H ₂).	58
Şekil 4.5: Co/Mn (100/15) Katalizör ile Gerçekleştirilen Hidrojenasyon Reaksiyonların Başlangıç H ₂ Basıncının Etkisi (Reaksiyon ortamı: katalizör: 0,2 g, HMF: 0,5 g, THF: 23 g, Naftalen (iç standart): 0,013 g, Reaksiyon şartları: 180 °C, 3 saat).	59
Şekil 4.6: Co/Mn (50/50) Katalizörü ile Gerçekleştirilen Tekrarlanabilirlik Deneme Sonuçları (Reaksiyon şartları: 180 °C, 3 saat, 15 bar H ₂).	61
Şekil 4.7: Ru/SiO ₂ , Co/SiO ₂ ve Ru-Co/SiO ₂ sol-gel Katalizörlerinin Etkinliklerinin Karşılaştırılması (Reaksiyon ortamı: katalizör: 0,2 g, HMF:0,5 g, THF: 23 g, Naftalen (iç standart): 0,013 g, Reaksiyon şartları: 180 °C, 2 saat, 15 bar H ₂).	63
Şekil 4.8: Ru-Co/SiO ₂ Etkinliği Üzerinde Reaksiyon Sıcaklığı ve Süre Etkisi (Reaksiyon ortamı: katalizör: 0,2 g, HMF:0,5 g, THF: 23 g, Naftalen (iç standart): 0,013 g, Reaksiyon şartları:15 bar H ₂).	65
Şekil 4.9: Ru-Co/SiO ₂ Etkinliği Üzerinde H ₂ Basıncının Etkisi (Reaksiyon ortamı: katalizör: 0,2 g, HMF:0,5 g, THF: 23 g, Naftalen (iç standart): 0,013 g, Reaksiyon şartları: 160 °C, 0,5 saat).	67
Şekil 4.10: Ru-Co/SiO ₂ Etkinliği Üzerinde %Co Miktarının Etkisi (Reaksiyon ortamı: katalizör: 0,2 g, HMF:0,5 g, THF:23 g, Naftalen (iç standart): 0,013 g, Reaksiyon şartları: 160 °C, 0,5 saat, 15 bar H ₂).	68
Şekil 4.11: Ru-Co/SiO ₂ Katalizör Miktarının Etkinlik Üzerindeki Etkisi (Reaksiyon ortamı: HMF: 0,5 g, THF: 23 g, Naftalen (iç standart): 0,013 g, Reaksiyon şartları: 180 °C, 2 saat, 15 bar H ₂).	69

Şekil 4.12: Ru-Co/SiO ₂ Katalizörünün Tekrar Kullanılabilirlik Denemelerinden Elde Edilen Veriler (Reaksiyon ortamı: HMF: 0,5 g, THF: 23 g, Naftalen (iç standart): 0,013 g, Reaksiyon Şartları: 180 °C, 2 saat, 15 bar H ₂).	71
Şekil 4.13: Farklı Me-Co/SiO ₂ Katalizörlerinin Hidrojenasyon Reaksiyonundaki Etkinliklerinin Kıyaslanması (Reaksiyon ortamı: katalizör: 0.2 g, HMF: 0.5 g, THF: 23 g, Naftalen (iç standart): 0.013 g, Reaksiyon şartları: 180 °C, 3 saat, 15 bar H ₂).	72
Şekil 4.14: Co Katalizörünün XRD Deseni.	73
Şekil 4.15: Co/Mn (100/15) Katalizörünün XRD Deseni.	74
Şekil 4.16: Co/Mn (50/50) Katalizörünün XRD Deseni.	75
Şekil 4.17: Co/Mn (30/70) Katalizörünün XRD Deseni.	75
Şekil 4.18: Ru/Co Katalizörüne Ait XRD Deseni.	76
Şekil 4.19: Ru-Co/SiO ₂ (%3,9 Co) Katalizörünün XRD Deseni.	77
Şekil 4.20: Ru-Co/SiO ₂ (%7,86 Co) Katalizörünün XRD Deseni.	77
Şekil 4.21: Ru-Co/SiO ₂ (%11,8 Co) Katalizörünün XRD Deseni.	78
Şekil 4.22: Ru-Co/SiO ₂ Katalizörüne Ait TEM Görüntüleri.	79
Şekil 4.23: NaBH ₄ ile İndirgenen Co/Mn (50/50) Katalizörünün Co Metali için XPS Sonucu.	80
Şekil 4.24: NaBH ₄ ile İndirgenen Co/Mn (50/50) Katalizörünün Birinci Kullanım Sonrası Co Metali için XPS Sonucu.	81
Şekil 4.25: Co/Mn (50/50) Katalizörünün Dördüncü Kullanım Sonrası Co Metali için XPS Sonucu.	81
Şekil 4.26: Co/Mn (50/50) Katalizörünün Mn Metali için XPS Sonucu.	82
Şekil 4.27: NaBH ₄ ile İndirgenen Co/Mn (50/50) Katalizörünün Birinci Kullanım Sonrası Mn Metali için XPS Sonucu.	83
Şekil 4.28: Co/Mn (50/50) Katalizörünün Dördüncü Kullanım Sonrası Mn Metali için XPS Sonucu.	83
Şekil 4.29: Ru-Co/SiO ₂ Katalizörünün Co Metali için XPS Sonucu.	84
Şekil 4.30: Ru-Co/SiO ₂ Katalizörünün Birinci Kullanım Sonrası Co Metali için XPS Sonucu.	85
Şekil 4.31: Ru-Co/SiO ₂ Katalizörünün Beşinci Kullanım Sonrası Co Metali için XPS Sonucu.	85

Şekil 4.32: Ru-Co/SiO ₂ Katalizörü için TPR Analiz Sonucu.....	87
Şekil 4.33: Ru/SiO ₂ Katalizörü için TPR Analiz Sonucu.....	87
Şekil 4.34: Co/SiO ₂ Katalizörü için TPR Analiz Sonucu.....	88



TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1: US DOE Tarafından Yıllara Göre Belirlenen Biyo-temelli Kimyasallar.	4
Tablo 2.2: Lignoselülozik Beslemelerin Yüzde Bileşenleri (Kuru Ağırlık) (Mosier ve diğ.,2005).....	6
Tablo 2.3: 5-Hidroksimetilfurfural'ın Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri (Putten ve diğ., 2013).....	16
Tablo 2.4: HMF Dehidrasyonu için Kullanılan Katalizörler (Lewkowski, 2001).	18
Tablo 2.5: Bitkisel Yağlardan Elde Edilen Biyodizel Çeşitlerinin Özellikleri (Agarwal, 2007).....	28
Tablo 2.6: DMF, Alkol ve Fosil Yakıtların Fizikokimyasal Özellikleri (Qian ve diğ., 2015).....	29
Tablo 3.1: Me-Co/SiO ₂ Katalizörlerinde Yer Alan Madde Miktarları.....	44
Tablo 4.1: Co Katalizörü için NaBH ₄ Miktarının DMF Verimi Üzerine Etkisi.....	52
Tablo 4.2: Co Katalizörü ile Gerçekleştirilen Denemelerde Sıcaklığın DMF Verimi Üzerine Etkisi.	53
Tablo 4.3: Farklı Oranlarda Hazırlanan Co/Mn Katalizörleri ile Elde Edilen % DMF Verimi ve % HMF Dönüşüm Değerleri.	54
Tablo 4.4: Co/Mn (50/50) Katalizörü ile Gerçekleştirilen Hidrojenasyon Denemelerinde Sıcaklığın Etkisi.....	56
Tablo 4.5: Co/Mn (50/50) Katalizörü ile Gerçekleştirilen Hidrojenasyon Denemelerinde Sürenin Etkisi.	57
Tablo 4.6: Co/Mn (100/15) Katalizörü ile Gerçekleştirilen Hidrojenasyon Reaksiyonlarına Başlangıç Reaksiyon H ₂ Basıncının Etkisi.	59
Tablo 4.7: Co/Mn (100/15) Katalizörü ile Gerçekleştirilen Hidrojenasyon Reaksiyonlarına Çözücü Etkisi.....	60
Tablo 4.8: Co/Mn (50/50) Katalizörü ile Gerçekleştirilen Tekrarlanabilirlik Deneme Sonuçları.....	61
Tablo 4.9: NaBH ₄ ile İndirgenen Ru/Co ve Co/Mn (50/50) Katalizörleri ile Gerçekleştirilen Hidrojenasyon Reaksiyonlarından Elde Edilen Veriler.	62

Tablo 4.10: Ru/SiO ₂ , Co/SiO ₂ ve Ru-Co/SiO ₂ Sol-gel Katalizörlerinden Elde Edilen Veriler.....	63
Tablo 4.11: Ru-Co/SiO ₂ Etkinliği Üzerine Reaksiyon Sıcaklığı ve Sürenin Etkisi.....	64
Tablo 4.12: Ru-Co/SiO ₂ Etkinliği Üzerinde H ₂ Basıncının Etkisi.....	66
Tablo 4.13: Ru-Co/SiO ₂ Etkinliği Üzerinde % Co Miktarının Etkisi.....	67
Tablo 4.14: Ru-Co/SiO ₂ Katalizör Miktarının Etkinlik Üzerine Etkisi.....	69
Tablo 4.15: Ru-Co/SiO ₂ Katalizörünün Tekrar Kullanılabilirlik Denemelerinden Elde Edilen Veriler.....	70
Tablo 4.16: Farklı Me-Co/SiO ₂ Katalizörlerinin Hidrojenasyondaki Etkinliklerinin Karşılaştırılması.....	71
Tablo 4.17: BET Yüzey Alanı Analizi Sonuçları.....	73
Tablo 4.18: Katalizörlerdeki Co Metallerinin Tanecik Kristalit Boyutları.....	79
Tablo 4.19: Co/Mn (50/50) Katalizörü ICP-MS Analizi ile Belirlenen Metal İçeriği.....	86

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
rpm	: Devir/Dakika
ml	: Mililitre
dk	: Dakika
atm	: Atmosfer (Birim)
MJ	: Megajoule
G	: Gram
Kg	: Kilogram
m³	: Metreküp
cSt	: CentiStokes
°C	: Derece Santigrat
MPa	: Mega Paskal
mmol	: Milimol
pH	: Hidrojenin Gücü (Power of Hydrogen)

Kısaltmalar	Açıklama
HMF	: 5-Hidroksimetilfurfural
DMF	: 2,5-Dimetilfuran
GC-MS	: Gaz Kromatografisi Kütle Spektroskopisi
XRD	: X-Işını Kırınımı
XPS	: X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
THF	: Tetrahidrofuran
BET	: Brunauer, Emmet ve Teller
TEM	: Geçirgenlik Elektron Mikroskobu
TPR	: Sıcaklık Programlamalı İndirgeme
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
US DOE	: Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığı
DSI	: Direkt Kıvılcım Ateşlemesi
2,5-DFE	: 2,5-Diformilfuran
2,5-BHF	: 2,5-Bis(hidroksimetil)-furan

2,5-FDCA	: 2,5-Furandikarboksili asit
2,5-BHMF	: 2,5-Bishidroksimetilfuran
2,5-DMTHF	: 2,5-Dimetiltetrahidrofuran
MF	: 5-Metilfurfural
MFA	: 2-(hidroksimetil)-5-metilfuran)
PET	: Polietilen Tereftalat
PBT	: Polibütülen Tereftalat
LA	: Levulinik Asit
FA	: Formik Asit
MIBK	: Metil İzobütil Keton
DCM	: Diklorometan
DMSO	: Dimetil Sülfoksit
DMA	: N-N Dimetilasetamit
[EMIM]Cl	: 1-etil-3-metilimidazolyum Klorür
[BMIM]Cl	: 1-bütil-3-metilimidazolyum Klorür
[EMIM]Br	: 1-etil-3-metilimidazolyüm Bromür
[EMIM]BF₄	: 1-etil-3-metilimidazolyüm Tetrafloroborat
RON	: Araştırma Oktan Sayısı (Research Octane Number)
TEOS	: Tetraetil Ortosilikat
FHMW	: Pikin Yarı Yüksekliğindeki Tam Genişliği (Full Width at Hal Maximum)

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

5 HİDROKSİMETİL FURFURAL'DAN (HMF) 2,5 DİMETİLFURAN (DMF) ÜRETİMİ

Merve ESEN KEÇECİ

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Solmaz AKMAZ

II. Danışman: Prof. Dr. Mehmet Ali GÜRKAYNAK

Günümüzde fosil yakıtların giderek azalması ve enerjiye olan ihtiyacın gün geçtikçe artması nedeniyle alternatif enerji kaynaklarının araştırılması hususunda gerçekleştirilen çalışmalar önem kazanmıştır. Biyokütle hem yenilenebilir hem de ekonomik olması ile alternatif enerji kaynağı olarak oldukça dikkat çekmektedir. Biyokütleden elde edilebilecek, kimyasal ve yakıt üretimi için önemli ara ürünlerden biri olan 5-Hidroksimetilfurfural (HMF) ve yakıt ve/veya yakıt katkısı olarak kullanılmaya uygun özellikleri bulunan 2,5-Dimetilfuran (DMF) yenilenebilir enerji eldesinde umut vaat eden bileşiklerdir. Bu çalışma kapsamında biyokütleden elde edilebilen ve değerli kimyasalların, yakıtların eldesinde önemli bir ara ürün olan HMF'den yüksek nitelikte özelliklere sahip bir biyoyakıt olarak nitelendirilen DMF eldesi için yeni katalizörlerin geliştirilmesi hedeflenmiştir.

Gerçekleştirilen çalışmada önce Ru, Co ve Mn tuzlarından literatürde mevcut olmayan tekli ve çoklu katalizörler ortak çöktürme, sol-gel yöntemleri kullanılarak hazırlanmış, takiben H₂ ve NaBH₄ ile indirgeme yöntemleri kullanılarak elde edilmiştir. Elde edilen katalizörler HMF'nin hidrojenasyon ile DMF'ye dönüşüm reaksiyonlarında, sıcaklık, süre, H₂ basıncı, çözücü, katalizör miktarı gibi reaksiyon parametreleri değiştirilerek aktivite testlerine tabii tutulmuştur. Reaksiyon hızı ve seçicilik yönünden etkin bulunan katalizörlerin yüzey alan analizleri için Brunauer-Emmett-Teller; BET metodu, faz yapıları için X-Ray Kırınımı (XRD), metal dağılımları için Geçirgenlik Elektron Mikroskobu (TEM), yüzey yapıları ve içeriğinde yer alan

elementlerin kimyasal ve elektron durumu için X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), katalizörlerin içeriğindeki metal miktarlarını belirlemek için İnduktif Kapling Plazma Kütle Spektroskopisi (ICP-MS), katalizör içeriğindeki metal oksitlerin metalik forma indirgendiği sıcaklığı belirlemek için Sıcaklık Programlamalı İndirgeme (TPR) yöntemleri kullanılmıştır.

Değişik reaksiyon koşullarında farklı oranlarda hazırlanan Co/Mn katalizörleri ile sol-gel yöntemi ile SiO₂ üzerine oturtulan Ru-Co/SiO₂ katalizörlerinin HMF'nin DMF'ye dönüşümünde hem reaksiyon hızı hem de seçicilik yönünden etkili olduğu bulunmuştur. En yüksek dönüşüm ve seçicilik değerlerine literatürde mevcut olmayan %4 oranında Ru içeriğine sahip Ru-Co/SiO₂ sol-gel katalizörü ile ulaşılmıştır. Ayrıca içeriğinde soy metal bulunmayan Co/Mn katalizörleri ile de değişik reaksiyon koşullarında HMF'nin hidrojensasyonu ile DMF'ye dönüşüm reaksiyonlarında yüksek dönüşüm ve seçicilik değerlerine ulaşılabileceği tespit edilmiştir.

Kasım 2018, 104. sayfa.

Anahtar kelimeler: 5-Hidroksimetilfurfural, 2,5-Dimetilfuran, biyoyakıt, enerji, katalizör

SUMMARY

M.Sc. THESIS

PRODUCTION OF 2,5 DIMETHYLFURAN FROM 5-HYDROXYMETHYLFURFURAL-

Merve ESEN KECECI

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Solmaz AKMAZ

Co-Supervisor : Prof. Dr. Mehmet Ali GÜRKAYNAK

Nowadays, the studies on the research of alternative energy sources have gained importance as the fossil fuels are gradually decreasing and the need of energy increases day by day. Biomass is both renewable and economical alternative energy sources, so it is attracted the attention. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) is one of the most important intermediate products produced from biomass and can be used on the chemical and fuel production and 2,5-Dimethylfuran (DMF) has valuable properties for will be used like fuel and/or fuel additives. HMF and DMF are promising compounds for renewable energy. The scope of the study, it is aimed to develop new catalysts for production DMF which has high quality properties biofuel from HMF which is an important intermediate product can be produced from biomass and valuable chemicals, fuels are produced from HMF.

In the study, the mono- or multi- catalysts which were not presented in literature from Ru, Co and Mn salts were prepared using precipitation, sol-gel methods, followed by H₂ or NaBH₄ reduction methods. These catalysts were subjected in activity tests by changing the reaction parameters such as temperature, time, pressure of H₂, solvent, amount of catalyst for DMF production from HMF with hydrogenation process. For catalyst found to be effective for reaction rate and selectivity, Brunauer-Emmett-Teller (BET), X-Ray Diffraction (XRD),

Transmittance Electron Microscopy (TEM), X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Inductive Plasma Mass Spectroscopy (ICP-MS), Temperature Programmed Reduction (TPR) were used to for surface areas analysis, phases structures, metal distribution, chemical and electron status of the elements in the surface structures and content, determine the metal content of the catalysts, determine the temoerature at which metal oxides in the catalysts were reduced to the metallic form, respectively.

Co/Mn catalysts prepared with different ratios and Ru-Co/SiO₂ catalyst placed on SiO₂ by using sol-gel method were found to be effective in both reaction rate and selectivity under different reaction conditions for conversion to DMF from HMF. The highest conversion and selectivity values were obtained with Ru-Co/SiO₂ catalyst with 4% Ru content which was not found in the literature. In addition, it has been determined that hidh conversion and selectivity values can be achieved in the conversion DMF from HMF with hydrogenation reactions under different reaction conditions with Co/Mn catalyst which do not have noble metals.

November 2018, 104. pages.

Keywords: 5-Hydroxymethlyfurfural, 2,5-Dimethylfuran, biofuel, energy, catalyst.

1. GİRİŞ

Dünya genelinde fosil yakıtlar enerji ihtiyacının çoğunu karşılamaktadır. Petrol ve petrol türevleri, sanayide kullanılan kimyasalların üretilmesi için kullanılan önemli temel kaynaklardandır. Doğanın bize sunduğu kömür, doğalgaz, petrol ve bunlardan elde edilen ürünler, hayatımızın olmazsa olmaz yapıtaşlarıdır ve uzun yıllar da bu durumun bu şekilde devam edeceği düşünülmektedir. Fakat insan nüfusundaki artış ve bu artışa paralel olarak taleplerin de gün geçtikçe artması doğal kaynakların bir gün yetersiz kalacağı endişesini doğurmaktadır (Raymond ve diğ., 2007). Bu endişe yeni enerji kaynaklarının araştırılmasına olan eğilimi arttırmaktadır. Petrol ve petrol ürünlerine duyulan bağımlılığı azaltmak, petrolden üretilmeyen yeni kimyasalların üretimini sağlamak, tarım, ormancılık ekonomilerine destek olmak amacıyla biyokütleden enerji üretimi ile ilgili çalışmalar yoğun ilgi toplamaktadır (Perlack ve diğ., 2005).

Biyokütle, yenilenebilir bir kaynak olması ve ucuz olması sebebiyle alternatif enerji kaynakları içerisinde umut vaat etmektedir. (Yang ve diğ.,2010). Biyokütle kaynaklı bileşiklerin ana sınıfını oluşturan karbonhidratların dönüşümünün yüksek olması, önemli kimyasalların sentezi ve dönüşümden elde edilecek enerjinin büyüklüğü açısından önem arz etmektedir. Bio-temelli endüstrinin gelişmesinin etkili dönüşüm yöntemlerinin gelişmesine paralel olarak ilerleyeceği düşünülmektedir (Chheda ve diğ., 2007).

ABD’de 2007 yılında enerji ile ilgili çıkan yasada 2022 yılına kadar biyoyakıt kullanımının 36 milyar galona çıkacağı ve bu miktarın 16 milyar galonunun selülozik biyoyakıtlardan sağlanacağı öngörülmektedir (Coyle, 2010). Karbonhidratların dehidrasyonu ile oluşan furan bileşikleri, kimyasalların ve yakıtların üretimi için yüksek potansiyele sahiptir ve bu furan bileşiklerinden 5-Hidroksimetilfurfural (HMF), Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığı (US DOE) tarafından listelenen “Top 10 Bio-temelli Kimyasallar” listesinde yer almaktadır (Putten ve diğ., 2013).

HMF platform molekülünden çok sayıda furan molekülü, levulinik asit gibi ikincil kimyasallar üretilmektedir. Bu kimyasallar poliüretan, polihidroksipoliester gibi ara ürünlere dönüşebilmekte, bu ara ürünlerden de boya, reçine, ekipman koruyucular gibi çeşitli alanlarda kullanılabilen ürünler geliştirilebilmektedir (Werpy ve diğ., 2004). Selülozdan türeyebilen 5-

Hidroksimetilfurfural (HMF), yenilenebilir enerji açısından umut vaat eden bir ara üründür. HMF'den türeyen furan bileşiklerinden olan 2,5-Dimetilfuran (DMF), benzine alternatif oluşturabilecek özelliklere sahiptir (Saha ve Abu-Omar 2015). 2,5-Dimetilfuran'ın benzine alternatif olarak düşünülmesinin altında sahip olduğu değerli özellikler yatmaktadır. Piyasada biyoyakıt olarak liderliğini sürdüren etanolden daha avantajlı özelliklerinin olduğu bilinmektedir. DMF'nin hacimsel enerji yoğunluğu 31,5 MJ/L'dir. Bu değer etanolden %40 oranında daha fazladır. DMF yüksek kaynama noktasına sahiptir, bu özellik hem ulaşım hem de depolama açısından büyük avantaj sağlamaktadır. Fiziksel özelliklerinin yanı sıra DMF'nin doğrudan enjeksiyonlu kıvılcım ateşlemeli (DSI) motorlarda kullanılması ile benzine yakın performans gösterdiği ifade edilmektedir (Somers ve diğ., 2013). Alternatif biyoyakıt olarak umut vaat eden bu bileşik 5-Hidroksimetilfurfural platform molekülünden hidrojenasyon reaksiyonuyla katalitik olarak elde edilebilmektedir (Chen ve diğ., 2017).

Bu tez kapsamında, taşıdığı özellikler bakımından yakıt ve yakıt katkı maddesi olarak kullanılmaya aday bir ürün olan 2,5-Dimetilfuran (DMF)'nin yüksek verim ile elde edilmesi planlanmıştır. Farklı yapıda katalizörler kullanılarak HMF'den katalitik hidrojenasyon reaksiyonuyla DMF'nin oluşumu incelenmiştir. Katalitik hidrojenasyon reaksiyonu için önemli reaksiyon parametreleri olan sıcaklık, H₂ basıncı ve süre parametreleri, hazırlanan katalizörler ile farklı çözücü ortamlarında ve Parr reaktör sistemi kullanılarak denenmiştir. Elde edilen DMF verimi ve HMF dönüşüm değerleri GC-MS cihazı kullanılarak analiz edilmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. YENİLENEBİLİR ENERJİ, BİYOKÜTLE

Biyokütle, enerji, yakıt ya da kimyasalların üretimi için kullanılabilen bir kaynaktır. Taze ya da atık halinin kullanılabilir olması ekonomik bir enerji kaynağı olmasını desteklemektedir (Yadav ve Sharma, 2014). Biyokütle antik çağlarda ham hali ile (ağaç ve ağaç ürünleri gibi) enerji kaynağının başrolünde iken zamanla fosil yakıtlar biyokütlenin yerini almıştır. Fakat son yıllarda biyokütleden değerli kimyasalların, özellikle biyoyakıtların üretimi enerji endüstrisinde, biyokütleden enerji üretimi hususunda, alternatif bir yaklaşımı doğurmuştur (Li ve diğ., 2017).

Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığı (US DOE) tarafından 2004 yılında bir rapor yayınlanmış ve biyokütleden türeyen 15 platform kimyasal belirlenmiştir. Belirlenen kimyasalların üretiminde biyo-rafinasyon endüstrisinin gelişmesini maddi olarak teşvik etmek ve fosil temelli yakıt üretimini azaltmaya yönelik çalışmaları arttırmak hedefi bulunmaktadır. 2010 yılına gelindiğinde altı yıllık süreç dahilinde gerçekleşen ilerlemeler göz önüne alınarak bu ürünler için belirli kriterler belirlenmiş ve listede yeniden yorumlama yoluna gidilmiştir. Belirlenen bileşiklerin araştırmacılar tarafından ilgi çekici bulunması ve bu bileşiklere ait literatürdeki yayın sayısındaki artış, bileşik için uygulanan teknolojinin birden fazla ürüne uygulanabilmesi ve uygulanabilirliğinin yüksek miktarlarda da sağlanabilmesi gibi kriterler bio-temelli ürünlerin değerlendirilmesinde kullanılmıştır. Bu kriterler genel itibariyle bileşiğin ilgi çekici, araştırılabilir, yüksek potansiyele sahip olması ve üretim için uygun teknolojinin kullanılabilirliği merkezinde konumlanmıştır. Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığı (US DOE) tarafından 2004 yılında belirlenen ve 2010 yılında yeniden yorumlanan ve rapor olarak yayınlanan biyo-temelli kimyasallar listesi Tablo 2.1'de görülmektedir (Werpy ve diğ.,2004, Bozell ve Petersen 2010).

Tablo 2.1: US DOE Tarafından Yıllara Göre Belirlenen Biyo-temelli Kimyasallar.

2004 yılında US DOE tarafından belirlenen biyo-temelli kimyasallar (Werpy ve diğ., 2004)	2010 yılında US DOE tarafından yayımlanan, yeniden yorumlanan biyo-temelli kimyasallar (Bozell ve Petersen, 2010)
2,5-Furan dikarboksilik asit	Etanol
3- hidroksi propiyonik asit	Furanlar (Furfural, HMF, FDCA)
Askartik asit	Gliserol ve türevleri
Glukarik asit	Biohidrokarbonlar
Glutamik asit	Laktik asit
İtakonik asit	Suksinik Asit
Levulinik asit	Hidroksipropiyonik asit/aldehit
3- hidroksibutirolakton	Levulinik asit
Gliserol	Sorbitol
Sorbitol	Kslitol
Ksilitol / Arabinitol	

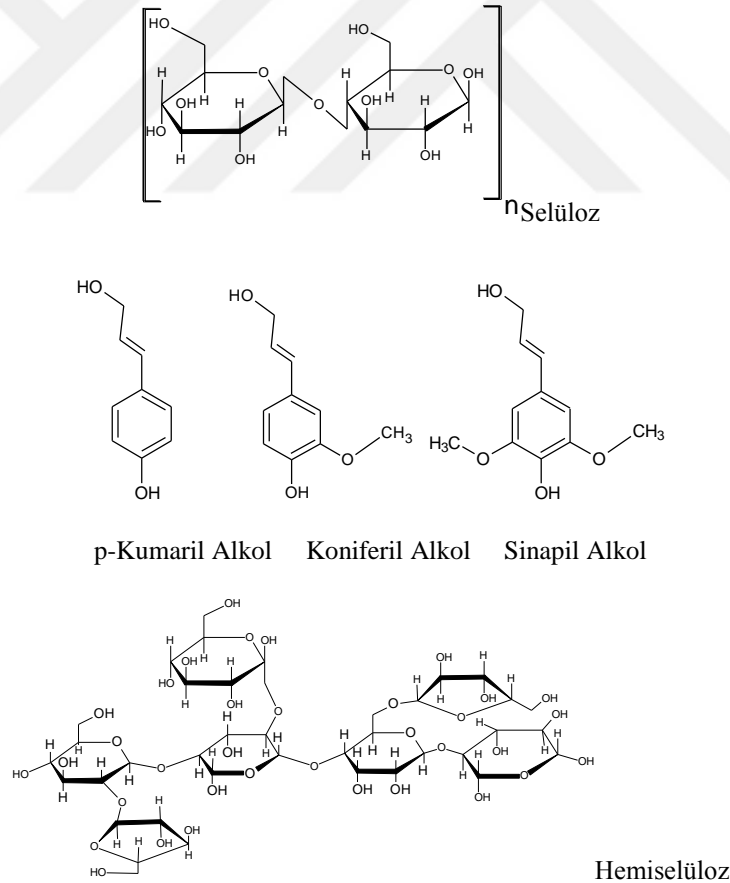
Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığı'nın (US DOE) yayınlamış olduğu raporlar, biyokütlenin değerli kimyasallara dönüşümünü uluslararası sahada oldukça ilgi toplayan bir alan haline getirmiştir (Gallezot, 2012). Aynı kurum 2022 yılına kadar ikincil üretim biyoyakıtların 36 milyar galona ulaşabileceğini ve bu pastanın 16 milyar galonunu selülozik hammaddelerin sağlayacağını öngörmektedir (Saha ve Abu-Omar, 2015).

2.1.1. Biyokütle Kaynakları-Lignoselüozik Biyokütle

Biyokütle kaynakları oldukça çeşitlidir. Genel itibariyle tarımsal kaynaklar, biyokütle kaynaklarının temelidir. Gıda ürünleri, çimen ve saman gibi hayvanların beslenmesi için gerekli kaynaklar, pirinç ya da mısır kabuğu gibi tarımsal atıklar, odun kalıntıları, hayvan gübresi gibi atıklar biyokütle kaynaklarını oluşturmaktadır (Yokoyama ve diğ.,2008, Kabir ve Hameed, 2017). Biyoyakıtların üretimi için genellikle "ikinci nesil üretim" olarak ifade edilen tarımsal atıklardan, lignoselüozik orman-bitki atıklarından, besin olarak değerlendirilmeyen ürünlerden yararlanılması insanların tüketimi için gerekli gıda ürünleri ile rekabeti ortadan kaldıracaktır. Zira tarımsal gıdalardan, insan ve hayvan besinlerinden biyoyakıt üretimini ifade eden "birinci

nesil üretim” yüksek üretim maliyetlerine sahiptir ve biyoçeşitlilik üzerindeki negatif etkisi bulunmaktadır. Bu nedenlerle atık olarak değerlendirilen biyokütle kaynaklarının kullanımı hem atık yönetimi hem de temiz enerji üretimi açısından daha elverişli görülmektedir (Perego ve Bosetti, 2011).

Sıvı yakıtların ve değerli kimyasalların üretimi için yenilenebilir karbon kaynağı potansiyeline sahip bitki popülasyonununun %90’ından daha büyük bir bölümünü oluşturan lignoselülozik yapılar selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşan biyopolimerlerdir. Lignoselülozik biyokütle dünya genelinde miktarca fazla bulunduğundan biyoyakıt üretimi için ekonomik bir kaynaktır. Birçok tarımsal atıklar, odun ve ağaç atıkları lignoselülozik biyokütleyi oluşturmaktadır (Alonso ve diğ., 2012, Delidovich ve diğ., 2014). Lignoselülozik biyokütlenin %40-80’inini selüloz yapısı, %15-30’unu hemiselüloz yapısı ve %10-25’ini ise lignin oluşturmaktadır. Lignoselülozik biyokütleyi oluşturan ana bileşenler Şekil 2.1’de ifade edilmektedir.



Şekil 2.1: Lignoselülozik Biyokütlenin Yapıtaşları (Alonso ve diğ., 2012).

Lignoselülozik biyokütlenin türü değıştikçe içerisinde var olan selüloz, hemiselüloz ve lignin miktarı da değışiklik göstermektedir. Örneğin tarımsal atık olarak değerlendirilen buğday artığı ya da kabuğu ağırlıkça %42 oranında selüloz ve %26 oranında hemiselüloz yapılarını içerirken, mısır sapı ise ağırlıkça %3 lignin, %29 oranında selüloz ve %28 oranında hemiselüloz içermektedir. Lignoselülozik biyokütle içerisindeki düşük selüloz miktarı yapının değerli kimyasallara dönüşümünü kolaylaştırabilmektedir. Örnek vermek gerekirse, buğday atığına kıyasla selüloz miktarı düşük olan mısır sapından “5-Hidroksimetilfurfural” oluşumu daha kolay gerçekleşebilmektedir (Arvela-M ve diğ., 2012). Tablo 2.2’de bazı lignoselülozik biyokütlere ait selüloz, hemiselüloz ve lignin içerikleri gösterilmektedir (Mosier ve diğ., 2005).

Tablo 2.2: Lignoselülozik Beslemelerin Yüzde Bileşenleri (Kuru Ağırlık) (Mosier ve diğ.,2005).

Lignoselülozik Biyokütle	Selüloz (%)	Hemiselüloz (%)	Lignin (%)
Mısır Küspesi	37,5	22,4	17,6
Mısır Lifleri	14,28	16,8	8,4
Çam Ağacı	46,4	8,8	29,4
Buğday Samanı	38,2	21,2	23,4
Çim	31,0	20,4	17,6
Ofis Kağıdı	68,6	12,4	11,3

2.1.2.1. Selüloz, Hemiselüloz

Bitki hücresinin ana bileşimi olan selüloz yapısı yeryüzünde bol miktarda bulunan, organik yapılı yenilenebilir bir kaynaktır. İlk defa 1839 yılında Anselma Payen tarafından çeşitli bitki dokularına nitrik asit ve sodyum hidroksit çözeltisiyle muamele edilerek selüloz yapısı ayrıştırılmış, dirençli, lifli ve katı bir maddenin varlığı gözlemlenmiştir. Yapının aydınlatılması ise Hermann Staudinger tarafından 1920 yılında gerçekleştirilmiştir. Selüloz yapısının glikoz birimlerinin β -1,4 glikozid bağlarla bir araya gelerek oluşturduğu uzun zincirli, polisakkarit yapıları olduğu anlaşılmıştır.

Selüloz, $(C_6H_{12}O_6)_n$ molekül formülü ile gösterilmektedir. Selüloz zincirindeki polimerizasyon derecesine bağlı olarak molekül formülünde yer alan “n” sayısı değışmekte ve binlerce, on

binlerce glikoz molekülü bir araya gelerek selüloz yapısını oluşturmaktadır. (Chen H., 2014, Yokoyama ve diğ.,2008). Selüloz, suda ve birçok organik çözücüde çözünmez. Hidrofilik özelliğe sahiptir. Yüksek sıcaklıklarda asitlerle muamele edilerek yapıtaşlarına kimyasal olarak ayrıştırılabilir. Selülozun sahip olduğu β -1,4 glikozid bağları yapıya doğrusal olma özelliği kazandırır. Ortalama molekül yapısı değişiklik göstermekle birlikte yaklaşık 5000-7000 glikoz birimi arasında değişmektedir (Perego ve Bosetti, 2011).

Selüloz yapısı moleküler olarak incelendiğinde kristal ve kristal olmayan yapıların iç içe geçtiği gözlemlenmiştir. X ışınları ile inceleme neticesinde yapının kristal olmayan kısmını glikoz yapısında yer alan hidroksil gruplarının oluşturduğu gözlemlenmiştir. Çünkü hidroksil gruplarının çoğu amorf özellik gösterir. Kristal fazda yer alan çok sayıdaki hidroksil grubu ise birçok hidrojen bağı oluşturur. Bu durum da selülozun kristal yapısının oluşumunu desteklemektedir. Genel itibariyle selüloz yapısının hemiselüloz ve lignin ile sarıldığı ifade edilmektedir (Chen H., 2014).

Selülozun kristal özellikleri değerlendirildiğinde en az 7 kristal formun (I_α , I_β , II, III_I, III_{II}, IV₁, IV_{II}) olduğu görülmektedir. Doğada çoğu selüloz I_α , I_β formundadır. Bu iki kristal formu her biyokütle kaynağında bulunur ve aralarındaki oran selülozun kaynağına bağlı olarak değişiklik gösterir. Örneğin alğilerin hücre duvarları selülozun I_α formu bakımından zenginken, pamuk bitkisi I_β formu bakımından zengindir. Fakat bu yapılar termodinamik olarak doğadaki en kararlı yapılar değildir. Selüloz I formunun konsantre sodyum hidroksit ile muamele edilmesinin ardından daha kararlı olan selüloz II formu oluşur. Selüloz III formunun oluşması için amonyak ile liflerin işlenmesi, selüloz IV formu için ise 206 °C sıcaklıkta gliserol ile muamele edilmesi gerekir. Selüloz III ve selüloz IV formları selülozun çok yaygın olmayan formlarıdır (Huang ve Fu, 2013).

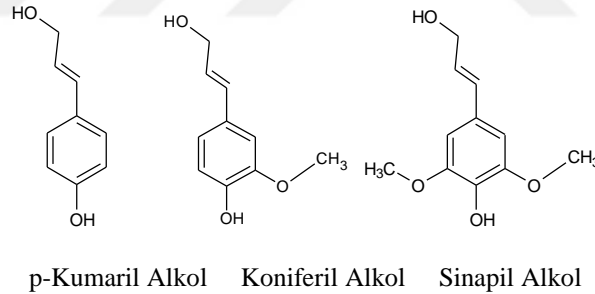
Hemiselüloz yapıları, polimerizasyon derecesi selüloz yapılarına göre düşük olan, molekül formülünde yer alan "n" sayısı 50-200 değerleri arasında değişen polisakkaritlerdir. Yapıda hem 5 hem de 6 karbonlu monosakkaritler yer alır. Ksiloz ve arabinoz yapıları 5 karbonlu monosakkaritleri oluştururken, mannoz, galaktoz ve glikoz yapıları da 6 karbonlu monosakkaritleri oluşturur. Ortalama molekül formülü $(C_5H_8O_4)_n$ şeklinde gösterilmektedir. Hemiselüloz yapılarını monomer şekerlerine hidroliz etmek selüloz ile kıyaslandığında nispeten daha kolaydır ve hemiselülozik yapılar bazik çözeltilerde çözünebilir. Hemiselüloz yapısı selüloz elyaflarını çevreler, selüloz ve lignin yapıları arasındaki bağı oluşturur. Ksilan

en yaygın bilinen hemiselüloz yapısıdır ve ksiloz yapılarının β -1,4 bağları ile bağlanması sonucu oluşur. Diğer bir hemiselüloz yapısı da “glikomannan” olarak ifade edilir. Hemiselülozik yapılar bitki çeşitlerine ve bölümlerine bağlı olarak değişiklik göstermektedirler (Yokoyama ve diğ.,2008, Perego ve Bosetti, 2011).

2.1.2.2. Lignin

Fenilpropan ve türevlerinin 3 boyutlu olarak bağlanmasıyla oluşan “lignin” yapı itibariyle komplekstir. 3 boyutlu yapıya sahip kompleks bileşiğin mikroorganizmalar ve kimyasallar tarafından parçalanması oldukça zordur (Yokoyama ve diğ.,2008).

Heterojen bir biyopolimer olan lignin yapısını oluşturan 3 farklı monomer bulunur. Kumaril alkol, koniferil alkol ve sinapil alkol lignini oluşturan yapı taşlarıdır. Şekil 2.2’de bu monomerler görülmektedir. Bitki türlerinin değişmesiyle alt birimlerin oranı da değişiklik göstermektedir. Örneğin çimlerde yer alan lignin üç alt birimi de içerirken, sert ağaçlarda yer alan lignin kumaril alkol içermez, sinapil alkol ve koniferil alkolden oluşur. (Chen H., 2014, Chen ve Wan, 2017).

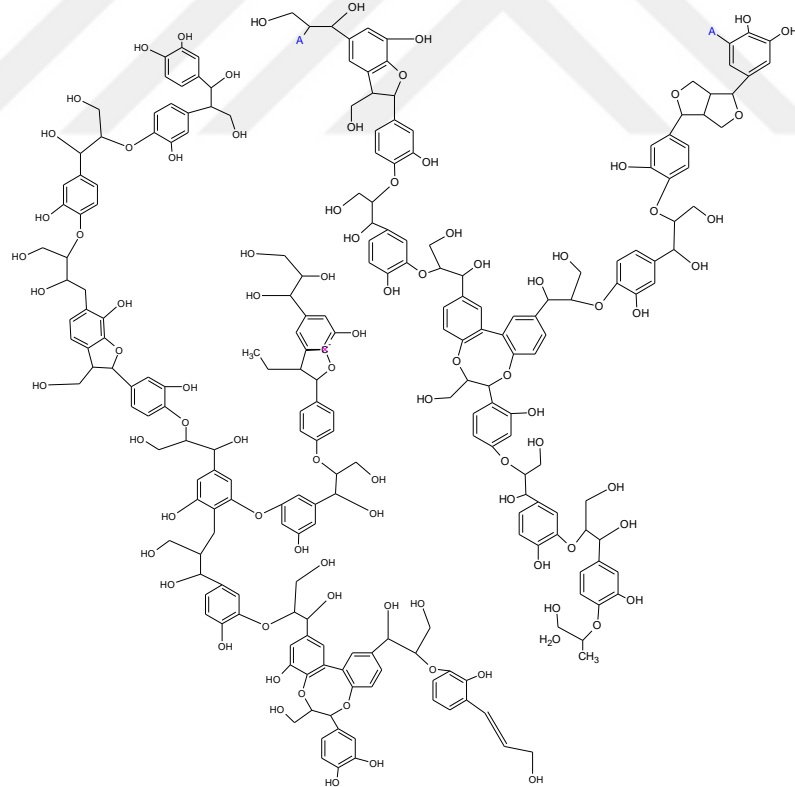


Şekil 2.2: Lignin Yapısını Oluşturan Monomerler (Alonso ve diğ.,2012).

Lignin yapısını oluşturan bu monomerler farklı bağlarla birbirlerine bağlanır. Genel itibariyle selülozik biyokütlenin hücre duvarlarında bulunan lignin, monomerler arasındaki bu bağlanmalar ile yapının güçlenmesini sağlar. Hastalıklara karşı yapıyı dirençli kılar ve zararlı mikroorganizmalara karşı koruma sağlar. Yapıdaki bu bağlar aynı zamanda ligninin kimyasal ve biyolojik olarak parçalanmasını zorlaştırır. Hücre duvarında yer alan lignin karbonhidratların enzimatik hidrolizini engeller, selüloz ve hemiselüloz yapılarının 5 ve 6 karbonlu şekerlere parçalanmasını güçleştirir. Ligninde en baskın olan bağ tipi β -O-4 (Fenilpropan β -aril eter) bağıdır. Bu bağ yumuşak odunsu yapılarda yaklaşık olarak %50 oranında bulunurken sert

odunsu yapılarda %60 oranında bulunmaktadır. Ligninin geri kalan kısmında oluşan bağlanmalar 5-5 (Bifenil ve dibenzodioksosin), β -5 (Fenilkoumaran), β -1 (1,2- Diaril propan), α -O-4 (Fenilpropan α -aril eter), 4-O-5 (Diaril eter), β - β (Resinol) bağlanması olarak ifade edilebilir (Mosier ve diğ., 2005, Chen ve Wan, 2017).

Lignin için kesin sınırlar çizmek mümkün olmamaktadır. Bu nedenle lignin yapısını ifade etmek amacıyla “yapısal bir model” ortaya konmuştur. Bu model sadece bir varsayımdır, ortalama sonuçlardan yola çıkılarak oluşturulmuştur. Bitki kaynaklarının farklılığı lignin yapılarının farklı olmasına yol açtığı gibi aynı bitkinin farklı kısımlarından izole edilen lignin yapıları bile farklı olabilir. Bu durum yapıda farklı fonksiyonel grupların, farklı monomerlerin bulunması ve bu monomerler arasındaki bağlanmaların farklılığı ile açıklanabilir. Lignin için yapılan araştırmalar neticesinde birçok yapısal model türetilmiştir. Şekil 2.3’de gösterilen yapısal model yumuşak odunsu yapılardan elde edilen lignin için oluşturulmuş bir modeldir (Chen H., 2014).

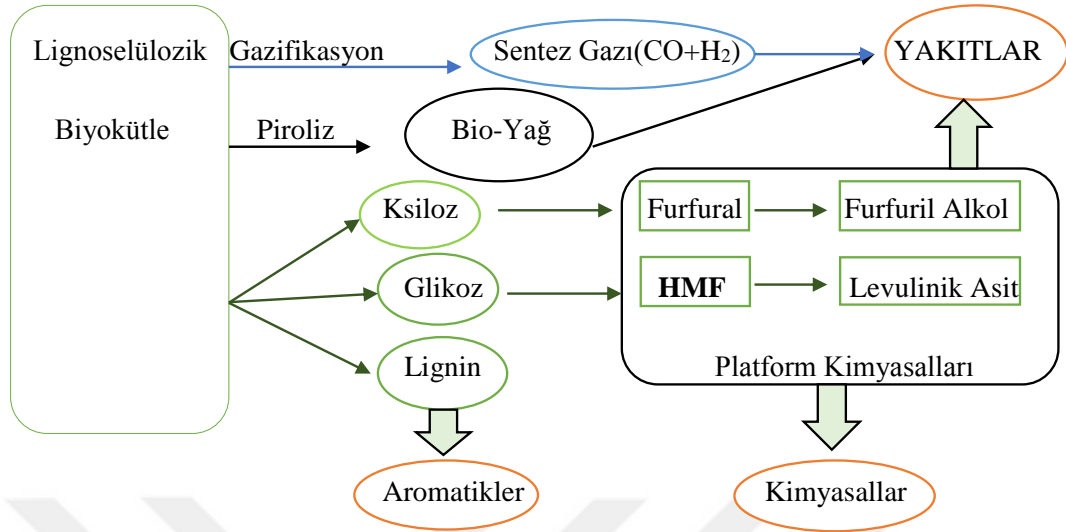


Şekil 2.3: Yumuşak Ağaçlardan Elde Edilen Lignin Yapı Modeli (Chen H.,2014).

2.1.3. Lignoselülozik Biyokütlenin, Selülozun Yakıt Kimyasallarına Dönüşümü

Yenilenebilir enerji üretimine, özellikle lignoselülozik biyokütleden yenilenebilir enerji üretimine ilişkin yapılan araştırmaların sayısı gün geçtikçe artmaktadır. Bu doğrultuda lignoselülozik biyokütle kullanılarak yakıtların, kimyasalların ve değerli moleküllerin oluşumuna ilişkin ilgi ve akademik çalışma sayısı giderek artış göstermektedir. Bu hususta çalışmaların artmasındaki ana faktör olarak fosil yakıt ve fosil türevi ürün tüketiminin giderek artması gösterilebilir. Selülozik biyokütlenin oksijen/karbon oranı yüksektir. Bu özelliği ile yakıtların, kimyasalların ve yüksek kimyasal fonksiyonlara sahip polimer yapı taşlarının üretimi için değerli bir besleme kaynağını oluşturmaktadır (Beek ve diğ., 2015).

Lignoselülozik biyokütlenin sıvı yakıtlara dönüşümü için 3 farklı yol izlenmektedir. Bunlardan ilki gazlaştırma metodu kullanılarak “sentez gazı” eldesidir. Elde edilen sentez gazı çeşitli yöntemler kullanılarak hidrojen, metanol, sentetik yakıt gibi hidrokarbonları üretme adına kullanılabilir. Selülozik hammaddenin dönüşümü için ikinci yol, piroliz ve sıvılaştırma metodu kullanılarak “biyo-yag” üretimidir. Piroliz yönteminde inert ortam gereklidir, biyokütle havasız ortamda ısıtılır ve reaksiyon 450-500 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilir. Reaksiyonun ardından oluşan piroliz buharları hızlıca soğutulur. Biyokütlenin sıvılaştırılması metodu ise yüksek basınç (50-200 atm) ve düşük sıcaklık (250-450 °C) koşullarında suda çözünmeyen “biyo-yag” üretimini hedeflemektedir. Bu metot ile üretilen biyo-yag, piroliz metodu kullanılarak üretilen yağlardan daha yüksek enerji içeriğine ve daha düşük oksijen miktarına sahip olmaktadır. Fakat yüksek basınçla işleme, reaksiyon mekanizması ve reaksiyon hızının kontrolünün gerekliliği gibi teknik zorlukları beraberinde getirmekte ve maliyetin artmasına neden olmaktadır. Bu metodlar kullanılarak etanol, petrol ya da dizel gibi ulaşım yakıtlarının üretimi mümkündür. Selülozik hammaddeden biyoyakıt üretimi için diğer bir yöntem ise hidroliz metodunun kullanılarak selülozun yapı taşı olan moleküllere parçalanması ve bu moleküllerden çeşitli yollarla yakıt ve değerli kimyasalların üretiminin gerçekleştirilmesidir (Huber ve diğ., 2006). Şekil 2.4’de selülozik hammaddeden kullanılan yöntemler ile üretilen çeşitli yapıtaşları gösterilmektedir (Alonso ve diğ.,2012).

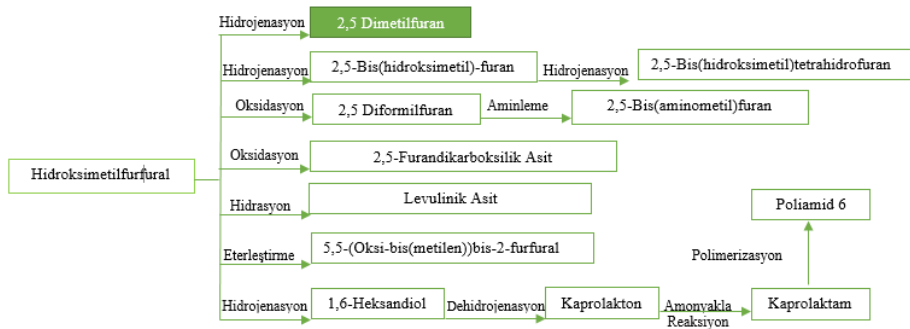


Şekil 2.4: Selülozik Hammaddenin Yakıt Kimyasallarına Dönüşümü (Alonso ve diğ.,2012).

Yapısındaki glikoz monomerlerinin β -1,4 glikozid bağlarla bağlanması ile oluşan selüloz polimerinin degradesyonu oldukça zordur. Kimyasal olarak kararlı olan yapı molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarıyla sarılıdır ve suda çözünmemektedir. Değerli kimyasalların oluşumu için ilk adımda selülozun depolimerizasyonunun gerçekleştirilmesi gereklidir. Selülozun yapıtaşlarına parçalanabilmesi, hidrolizi için birçok strateji mevcuttur. Örneğin, selüloz yapısı selülaz enzimi ya da H_2SO_4 , HCl gibi homojen katalizörler kullanılarak parçalanabilir. Ilımlı koşullar altında selülozun glikoz yapıtaşına hidrolizi için selülaz enziminin kullanılması oldukça yüksek maliyetli prosesi beraberinde getirir. Mineral asitlerin katalizör olarak kullanımı ise atık asidin oluşumuna neden olmakta ve korozyon riskini doğurmaktadır. Ayrıca katalizörlerin tekrar kullanılabilirliği de bulunmamaktadır. Selülozun parçalanması için süperkritik ve subkritik su yöntemi kullanılabilir. Bu yöntem ekstra katkılara ihtiyaç duymaması avantajına rağmen, koşullarının sertliği nedeniyle seçiciliğin düşük olmasına yol açmaktadır. Bu yöntemlerden başka selülozun parçalanabilmesi için, çeşitli reaksiyon koşullarına göre ayarlanma ve uygulanabilme imkanı sağlayan heterojen katalizörler kullanılmaktadır. Heterojen katalizörlerin birçok avantajı da bulunmaktadır. Reaksiyon ortamından kolaylıkla geri kazanılan katalizörler tekrar tekrar kullanılabilme imkanı da sağlayabilmektedir (Yabushita ve diğ., 2014, Deng ve diğ., 2014).

2.1.4. Lignoselülozik Biyokütlenin, Selülozun Furan Türevlerine Dönüşümü

Selülozik biyokütlenin hidrolizi sonucu oluşan beş karbonlu (ksiloz) ya da altı karbonlu (glukoz, fruktoz, mannoz) şekerler hidroliz, isomerizasyon aldol kondenzasyonu, oksidasyon, hidrojenasyon gibi çeşitli reaksiyonlar ile katalizörler kullanılarak yakıt ve değerli kimyasallara dönüşebilmektedirler (Chheda ve diğ., 2007, Tong ve diğ., 2010). Reaksiyonlar sonucu furfural, furfuril alkol, 5-hidroksimetilfurfural (5-HMF), 2,5-diformilfuran (2,5-DFF), 2,5-bis(hidroksimetil)-furan (2,5-BHF), 2,5-furandikarboksilik asit (2,5-FDCA) ve 2,5-dimetilfuran (2,5-DMF) gibi furan türevi ürünler elde edilebilmektedir. Furan bileşikleri değerli kimyasalların ve yenilenebilir yakıtların üretimi için oldukça zengin bir havuz oluşturmaktadır. 2010 yılında Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığı (US DOE) tarafından 10 biyokütle tabanlı ürün arasında furan başlığı altında yer alan furanlar, furfural, 5-hidroksimetilfurfural (5-HMF) ve 2,5-furandikarboksilik asit (2,5-FDCA) bileşiklerinden, 5-hidroksimetilfurfural, platform kimyasalı olarak nitelendirilmekte ve bu yapıdan çeşitli kimyasalların oluşumu sağlanabilmektedir. Altı karbonlu şekerlerden üretilen yapının seçici oksidasyonu ile furanlar başlığı altında yer alan bir diğer biyo-temelli bileşik olan 2,5-furandikarboksilik asit (2,5-FDCA) bileşiği oluşur. Bu bileşik yaygın olarak kullanılan polietilen tereftalat (PET) ve polibütilen tereftalat (PBT) gibi poliesterler yerine kullanılabilecek potansiyele sahip bir bileşiktir (Werpy ve diğ., 2004). 5-hidroksimetilfurfural (5-HMF)'den hidrasyon yolu ile üretilen levulinik asit (LA), US DOE tarafından 2004 ve 2010 yıllarında petrol türevi ürünlerin yerine geçebilecek, ümit vaat eden biyokütle tabanlı ürünler arasında yer almaktadır. Levulinik asit'den γ -valerolakton gibi benzin katkısı olarak kullanılabilecek bileşiklerin üretimi de mümkün olmaktadır (Choi ve diğ., 2015). HMF'den çeşitli reaksiyonlar sonucu elde edilen ürünler Şekil 2.5'de görülmektedir.



Şekil 2.5: HMF'den Oluşan Ürünler (Choi ve diğ., 2015).

Furan başlığı altında yer alan diğer bir bileşik olan furfural şekerlerin dehidrasyon ürünü olarak adlandırılmaktadır. İlk olarak 19. yüzyıl başlarında Döbereiner tarafından karbonhidratların üzerine mangan oksit ve sülfürik asit eklenmesi ile bulunmuştur (Putten ve diğ., 2013). Furfural bileşiği tarımsal ya da orman atıklarının sülfürik asit ile muamele edilmesi sonucu endüstriyel olarak yılda 250.000 ton üretilebilmektedir (Gallezot, 2012). Beş karbonlu karbonhidratlardan, ksiloz ve arabinozdan yola çıkılarak, dehidrasyon ile elde edilebilen furfural, önemli bir kimyasal çözücü olarak görev yapmaktadır (Brazdausks ve diğ., 2013). Furfuralde bulunan aldehit gruplarının polaritesi uzaklaştırılarak ya da uçuculuğu azaltılarak iyileştirmeler yapılabilir. Bu iyileştirmeler ile furfural, benzin ya da dizel için yakıt katkısı olarak kullanılabilir (Lange ve diğ., 2012). Furfural bileşiğinin çeşitli reaksiyonları sonucunda elde edilen faydalı bileşikler Şekil 2.6'da gösterilmektedir. Furfural bileşiğinin hidrojenasyonu ile elde edilen furfural alkol; asit, baz ve diğer solventlere karşı direnç gösterebilen oldukça değerli bir kimyasaldır. Termostatik reçineler, kauçuk, membranlar, sentetik elyaf, nanokompozit karbon üretiminde kullanılabilen furfuralden türeyen furfural alkol bileşiği, polimer endüstrisi için yüksek potansiyele sahiptir (Li ve diğ.,2004, Brazdausks ve diğ., 2013, Kim ve diğ., 2017, Liu ve diğ., 2017).



Şekil 2.6: Furfural'den Elde Edilen Bileşikler (Choi ve diğ., 2015).

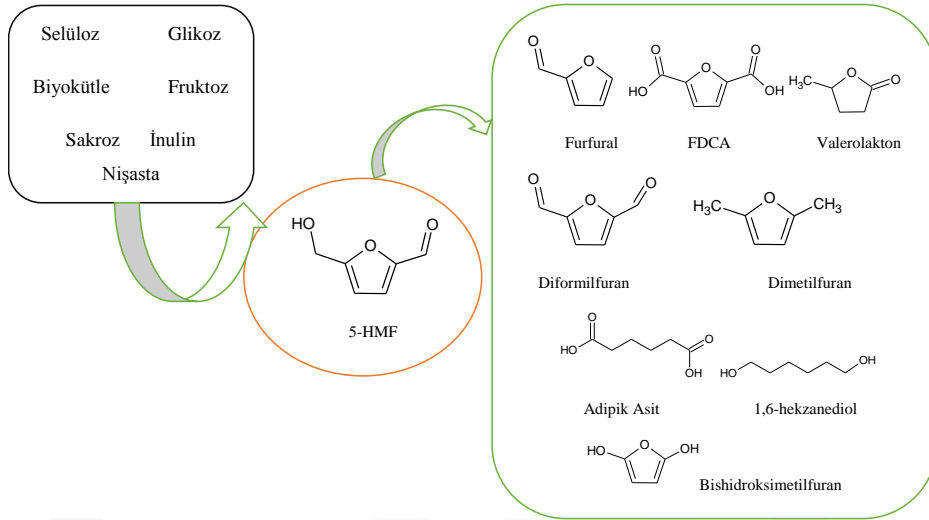
2.2. 5-HİDROKSİMETİLFURFURAL (HMF)

Altı karbonlu şekerlerden dehidrasyon yolu ile elde edilen 5-Hidroksimetilfurfural, biyokütleden elde edilen kimyasallar arasında oldukça dikkat çekmektedir. Aldehit ve hidroksimetil gruplarına sahip furan yapısı, HMF'nin aktif kimyasal özelliklere sahip olmasını sağlamaktadır. Bu sayede bileşikten çok sayıda değerli kimyasal, çeşitli reaksiyonlar sonucu elde edilebilmektedir (Yang ve diğ.,2010). Biyokütleden türeyen bileşikler arasında oldukça umut vaad eden 5-Hidroksimetilfurfural (HMF) sentezi ile ilgili ilk çalışma Düll ve Kiermayer tarafından gerçekleştirilmiş ve 1895 yılında yayınlanmıştır. Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığı (US DOE) tarafından yayınlanan raporla da furan bileşiklerine özellikle 5-Hidroksimetilfurfural'e olan ilgi artmış ve bileşik ile ilgili yayın sayısında artış görülmüştür (Putten ve diğ., 2013).

2.2.1. 5-HidroksimetilFurfural Yapısı ve Sentezi

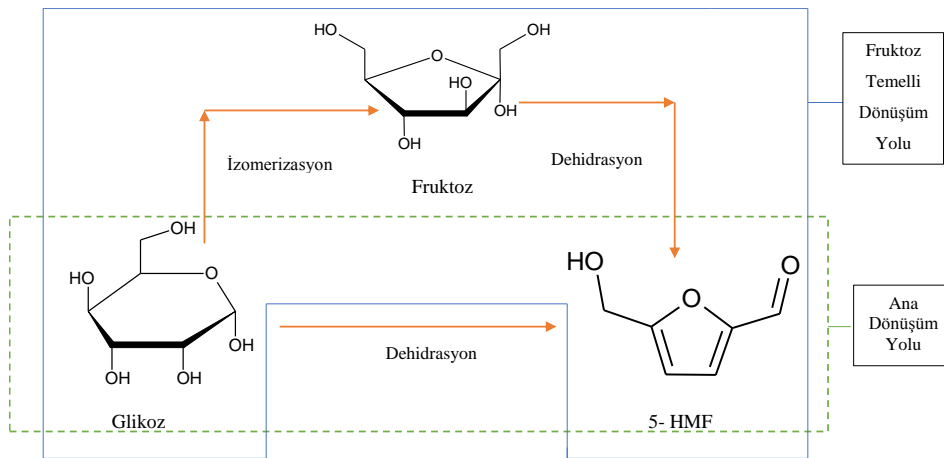
Selüloz ya da nişastadan elde edilen altı karbonlu şekerlerin katalizörler varlığında dehidrasyonu sonucu oluşan 5- Hidroksimetilfurfural oldukça reaktiftir. Bileşikten çeşitli reaksiyonlar sonucu formik asit, metil furan ve levulinik asit gibi önemli bileşikler elde edilebilmektedir (Bozell ve Petersen, 2010, Wheeldon ve diğ., 2017).

5-Hidroksimetilfurfural yapı itibariyle biyokütleden biyokimyasalların oluşumu sürecinde adeta bir köprü görevini üstlenir. Şekil 2.7'de 5-Hidroksimetilfurfural bileşiğinden türeyen kimyasallar görülmektedir (Teong ve diğ., 2014).



Şekil 2.7: HMF'den Türeyen Kimyasallar (Teong ve diğ., 2014).

5-Hidroksimetilfurfural, genellikle asidik koşullarda ve sıcaklık altında glikoz, früktoz gibi altı karbonlu şekerlerin (monosakkarit) üç su molekülünü kaybetmesi sonucu oluşmaktadır. Glikozdan HMF oluşumu Şekil 2.8'de görüldüğü üzere doğrudan glikozdan elde edilebileceği gibi, glikozun früktoza izomerizasyonu, ardından oluşan früktozdan HMF oluşumu şeklinde de gerçekleşebilir. HCl, H₂SO₄ ve H₃PO₄ asitlerinin kullanıldığı ortamlar glikoz izomerizasyonuna izin vermediğinden tek adımda HMF oluşumu gözlemlenebilmektedir, fakat bifonksiyonel katalizörlerin kullanıldığı ortamlarda glikozun früktoza izomerizasyon adımı gerçekleşerek HMF iki adımda oluşabilmektedir (Yang ve diğ., 2013).



Şekil 2.8: Glikozdan HMF Oluşumu (Yang ve diğ., 2013).

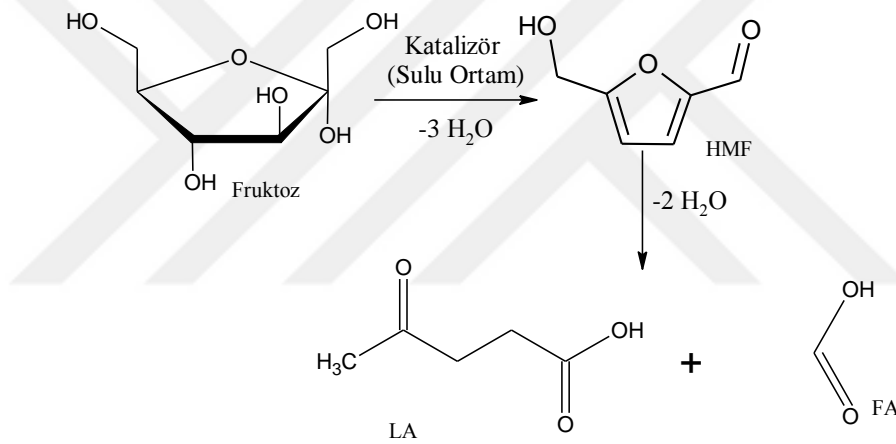
Sükroz, selülobiyoz, inulin ya da selüloz gibi disakkarit ya da polisakkaritler de glikozun yerine başlangıç malzemesi olarak kullanılabilir fakat hidroliz basamağı ile kompleks yapıların basit, monosakkarit yapılara dönüşümü gerekmektedir. Bu yapılardan HMF oluşumu oldukça komplekstir ve beraberinde çeşitli zorlukları getirmektedir. Örneğin, sakkaroz şekerinin hidrolizi bazlar ile katalizlenir, fakat monomerlerin dehidrasyonu için asidik ortamlara ihtiyaç vardır (Rosatella ve diğ., 2011). Selülozdan doğrudan dönüşümle, 5-Hidroksimetilfurfural (HMF), alkil glikozidler ve polioller gibi platform kimyasalların oluşumu için bifonksiyonel ya da multifonksiyonel katalizörlerin kullanımı gereklidir (Deng ve diğ., 2014). Çeşitli başlangıç maddelerinden üretilen, hidroksimetil ve aldehit gruplarına sahip bir furan halkası olan HMF'ye ait kimyasal ve fiziksel özellikler Tablo 2.3' de verilmiştir.

Tablo 2.3: 5-Hidroksimetilfurfural'ın Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri (Putten ve diğ., 2013).

Kimyasal Adı	5-(hidroksimetil)-2-furankarbolsialdehit
Diğer İsimleri	5-(Hidroksimetil)-2-furaldehit, 5-(hidroksimetil)-2-furankarbonal, 5-(hidroksimetil)-2 furfural, hidroksimetil furfuraldehit
Molekül Formülü	C ₆ H ₆ O ₃
Molekül Kütlesi	126,11 g/mol
Yoğunluk	1,29 g/cm ³
Kaynama Noktası	114-116 °C (1 mbar)
Erime Noktası	30-34 °C
Çözünürlük	Su, metanol, etanol, aseton, etil asetat, dimetilformamid çözücülerinde oldukça iyi çözünür. Eter, benzen, karbon tetraklorid çözücülerinde çözünen yapı, petrol eterinde az çözünür

5-Hidroksimetilfurfural sentezinde başlangıç materyali (glikoz, früktoz, selüloz gibi), reaksiyon koşulları (sıcaklık, zaman, basınç, çözücü gibi parametreler), katalizör ve reaksiyon ortamındaki konsantrasyonu, oluşan HMF'nin seçiciliği ve stabil olması bakımından oldukça önem arz etmektedir (Kuster, 1990). Karbonhidratlardan HMF üretimi ile ilgili 1951 yılında Newth tarafından ilk yayının çıkarılmasının ardından bu alanda araştırmalar yoğunlaşmıştır. Biyokütleden HMF üretimi ile ilgili ilk çalışmalar genel itibariyle früktozdan yola çıkılarak yapılmıştır. 1980'li yıllara kadar HMF üretimi için çoğunlukla su ortamında mineral asitler ile katalizlenen sistemler kullanılmıştır. Fakat sulu ve asidik ortamda HMF'nin stabil olmaması,

düşük HMF seçiciliği ile HMF dehidrasyonu sonucu levulinik asit (LA) ve formik asidin (FA) oluşması gibi sorunlar nedeniyle organik çözücülerin kullanıldığı bifazik çözücü sistemlerinin denenmesi yoluna gidilmiştir (Teong ve diğ., 2014). Şekil 2.9'da HMF'nin su varlığında levulinik asit (LA) ve formik aside (FA) dönüşümü gösterilmektedir (Ranoux ve diğ., 2013). HMF bileşiğinin izole edilebilmesi adına sulu sistemlerde ekstraksiyon çözücüsü olarak metil izobütil keton (MIBK), diklorometan (DCM), etil asetat, di etil eter, aseton ve THF kullanılmıştır (Rosatella ve diğ., 2011). 1977 yılında Kuster ve Van der Steen metil izobütil keton (MIBK)-su bifazik çözelti sistemini kullanarak früktozdan organik fazda HMF elde etmişlerdir. Bu çalışmanın akabinde araştırmalar yukarıda bahsi geçen farklı organik çözücülerin kullanılması, çeşitli homojen ve heterojen katalizörlerin araştırılması şeklinde yol almıştır (Teong ve diğ., 2014).



Şekil 2.9: HMF'den LA ve FA Oluşumu (Ranoux ve diğ., 2013).

Kuster (1990) tarafından 1990 yılına gelene kadar HMF üretiminde kullanılan proses koşulları ele alınmıştır. Çalışmada, bu tarihe kadar dehidrasyon prosesi ile HMF üretimi adına oksalik asit, H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl , p-Toluen sülfonik asit, ZnCl_2 , AlCl_3 , Al tuzları, ZrOCl_2 , BF_3 , zeolit gibi katalizörlerin kullanıldığı, HMF oluşumu adına gerçekleşen reaksiyonların asitler ile katalizlendiği belirtilmiştir. Genellikle ucuzlukları sebebiyle geniş ölçüde H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl katalizörleri kullanılmıştır (Kuster, 1990). Oksalik asitle katalizlenen reaksiyonların ardından organik ve inorganik asitler ve tuzları, Lewis asitleri, zeolitler kullanılmıştır. Fakat bu işlemler oldukça komplekstir, korozyif ve toksik çözücülerin kullanımı HMF oluşum reaksiyonlarının olumsuz tarafını oluşturmaktadır (Rosatella ve diğ., 2011). Cottier ve arkadaşları 1991 yılına kadar araştırılan katalizörleri Tablo 2.4'de görüldüğü gibi 5 grup altında toplamıştır.

(Lewkowski, 2001). Bu tarihe kadar HMF üretiminde çalışılan en iyi başlangıç malzemesinin früktoz olduğu görülmektedir. Früktoz başlangıç maddesi ile sulu sistemlerde homojen asitler, iyon değiştiriciler, dimetil sülfoksit (DMSO), bütanol ve dioksan gibi organik çözücüler kullanılarak HMF dönüşümü gerçekleştirilmiştir. Özellikle DMSO yapısının ve iyon değiştiricilerin kullanımı ile yüksek HMF verimleri elde edilmiştir (Kuster, 1990). 1980 yılında çözücü olarak DMSO, katalizör olarak asidik iyon değiştirici reçinesi kullanılarak früktozdan 500 dakika reaksiyon süresi sonunda %90 HMF verimi elde edilmiştir (Nakamura ve Morikawa, 1980). DMSO yapısı HMF'nin stabil olmasını sağlamaktadır, fakat yapıdan uzaklaştırılması oldukça zordur. 2000 yıllarına gelindiğinde sulu faz sistemleri, organik (DMSO, DMA vb.) veya çevreci ve ekonomik (THF, 1,4 Dioksan vb.) çözücülerin kullanıldığı sistemler, su ve çözücü sistemlerinin bir arada kullanıldığı bifazik sistemler HMF oluşumu için kullanılmıştır (Teong ve diğ., 2014).

Tablo 2.4: HMF Dehidrasyonu için Kullanılan Katalizörler (Lewkowski, 2001).

Organik Asitler	Tuzlar	İnorganik Asitler	Lewis Asitleri	Diğerleri
Oksalik Asit	(NH ₄) ₂ SO ₄ /SO ₃	H ₃ PO ₄	ZnCl ₂	İyon değiştirici reçineler
Levulinik Asit	Aluminyum Tuzları	H ₂ SO ₄	AlCl ₃	Zeolitler
Maleik Asit	Th ve Zr iyonları	HCl	BF ₃	
p-TsOH	Zirkonyum fosfat Cr, Al, Ti, Ca, In Tuzları ZrOCl ₂ Vo(SO ₄) ₂ , TiO ₂			

2013 yılında Ranoux ve arkadaşları, HMF dehidrasyonu için asidik ortamların ve organik çözücülerin yarattığı korozif ve toksik ortamların önüne geçmek adına sadece sulu ortamlar kullanmışlardır. Früktozdan yola çıkarak 170-200 °C sıcaklıklarda, 20-180 dakika reaksiyon sürelerinde çalışmışlardır. Sulu ortamlarda HMF'nin levulinik asit (LA) ve formik asit (FA)'e kolaylıkla dönüşümü gerçekleştiğinden çalışmalarında bu bileşiklerin varlığını da ölçmüşlerdir. Ağırlıkça %30 früktozun kullanıldığı, 190 °C sıcaklık ve 40 dk reaksiyon süresinde %70 HMF dönüşümü ve %61 HMF seçiciliği elde edilmiştir. Formik asit ve levulinik asit verimleri

sırasıyla %3,2 ve %2,2 olarak bulunmuştur. Araştırmacılar sadece şeker ve sudan yola çıkarak, herhangi bir çözücü, ekstraksiyon fazı kullanılmadan da yüksek HMF verimlerinin elde edilebileceğini göstermişlerdir. Fakat sulu ortamda HMF'nin izole edilmesi neredeyse imkansızdır. Araştırmacılar, şeker ve HMF içeren karışımın 2,5 furandikarboksilik asit (FDCA) bileşiğine fermantatik dönüşümünün sağlanabileceğini ve bu sayede kararlı ve izole edilebilir bir yapı oluşabileceğini ifade etmişlerdir (Ranoux ve diğ., 2013).

Beckerle ve Okuda (2012), katalizör olarak toprak metali tuzları LnCl_3 , ScCl_3 , YCl_3 , LaCl_3 ve çözücü olarak N,N Dimetilasetamit (DMA) yapısını kullandıkları reaksiyon ortamında glikoz ve selülobiyozdan HMF dönüşümünü incelemişlerdir. Glikozdan öncelikle früktoz yapısının ve früktozdan HMF oluşumunun gerçekleştiği reaksiyon adımlarında ScCl_3 (skandium (III) klorür) katalitik aktivitesinin daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. 200 °C reaksiyon sıcaklığında, 15 dk reaksiyon süresi sonunda ScCl_3 katalizörü ile glikozdan %22 HMF verimi elde edilmiştir. Reaksiyonlarda humin oluşumu gözlemlenmiş ve yüksek HMF verimleri elde edilememiştir (Bekerle ve Okuda, 2012).

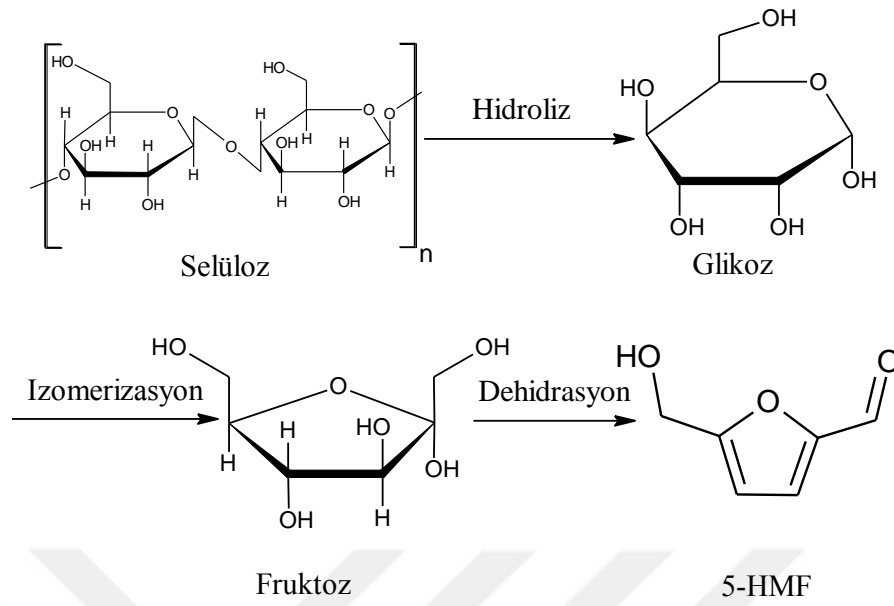
2013 yılında Yang ve arkadaşları, glikozdan HMF dönüşümünü sağlamak amacıyla katalizör olarak AlCl_3 , çözücü olarak THF-su bifazik çözücü karışımının kullanıldığı ve HCl ile asiditenin sağlandığı reaksiyon ortamlarını hazırlamışlardır. 160 °C reaksiyon sıcaklığında ve 0.1 M HCl varlığında, glikozdan %61 verimle HMF dönüşümü gerçekleştirilmiştir (Yang ve diğ., 2013).

Zhang ve arkadaşları (2016), çözücü olarak DMSO-su (ağırlıkça 65-35), katalizör olarak $\text{SnCl}_4(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ kullanıldığı reaksiyon ortamında 1 saat reaksiyon süresi ve 135 °C reaksiyon sıcaklığında früktozdan %71 verimle HMF elde etmişlerdir (Zhang ve diğ., 2016).

Biyokütleden iyonik sıvı varlığında HMF eldesi adına birçok çalışma mevcuttur. Genellikle düşük buhar basıncı, termal stabilitesinin iyi oluşu, ayarlanabilir hidrofobik/hidrofilik aralığı gibi özellikleri iyonik sıvının HMF sentezinde sıklıkla kullanılmasını sağlamaktadır (Dutta ve diğ., 2012). İyonik sıvılar ile ilk çalışma 1983 yılında Fayet ve Gelas tarafından piridinyum klorür varlığında früktozdan %70 verimle HMF üretimi ile gerçekleştirilmiştir. 2003 yılında Matras L. ve Moreau tarafından, 1-butil-3-metilimidazolyum tetrafloroborat ($[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$) iyonik sıvısı içerisinde, DMSO varlığında Amberlyst 15 katalizörü kullanılarak früktozdan 80 °C reaksiyon sıcaklığında ve 32 saat sonunda %87 HMF verimi elde edilmiştir (Zakrzewska ve

diğ.,2011, Teong ve diğ., 2014). İyonik sıvı içerisinde früktoz, glikoz, disakkarit ve polisakkaritlerin HMF'ye dönüşümleri homojen ya da heterojen katalizör varlığında ve katalizör kullanılmadan birçok çalışma ile araştırılmıştır (Putten ve diğ., 2013). 2007 yılında Zhao ve arkadaşları, 1-etil-3-metilimidazolyum klorür ([EMIM]Cl) iyonik sıvısı ve CrCl₂ katalizörü kullanılarak glikozdan %70 verimle HMF elde etmişlerdir (Zhao ve diğ.,2007). 2008 yılında Yong Gen ve arkadaşları (2008), iyonik sıvı olarak 1-bütül-3-metilimidazolyum klorür ([BMIM]Cl) kullandıkları reaksiyon ortamında CrCl₂ ve CrCl₃ katalizörleri ile 100 °C sıcaklık ve 6 saat reaksiyon süresinde früktozdan %96, glikozdan %81 verimle HMF elde etmişlerdir (Yong ve diğ., 2008). Hu ve arkadaşları (2009), SnCl₄ katalizörü ve 1-etil-3metilimidazolyum tetrafloroborat ([EMIM]BF₄) iyonik sıvısını kullanarak glikozdan 100 °C sıcaklık ve 3 saat sonunda %61 verimle HMF elde etmişlerdir (Hu ve diğ.,2009). Hou ve arkadaşları (2018), çeşitli fosfat katalizörleri (AlPO, FePO, ZrPO, SnPO, NbPO, CrPO gibi) ve [EMIM]Br (1-etil-3-metilimidazolyum bromür) iyonik sıvısı kullanarak glikozdan HMF oluşumunu araştırmışlardır. SnPO katalizörü, 120 °C sıcaklık ve 3 saat reaksiyon süresi sonunda glikozdan %58,3 verimle HMF oluşumunu sağlamıştır (Hou ve diğ., 2018). İyonik sıvıların bulunduğu reaksiyon ortamında mikrodalga enerjisinden yararlanarak HMF oluşumunun gerçekleştiği çalışmalar da mevcuttur. Özellikle selülozun hidrolize dirençli yapısı bu metod kullanılarak aşılabilmektedir. Zhou ve arkadaşları (2013a), mikrodalga enerjisinden yararlanarak sakkarozdan 1-butül-3-metil-imidazolyum klorür ([BMIM]Cl) iyonik sıvısı ve ScCl₃ katalizörünü kullanarak %73,4 verimle HMF elde etmişlerdir. Mikrodalga ile oldukça kısa reaksiyon süresinde (2,5 dakika) iyi bir HMF verimi elde edebilmişlerdir (Zhou ve diğ., 2013a).

Yapılan araştırmalar neticesinde genellikle früktozdan HMF üretiminin daha kolay olduğu söylenebilir. Fakat früktoz oldukça pahalıdır ve doğal olarak nadir bulunmaktadır. Bu doğrultuda doğada bol miktarda bulunan ve oldukça ucuz selülozik yapılardan HMF üretimi ile ilgili çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Zhou ve diğ., 2013). Şekil 2.10'da genel olarak selülozdan HMF oluşum basamakları görülmektedir. Sıcak ve basınçlı su ile 200-400 °C sıcaklıklarda asit katalizörler varlığında (TiO₂, ZrO₂, SO₄-ZrO₂) selüloz yapısının HMF'ye dönüşümü çalışılmış, fakat HMF verimi %5-%10 aralığında bulunmuştur (Chareonlimkun ve diğ., 2010).



Şekil 2.10: Selülozdan HMF Oluşumu (Wang ve diğ., 2014).

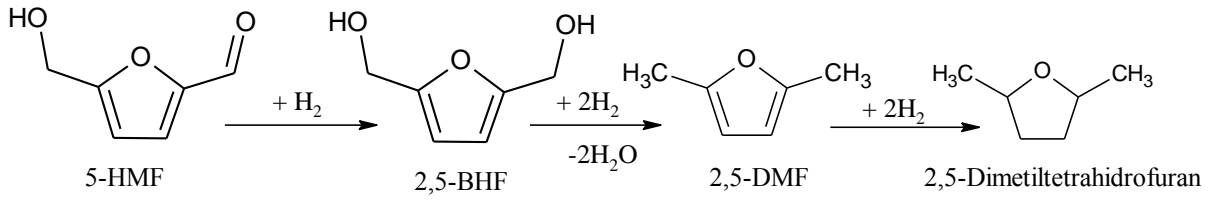
Selülozdan HMF oluşumu adına iyonik sıvıların kullanıldığı ve iyonik sıvıların yanında mikrodalga enerjisinden de faydalanılan sistemler mevcuttur. Tan ve diğ. (2011), CrCl_2 katalizörü/1-etil-3-metilimidazolyum klorür iyonik sıvısı ([EMIM]Cl)/ zeolit ortamında selülozdan $120\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta %47,5 verimle HMF elde etmişlerdir (Tan ve diğ., 2011). Dutta ve arkadaşları (2012), selülozdan HMF sentezi için katalizör olarak metal klorür katalizörleri (AlCl_3 , CrCl_3 , $\text{Zr}(\text{O})\text{Cl}_2$) ve kombinasyonları, DMA-LiCl çözücüsü, [BMIM]Cl iyonik sıvısı ve mikrodalga enerjisi kullanılarak selülozdan HMF oluşumunu incelemişlerdir. En yüksek HMF verimi (%57), $\text{Zr}(\text{O})\text{Cl}_2/\text{CrCl}_3$ katalizörünün kullanıldığı reaksiyon ortamında $120\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık ve 5 dk içerisinde elde edilmiştir (Dutta ve diğ., 2012). Zhou ve arkadaşları (2013), 0,05 g $\text{Cr}([\text{PSMIM}]\text{HSO}_4)_3$ katalizörü ve 2,0 g [BMIM]Cl bifonksiyonel metalik iyonik sıvısı kullanarak $120\text{ }^\circ\text{C}$ reaksiyon sıcaklığı ve 5 saat reaksiyon süresi sonunda %95 selüloz dönüşümü ve %53 HMF verimi elde etmişlerdir (Zhou ve diğ., 2013). Xiao ve arkadaşları (2014), selülozdan HMF oluşumunu Lewis asid katalizörlerini (AlCl_3 , CrCl_3 , CuCl_2 , ZnCl_2 , FeCl_3 , MnCl_2) kullanarak DMSO ve DMSO-[BMIMCl] karışımında araştırmışlardır. $150\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık ve 9 saat reaksiyon süresinde, AlCl_3 katalizörü ve DMSO çözücüsünün kullanıldığı ortamda selülozdan %20,5 verimle HMF üretmişlerdir. Aynı reaksiyon koşulları altında DMSO-[BMIMCl] karışımının kullanıldığı ortamda ise HMF verimini %54,9 oranında elde etmişlerdir (Xiao ve diğ., 2014).

İncelenen ve araştırılan çalışmalar neticesinde HMF'nin verimli bir şekilde üretimi için uygulanan her reaksiyon koşulu altında birtakım zorluklarla karşılaşıldığı görülmektedir. Başlangıç maddesi ile alakalı olarak dehidrasyon mekanizmasının ve kinetiğinin karmaşıklığı HMF üretimi adına birtakım zorlukları da beraberinde getirmektedir. Tek faz sistemlerde su, DMSO, iyonik sıvı kullanılan prosesler, bifazik sistemlerde organik çözücü/su ve organik çözücü/iyonik sıvı kullanılan prosesler HMF üretiminin seçiciliği, izolasyonu, maliyeti gibi farklı parametrelere farklı etkiler göstermektedir. Farklı çözücü türleri, farklı iyonik sıvılar, iyonik sıvı çözücü karışımları, katalizör türleri, bifazik sistemler, farklı parametrelere sahip (sıcaklık, süre, reaktör, yağ banyosu, mikrodalga ısıtma sistemleri gibi) reaksiyon ortamları HMF üretimi adına denenmiş ve denemektedir (Putten ve diğ., 2013, Teong ve diğ., 2014).

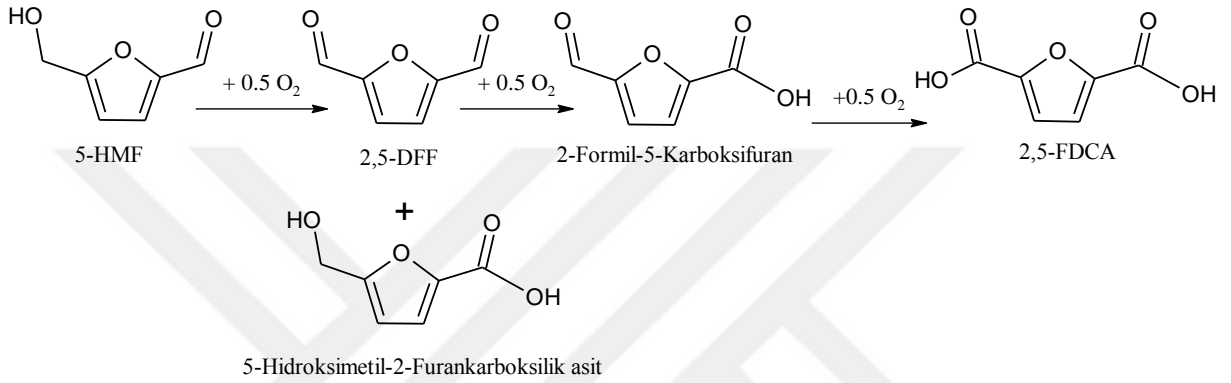
2.2.2. 5- HidroksimetilFurfural'den Elde Edilen Bileşikler

5-Hidroksimetilfurfural, oldukça önemli bir platform kimyasalıdır. HMF, sulu ortamda levulinik asit (LA), formik asit (FA) ve hümin yapılarına dönüşebilir. Günümüzde yüksek verimde HMF sentezini sağlamak için HMF'nin bu yapılara dönüşümü istenmemektedir. Fakat geçmişte HMF'nin başlangıç materyali olarak kullanıldığı çalışmalar ile kinetik ve reaktivitenin araştırılması hedeflenmiştir. HMF'ye yüksek sıcaklık ve basınçlarda muamele edilerek termal dekompozisyon ile, bileşikten LA ve hüminlerin oluşumu gerçekleştirilmiştir. Ayrıca asidik katalizörler varlığında, su veya çoklu çözücülerin kullanıldığı reaksiyon ortamlarında HMF'den LA, FA ve hüminlerin oluşum reaksiyonları da gerçekleştirilmiştir. HMF'den LA ve FA oluşumunu sağlama adına ilk kinetik çalışma 1930 yılında asit katalizörler ve su kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Putten ve diğ., 2013). HMF yapı itibarıyla hidroksimetil, formil ve furan halkasını içerir, bu formlardan çeşitli reaksiyonlar sonucunda farklı bileşiklerin oluşumu mümkündür. Örneğin formil grubunun oksidasyonu sonucu 5-hidroksimetil-2-furankarboksilik asit oluşabilmektedir (Lewkowski, 2001).

Günümüzde 5-Hidroksimetilfurfural'den polimer başlangıç kimyasalları, değerli kimyasallar ve yakıt olarak kullanılabilen kimyasalların oluşum reaksiyonları oldukça ilgi çeken araştırma konularıdır. HMF'den katalitik oksidasyon ve hidrojenasyon reaksiyonları kullanılarak 2,5-Diformil furan (2,5-DFF), 2,5- Furandikarboksilik asit (2,5-FDCA), 2,5-bishidroksimetil furan (2,5 BHMF) ve 2,5-Dimetil furan (2,5-DMF) eldesi mümkündür. Şekil 2.11 ve Şekil 2.12'de sırasıyla katalitik hidrojenasyon ve oksidasyon reaksiyonları kullanılarak HMF'den elde edilen kimyasallar yer almaktadır (Tong ve diğ., 2010).



Şekil 2.11: HMF'nin Katalitik Hidrojenasyon Reaksiyonları (Tong ve diğ., 2010).

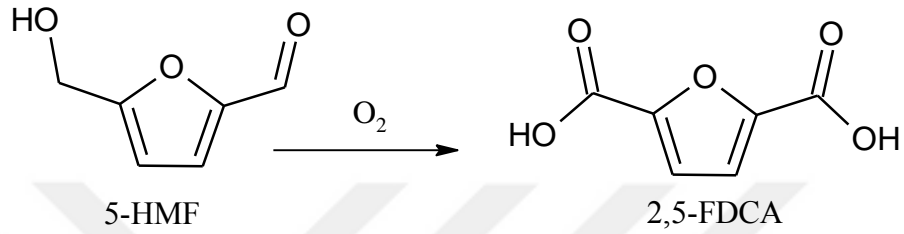


Şekil 2.12: HMF'nin Katalitik Oksidasyon Reaksiyonları (Tong ve diğ., 2010).

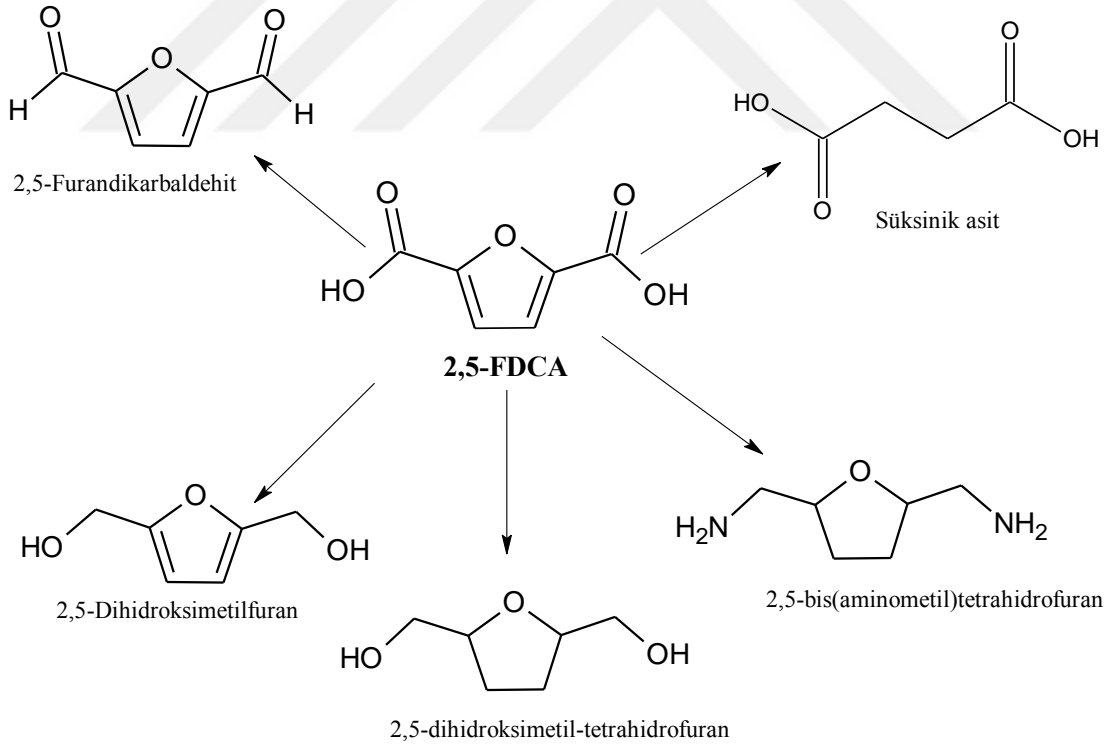
HMF'den hidrojenasyon reaksiyonu ile üretilen 2,5-bishidroksimetilfuran (2,5-BHMF) ve 2,5-bishidroksimetiltetrafuran (2,5-BHMTF) bileşiklerinden polimerik monomerlerin oluşumu, özellikle kademeli hidrojenasyonları ile biyoyakıt olarak kullanılabilen 2,5-Dimetilfuran (2,5-DMF) ve 2,5-Dimetiltetrahydrofuran (2,5-DMTHF) furan bileşiklerinin oluşumu mümkündür (Tang ve diğ., 2017). HMF'den özellikle Pt katalizörlerin kullanımı ile yüksek verimlerle elde edilebilen 2,5-bishidroksimetil furan (2,5-BHMF), poliüretan köpüklerin ya da poliesterlerin üretiminde kullanılmaktadır (Rosatella ve diğ., 2011).

2,5-furandikarboksilik asit (2,5-FDCA), 2004 yılında US DOE tarafından belirlenen biyolojik temelli kimyasallar arasında yer almaktadır (Werpy ve diğ., 2004). HMF'den çeşitli katalizörler (örneğin, karbon ya da alümina destekli Pt, Co/Mn/Br, Au-CeO₂, Au/TiO₂ vb.) kullanılarak ve hava atmosferinde gerçekleşen seçici oksidasyon reaksiyonu sonucunda oluşan ve Şekil 2.13'de belirtilen 2,5-furandikarboksilik asit (2,5-FDCA), poliesterlerin üretiminde kullanılan tereftalik ve isoftalik asidin yerini alabilecek özelliklere sahip bir kimyasaldır (Bozell ve Petersen, 2010, Tong ve diğ., 2010). Kimyasal olarak oldukça stabil olan 2,5-FDCA, farmakoloji alanında

geniş ölçüde uygulama alanı bulmuştur. 2,5-FDCA güçlü analjezik etki gösterirken, 2,5-FDCA türevi anilidlerin de anti-bakteriyel etki gösterdikleri kanıtlanmıştır (Lewkowski, 2001). 2,5-furandikarboksilik asit'den elde edilen bileşikler Şekil 2.14'de görülmektedir. 2,5-furandikarboksilik asit bileşiğinden elde edilebilen 2,5-dihidroksimetilfuran ve 2,5-dihidroksimetil tetrahidrofuran bileşikleri polimer üretiminde kullanılabilecek özelliklere sahip kimyasallardır (Werpy ve diğ., 2004).



Şekil 2.13: 5-HMF'den 2,5-FDCA Oluşumu (Tong ve diğ., 2010).

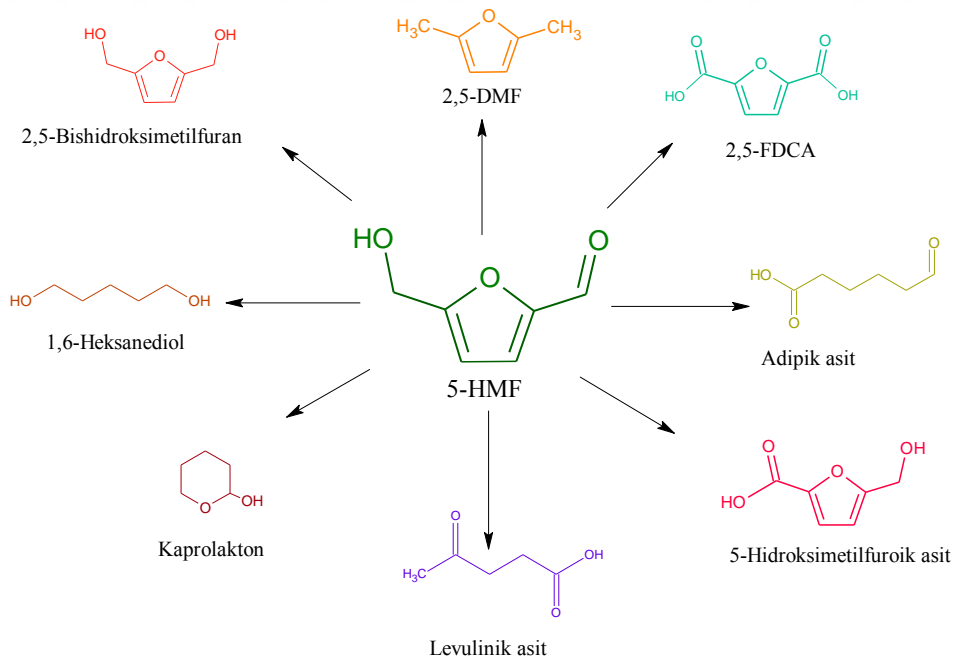


Şekil 2.14: 2,5-FDCA'dan Oluşan Bileşikler (Werpy ve diğ., 2004).

HMF'nin seçici oksidasyon ürünlerinden biri olan 2,5-diformilfuran (2,5-DFF); ilaç sentezinde, antifungal ajan olarak, polimer malzemelerinde ve daha birçok alanda kullanılabilir. Halliday A.G ve diğ. (2003), früktozdan iyon değiştirici reçine katalizörü ve DMSO kullanılarak HMF elde etmişlerdir. Elde edilen HMF'nin hava atmosferinde, vanadyum katalizörleri (V_2O_5 , $VO(PO_3)_2$, $VOHPO_4 \cdot 2.5H_2O$ gibi) kullanarak ve uzun reaksiyon sürelerinde (13-19 saat) gerçekleşen oksidasyon reaksiyonu sonucunda da 2,5-DFF elde etmişlerdir (Halliday ve diğ.,2003).

HMF'nin seçici hidrojenasyon reaksiyonu sonucu oluşan 2,5-Dimetilfuran (DMF), benzine alternatif oluşturabilecek kimyasal özelliklere sahip bir biyoyakıt olarak değerlendirilmektedir (Daniel ve diğ., 2012). DMF yüksek oktan değerine, düşük oksijen miktarına ve yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir. 2,5-Dimetilfuran'ın sahip olduğu karakteristik özellikleri bileşiğin sentezi ile ilgili birçok çalışmanın yapılmasını sağlamıştır (Saha ve Abu-Omar, 2015).

Sonuç itibari ile 5-Hidroksimetilfurfural biyokütle temelli değerli kimyasalların, biyoyakıtların, polimerik ürünlerin üretimi için oldukça önem arz eden bir platform kimyasalıdır. Genel itibariyle HMF'den elde edilen kimyasallar Şekil 2.15'de gösterilmektedir.



Şekil 2.15: HMF'den Elde Edilen Kimyasallar (Putten ve diğ., 2013).

2.3. 2,5-DİMETİL FURAN (2,5-DMF, DMF)

2000’li yıllardan itibaren küresel ısınma, fosil yakıtların tükenebileceği gerçeği, enerji güvenliği ve daha ekonomik enerji kaynaklarının elde edilebilmesi gibi faktörler düşünülerek yenilenebilir kaynaklardan biyoyakıtların üretimine ilişkin çalışmalar giderek artmıştır (Rothamer ve Jennings, 2012). Şeker, nişasta ve bitkisel yağlardan elde edilen biyoetanol ve biyodizel birinci nesil biyoyakıtları oluşturmaktadır. Benzine alternatif oluşturabilecek biyoyakıt olarak kabul edilen biyoetanol, kıvılcım ateşlemeli motorlarda kullanılabilir. %10 etanol/benzin karışımı Latin ve Kuzey Amerika’da yaygın olarak kullanılmaktadır. Fakat biyoetanol üretimi için oldukça büyük miktarlarda şeker gereksinimi hem proses ekonomisini olumsuz etkilemekte hem de besin açısından rekabet oluşturmaktadır (Daniel ve diğ., 2012, Dutta ve Pal, 2014).

Selülozik biyokütleden elde edilebilen 2,5-Dimetilfuran, sahip olduğu kimyasal ve fiziksel özellikler sebebiyle biyoetanol ve benzine alternatif oluşturabilecek bir biyoyakıttır. Günümüzde biyokütlelerden elde edilen biyoyakıtlardan çok azı fosil kaynaklı yakıtlarla rekabet edebilmektedir. Biyoyakıtların yüksek enerji yoğunluğuna sahip olması, kolay depolanabilir/saklanabilir olması, çeşitli biyokütle ve biyolojik atıklardan elde edilebilmesi, yüksek enerji yoğunluğuna sahip olması, üretiminde kullanılacak başlangıç malzemesi ile ilgili olarak doğal kaynakları tehdit etmemesi beklenir. 2,5-Dimetilfuran, sahip olduğu özellikler düşünüldüğünde bu beklentileri fazlasıyla karşılamaktadır (Tian ve diğ., 2011).

2.3.1. Biyoyakıtlar- 2,5-Dimetilfuran

Fosil yakıtların çevreye olan zararlarını olabildiğince azaltmak, ekonomik ve yüksek verimli yeni yakıtlar bulabilmek adına dünya çapında birçok araştırma yapılmaktadır. Yeni nesil yakıtların benzin ve dizel yakıtlara benzer özelliklere sahip olması, içten yanmalı motorlarla uyumlu olabilmesi, üretimi için gerekli prosesin ekonomik olması istenmektedir (Qian ve diğ., 2015). Genel itibariyle tüketilebilen besin kaynaklarından (buğday, mısır, şeker kamışı vb.) üretilen biyoyakıtlar *birincil nesil*, selülozik ve lignoselülozik biyokütleden elde edilen biyoyakıtlar *ikincil nesil*, mikroalg biyokütleden üretilen biyoyakıtlar da *üçüncül nesil biyoyakıtlar* olarak ifade edilmektedir. Fosil kaynaklı yakıtlara alternatif oluşturabilecek biyoetanol, biyobütanol ve biyodizel gibi yakıtlar birinci nesil biyoyakıt olarak değerlendirilmektedir (Wang ve diğ., 2017). Günümüzde lignoselülozik biyokütleden

mikrobiyal fermentasyon prosesi ile biyoetanol, biyobütanol yakıtlarının üretimi ile ilgili çalışmalar da mevcuttur. Fakat endüstriyel anlamda böyle bir üretim gerçekleştirilmesi birçok teknik zorluğu beraberinde getirmektedir (Swana ve diğ., 2011, Ko ve Lee, 2018).

2.3.1.1. Etanol, Bütanol

Etanol 20. yüzyılın başlarında, benzinden önce yakıt olarak kullanılmaktaydı. Günümüzde biyokütleden elde edilen biyoetanol Brezilya ve ABD gibi ülkelerde benzinle karışım halinde kullanılmaktadır (Kohse- Höinghaus ve diğ., 2010). Benzin/etanol karışımındaki etanol miktarı %10-15 aralığında olduğunda, otomobil motorlarında herhangi bir değişiklik gerekmemektedir (Gomez-Flores ve diğ., 2018). Brezilya pazarında önemli bir yere sahip biyoetanol üretimi için büyük miktarlarda şeker kamışı gereklidir, bu durum da biyoyakıt için daha çok birincil besin kaynağının tüketimine yol açmaktadır (Tian ve diğ., 2011). Aynı zamanda biyokütleden etanol üretimi için gerekli mikrobiyal fermentasyon prosesi esnasında, her 10 g etanol için 9,6 g CO₂ açığa çıkmaktadır. Fermentasyon prosesini önleme adına yüksek enerjiye sahip furan bileşikleriyle ilgili araştırmalar oldukça dikkat çekicidir (Mascal ve Nikitin, 2008). Biyokütleden mikrobiyal fermentasyon prosesi ile üretilen *bütanolün* sahip olduğu düşük buharlaşma ısısı, yüksek viskozite gibi fiziksel özellikleri ile biyoyakıt olarak etanole alternatif oluşturabileceği görülmektedir. Fakat bütanol üretiminin etanole göre daha maliyetli olması, yüksek enerji içeriğine sahip biyobütanolün fermentasyon ortamından geri kazanımının güçlüğü gibi sorunlar biyoyakıt olarak kullanılabilirliğini olumsuz etkilemektedir (Wang ve diğ., 2017).

2.3.1.2. Biyodizel

Biyodizel bitkisel ve hayvansal yağlardan veya atık/kullanılmış bitkisel yağlardan üretilen, biyolojik olarak parçalanabilir, toksik olmayan ve kükürt içermeyen mono alkil ester bazlı bir biyoyakıttır. CO₂, CO ve SO₂ miktarını azaltarak çevreyi korumaya yardımcı olmaktadır. Transesterifikasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen biyodizelin özellikleri fosil kaynaklı biyodizele oldukça benzemektedir. Fosil kaynaklı biyodizel ile herhangi bir oranda harmanlanması mümkündür ve dizel motorlarında ek bir modifiye ihtiyacına gerek duyulmadan kullanılabilir. Biyodizel üretim prosesinde reaksiyon sıcaklığı, süresi, transesterifikasyon reaksiyonu için gerekli alkol ve yağ molar oranı, kullanılan katalizör (sodyum ya da potasyum metallerinin hidroksitleri, karbonatları ya da alkoksitleri gibi homojen alkali katalizörler ya da heterojen katı katalizörler) önemli parametrelerdir. Kullanılan bitkisel

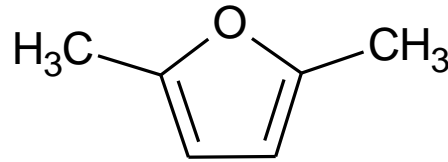
ya da hayvansal yağın çeşidine bağlı olarak (ayçiçeği yağı, palm yağı, fıstık yağı vb.) üretilen biyodizelin setan sayısı, kinematik viskozite gibi özellikleri farklılık göstermektedir (Agarwal, 2007, Huang ve diğ., 2012). Tablo 2.5’de çeşitli bitkisel yağlardan elde edilen biyodizel çeşitlerinin özellikleri gösterilmiştir (Agarwal, 2007).

Tablo 2.5: Bitkisel Yağlardan Elde Edilen Biyodizel Çeşitlerinin Özellikleri (Agarwal, 2007).

Özellikler	Bitkisel Yağlardan Elde Edilen Biyodizel Çeşitleri				
	Fıstık	Soya Fasülyesi	Palm	Ayçiçeği	Keten Tohumu
Kinematik viskozite (37,8 °C)	4,9	4,5	5,7	4,6	3,59 (40 °C)
Setan sayısı	54	45	62	49	52
Isıtma değeri (MJ/l)	33,6	33,5	33,5	33,5	35,3
Parlama noktası	176	178	164	183	172
Yoğunluk (g/ml)	0,883	2,885	0,88	0,86	0,874
Karbon kalıntısı (ağırlıkça %)	-	1,74	-	-	1,83

2.3.1.3. 2,5-Dimetilfuran (DMF)

2,5-Dimetilfuran, lignoselülozik biyokütleden üretilen ikinci nesil biyoyakıt olarak değerlendirilmekte ve sahip olduğu fiziksel özellikleri ile ilgi çekmektedir. DMF biyoyakıt olarak kullanılabilirdiği gibi, etanol ya da bütanol biyoyakıtlarında da olduğu gibi dizel yakıtına katkı maddesi olarak da kullanılabilir (Jezak ve diğ., 2016). 2,5-Dimetilfuran yapısı ile ilgili yapılan çalışmalar selülozik kaynaklardan ve 5-Hidroksimetilfurfural’dan üretimini ve elde edilen DMF’nin biyoyakıt olarak özelliklerinin araştırılmasını kapsamaktadır. Şekil 2.16 ’da DMF molekülü görülmektedir (Zhong ve diğ., 2010).



Şekil 2.16: 2,5-Dimetilfuran Molekülü (Zhong ve diğ., 2010).

2,5-Dimetilfuran’ın sahip olduğu özellikler diğer yakıt türleri ile karşılaştırmalı olarak Tablo 2.6’da gösterilmektedir.

Tablo 2.6: DMF, Alkol ve Fosil Yakıtların Fizikokimyasal Özellikleri (Qian ve diğ., 2015).

Özellikler	Birim	DMF	Etanol	1-Butanol	Benzin	Dizel
Molekül formülü	-	C ₆ H ₈ O	C ₂ H ₆ O	C ₄ H ₁₀ O	C ₂ -C ₁₄	
Molekül kütlesi	kg/kmol	96,13	46,07	74,12	100-105	
Oksijen içeriği	%	16,67	34,78	21,6	0	
Hidrojen içeriği	%	8,32	13,02	13,49		
Karbon içeriği	%	75,01	52,2	64,91		
Sıvı yoğunluğu (20 °C)	kg/m ³	889,7	790,9	810	744,6	820
Suda çözünürlüğü (20 °C)	(ağırlıkça %)	0,26	karıştırılabilir	7,7	ihmal edilebilir	
Buharlaştırma gizli ısısı (25 °C)	kJ/kg	389,1	919,6	707,9	351	270-301
Kaynama noktası	°C	93	77,3	117,25	27-225	180-370
Otomatik ateşleme sıcaklığı	°C	286	434	385	420	246
Gravimetrik enerji yoğunluğu	MJ/kg	33,7	26,9	33,2	42,9	42,5
Hacimsel enerji yoğunluğu	MJ/L	30	21,3	26,7	32,2	
Oktan sayısı (RON)	-	119	110	94-96	95,8	
Setan sayısı	-	9	8	25	10-15	40-45
Stokiyometrik hava/yakıt oranı	-	10,72	8,95	11,2	14,7	14,3
Kinematik viskozite (20 °C)	cSt	286	434	385	420	246

Tablo 2.6’da görüldüğü gibi 2,5-Dimetilfuran diğer biyoyakıtlarla karşılaştırıldığında çeşitli avantajlara sahiptir. Bunların başında hacimsel enerji yoğunluğu gelmektedir. Hacimsel enerji yoğunluğu 30 MJ/L olan DMF, etanol (21,3 MJ/L) ve bütanol (26,7 MJ/L)’den daha yüksek değerdedir, benzine (32,2 MJ/L) ise oldukça yakın bir değere sahip olduğu görülmektedir. Kaynama noktası 93 °C olan DMF, etanolden (77,3 °C) daha yüksek kaynama noktasına sahiptir, bu durum etanolden daha az uçucu olmasını ve DMF’nin taşınması hususunda daha avantajlı olmasını sağlamaktadır. DMF’nin avantajlı olduğu noktalardan bir diğeri de etanolün aksine suda çözünmemesidir. Hem bu özelliği hem de kimyasal olarak kararlı yapısı sayesinde depolanması daha kolay olmaktadır. DMF’nin yüksek oktan sayısına sahip olması, bileşiği hem etanol hem de benzine karşı avantajlı kılmaktadır. DMF 119, etanol 110, benzin ise 95,8 RON değerine sahiptir (Tian ve diğ., 2010, Zhong ve diğ.,2010, Qian ve diğ., 2015). DMF’nin bu özellikleri dikkate alındığında benzine alternatif oluşturabilecek karakterde bir biyoyakıt olduğu görülmektedir. Bu görüşü kanıtlama adına DMF’nin benzine çalışan “doğrudan enjeksiyonlu, kıvılcım ateşlemeli (DSI) motorlarda” yakıt olarak kullanıldığı çalışmalar yapılmıştır. Furanik yapının yanma ve konveksiyonel emisyon karakteri üzerine odaklanılmış, etanol ve benzine karşılaştırmalar yapılmıştır. Genel olarak yapılan deneyler sonucunda DMF ve benzinin benzer fizikokimyasal özellikler göstermesi yanma ve emisyon karakterlerini de benzer kılmıştır. Yapılan çalışmalar DMF yakıtının var olan benzine motorlarda önemli

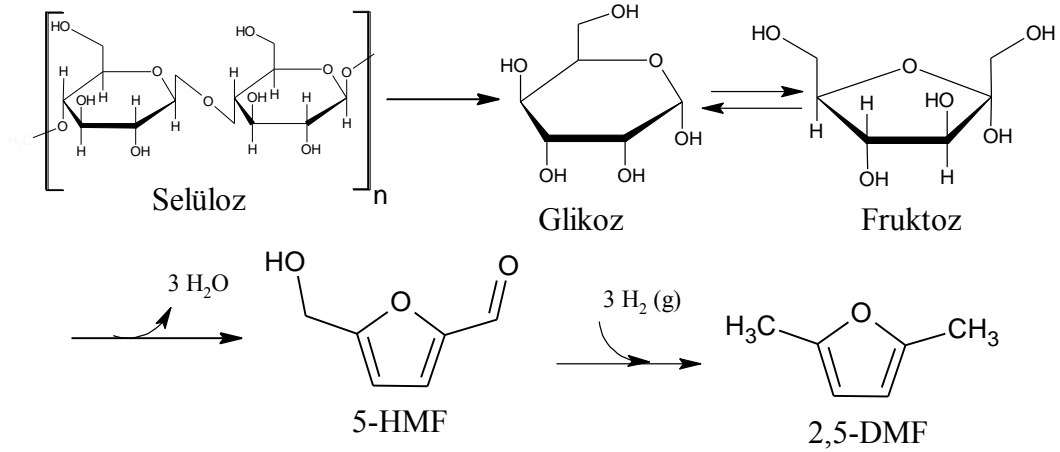
değişiklik ve ayarlamalara gerek duyulmadan kullanılabilceğini göstermektedir (Zhong ve diğ., 2010, Tian ve diğ., 2010). Bu olumlu özelliklerinin yanı sıra DMF'nin biyoyakıt olarak kullanılması ile ilgili depolama, toksisite, fosil kaynaklı benzin ve/veya dizelin sağladığı performansla eşdeğer verim gösterebilmesi adına daha fazla DMF tüketiminin gerekli olup olmadığı, motor emisyonunu nasıl etkilediği ve uzun vadede dizel ya da benzinli motorların çalışma düzeneklerini nasıl etkileyeceği gibi sorular günümüzde de birçok araştırmanın konusunu oluşturmaktadır (Qian ve diğ., 2015).

2.3.2. 2,5-Dimetilfuran Sentezi

Biyoyakıt sınıfında üstün özelliklere sahip 2,5-Dimetilfuran'ın sentezi, hem selülozik biyokütleden doğrudan dönüşüm çalışmaları ile hem de 5-Hidroksimetilfurfural'in başlangıç maddesi olarak kullanıldığı dönüşüm çalışmaları ile araştırılmıştır. HMF, DMF sentezinde anahtar rolünü üstlenmektedir. Selülozik biyokütleden genel itibariyle DMF sentezi 4 adımda ifade edilebilir;

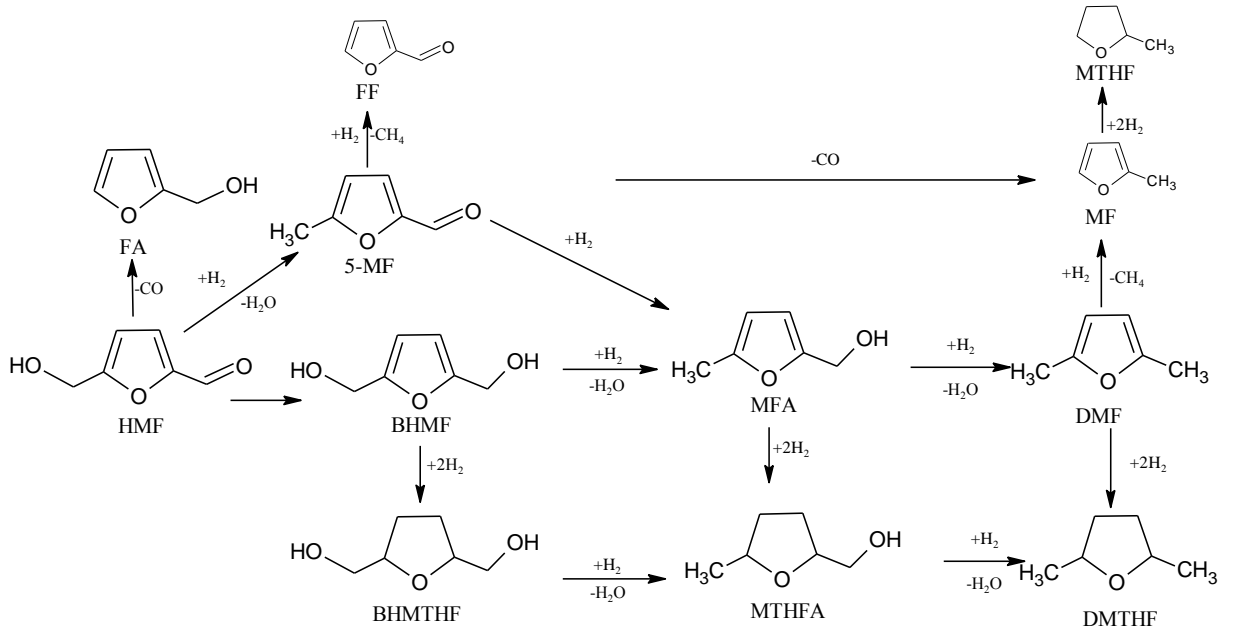
1. Selülozik biyokütlenin ön muamelesi ve glikoz monomerine hidrolizi
2. Glikoz yapısının früktoza izomerizasyonu,
3. Früktoz yapısından 3 mol suyun uzaklaştırılması ile 5-Hidroksimetilfurfural oluşumu,
4. 5-Hidroksimetilfurfural'den seçici hidrojenasyon reaksiyonu ile 2,5-Dimetilfuran'ın sentezi (Binder ve Raines, 2009, Saha ve Abu-Omar, 2015).

Lignoselülozik biyokütleden DMF sentezi birçok reaksiyon adımını içeren üretim prosesini beraberinde getirir. Yukarıda dehidrasyon ve hidrojenasyon reaksiyonlarının baskın olduğu, en basit haliyle belirtilen reaksiyon adımları Şekil 2.17'de gösterilmektedir.



Şekil 2.17: Selülozdan DMF Sentezi Reaksiyon Adımları (Binder ve Raines, 2009).

DMF sentezi için yapılan çalışmalar incelendiğinde reaksiyon adımlarında çok sayıda yan ürünün oluşabileceği görülmektedir. Reaksiyon mekanizması düşünüldüğünde dehidrasyon ve hidrojenasyon reaksiyonlarının birincil reaksiyonlar olduğu görülür. Fakat HMF'nin DMF'ye dönüşüm sürecinde demetilasyon ya da dekarbonilasyon gibi ikincil reaksiyonların oluşma ihtimali de mevcuttur. Şekil 2.18'de HMF'den DMF oluşumu ile ilgili muhtemel reaksiyon mekanizması gösterilmektedir (Iriundo ve diğ., 2017).



Şekil 2.18: HMF'nin DMF'ye Dönüşüm Reaksiyon Mekanizması (Iriundo ve diğ., 2017).

Şekil 2.18’de HMF’nin DMF’ye dönüşümü incelendiğinde bileşiğin kademeli olarak dönüşümü görülmektedir. En basit şekliyle dönüşüm 2 adımda gerçekleşir; HMF’deki aldehit gruplarının hidrojenasyonu ve hidroksimetil gruplarının hidrojenolizi. Hidrojenasyon/Hidrojenoliz reaksiyonları sırasında HMF’nin farklı fonksiyonel gruplara sahip olması sebebiyle kısmi hidrojenasyon, halka hidrojenasyonu, halka açılması gibi pek çok rekabetçi reaksiyon tipi gözlemlenebilir (Chen ve diğ., 2017). HMF’de C=O, C-O, C=C fonksiyonel grupları ve furan halkası yer alır. HMF’den DMF üretimini gerçekleştirebilmek için HMF’de yer alan C=O fonksiyonel grubunun hidrojenasyonu, C-O fonksiyonel grubunun ise hidrojenolizi için ilgili reaksiyonların oluşması gerekir. C=C bağlarının hidrojenasyonu ve halka açılma reaksiyonlarından kaçınmak gereklidir (Zhu ve diğ., 2015). HMF’deki aldehit grubunun hidrojenasyonu ile ilk adımda BHMF (bis-hidroksimetilfurfural) ara ürünü elde edilmektedir. Genellikle DMF üretiminin BHMF üzerinden gerçekleştiği düşünülür (Saha ve Abu-Omar, 2015). Aynı zamanda HMF’nin hidrojenasyonu sırasında bir molekül suyun ayrılmasıyla MF (5-Metilfurfural) oluşur. BHMF ara ürünü kademeli olarak hidrojenoliz reaksiyonu ile önce MFA (2-(hidroksimetil)-5-metilfuran)’ya, sonra da yapıdaki hidroksil grubunun su molekülü olarak ayrılması ile DMF (2,5-Dimetilfuran)’ye dönüşmektedir. MF bileşiğinin hidrojenasyonu ile MFA bileşiği oluşabilir ve bu MFA’dan da DMF üretimi mümkün görünmektedir. Şekil 2.18’de belirtilen reaksiyon adımları muhtemel dönüşümü ifade etmektedir. Her dönüşüm kademesi farklı katalizörlere, çözücülere, hidrojen basıncına ve farklı reaksiyon koşullarına sahiptir. Dolayısıyla her bir reaksiyon düzeneği farklı reaksiyon mekanizmasına sahip olmakta, oluşan yan ürünler ve sentezlenen DMF verimi değişiklik göstermektedir. DMF sentezi ile ilgili yapılan çalışmaları incelemeden önce reaksiyonu ve gerekliliklerini tanımanın ilk adım olarak önem arz ettiği düşünülmektedir.

HMF’den yüksek seçicilik ve verimde DMF elde edebilmek için katalizör seçimi oldukça önemlidir. Reaksiyon ortamında kullanılacak katalizörün C=O/C-O hidrojenoliz etkinliğini arttırması ve C=C/C-C oluşumunu ise azaltması istenir. Bu sayede doymamış aldehit gruplarının seçici hidrojenasyonu mümkün olmaktadır. Bu amaç doğrultusunda genellikle soy metaller (Pt, Pd, Ru vb.) kullanılmıştır. Fakat bu katalizörlerin yüksek maliyetleri nedeniyle birçok araştırmacı asal olmayan metal katalizörler ve farklı destek malzemeleri kullanarak yüksek verimde DMF üretimini amaçlamışlardır (Ko ve Lee, 2018). Co, Fe, Cu ve Ni gibi metaller DMF üretimi adına denenmiştir (Yang ve diğ., 2015). Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar neticesinde bifonksiyonel katalizörlerin DMF üretimi için elverişli olduğu

görülmektedir. Reaksiyon süresinin uzunluğu ve yüksek hidrojen basıncı gerekliliği gibi durumları ortadan kaldırmak adına yeni tip metal-asit katalizörleri araştırılmaktadır (Yang ve diğ., 2017). Bu doğrultuda bifonksiyonel Ni, Co, Cu, Zr, Fe gibi katalizörler hazırlanarak denenmiş, aynı zamanda Ru, Rh, Pd, Pt gibi soy metallerin de DMF üretimi üzerine etkinliği araştırılmıştır.

DMF sentezi ile ilgili çalışmalar ilk defa 2007 yılında Roman-Leshkov ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Früktozdan DMF üretimini esas alan çalışmada dehidrasyon ve hidrojenoliz denemeleri gerçekleştirilmiştir. Früktozdan seçici olarak HMF üretimi adına su, ağırlıkça belirli miktarlarda früktoz, NaCl ve organik çözücü (örneğin; 1-bütanol) kullanılarak, 180 °C reaksiyon sıcaklığı ve buhar basıncında dehidrasyon reaksiyonu gerçekleştirilerek HMF elde edilmiştir. Akabinde früktozdan elde edilen HMF, 1-bütanol karışımından 220 °C sıcaklık ve 6,8 bar H₂ basıncında, CuRu/C katalizörü varlığında (Cu:Ru atomik oranı 3:1), 10 saat reaksiyon süresi sonunda %71 DMF verimi elde etmişlerdir (Roman-Leshkov ve diğ., 2007). Bu çalışmanın ardından HMF ve DMF ile ilgili yapılan çalışmalar hız kazanmıştır.

Binder ve Raines (2009), früktozdan DMA çözücüsü, LiCl katkısı ve H₂SO₄ katalizörü bulunan reaksiyon ortamında 120 °C sıcaklıkta, 1 saat reaksiyon süresi sonunda HMF elde etmişlerdir. Ortamda bulunan klor iyonunun hidrojenoliz katalizörünü zehirleyerek aktiviteyi düşüreceği bilindiğinden, klor iyonu iyon değiştirme kolonu kullanılarak elde edilen HMF'den uzaklaştırılmıştır. Araştırmacılar, klor iyonlarından ayrılmış HMF'den Parr reaktörde, 1-bütanol çözücüsü ve CuRu/C katalizörü kullanılarak, 6,8 bar H₂ basıncı, 200 °C reaksiyon sıcaklığında, 10 saat sonunda %32,5 verimle DMF elde etmişlerdir (Binder ve Raines, 2009).

Chidambaram ve Bell (2010), Pd/C katalizörü, [EMIMCl] iyonik sıvısı kullanarak, 120 °C sıcaklık, 60 bar H₂ basıncı ve 1 saat reaksiyon süresi sonunda %47 HMF dönüşümüyle oldukça düşük DMF verimi (%16) elde etmişlerdir. Reaksiyon süresinin kısa oluşunun ve hidrojenin iyonik sıvı içerisindeki düşük çözünürlüğünün HMF hidrojenasyonunu olumsuz etkilediği görülmüştür (Chidambaram ve Bell, 2010).

Thananathanachon ve Rauchfuss (2010), früktozdan %51 verimle DMF elde etmişlerdir. Früktoz ve formik asit (FA) 150 °C sıcaklıkta 2 saat karıştırılmış, ardından oda sıcaklığına getirilen karışıma THF çözücüsü, H₂SO₄ ve Pd/C katalizörü ilave edilerek 70 °C sıcaklıkta, 15

saat reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda katalizör ortamdan filtre edilerek geri kazanılmıştır. (Thananathanachon ve Rauchfuss, 2010).

Zhang ve diğ. (2012), Ru/C katalizörü ve saf n-bütanol çözücüsü kullanarak, Parr reaktörde, reaksiyon sıcaklığı ve süresi, karıştırma hızı ve H₂ basıncı gibi reaksiyon parametrelerini incelemişlerdir. En yüksek DMF verimini (%60,3) %100 HMF dönüşümü ile, 260 °C sıcaklık, 500 rpm karıştırma hızı, 1,5 saat reaksiyon süresi ve 0,01475 mol/g substrat H₂ basıncında elde etmişlerdir (Zhang ve diğ., 2012).

Zu ve diğ. (2014), basit çöktürme metoduyla sentezlenen farklı Ru oranlarına sahip Ru/Co₃O₄ katalizörünü kullanarak, çeşitli reaksiyon parametrelerini denemiş ve HMF'nin DMF'ye dönüşümünü incelemişlerdir. Ayrıca çalışmada Co₃O₄, Ru/ZSM-5, Ru/Al₂O₃ katalizörleri de hazırlanarak Ru/Co₃O₄ katalizörünün etkinliği tartışılmıştır. Çözücü olarak THF (tetrahidrofuran) kullanılan reaksiyon ortamında, 130 °C sıcaklık, 0,7 MPa H₂ basıncı ve 24 saat süre sonunda %99 HMF dönüşümüyle, %93,42 oranında DMF verimi elde etmişlerdir. Ru/Co₃O₄ katalizöründeki Ru miktarını %5 olacak şekilde hazırlanan katalizörün en etkin katalizör olduğu bulunmuştur. Co₃O₄ katalizörünün tek başına kullanıldığı reaksiyon ortamında %3,2 DMF verimi elde edilmiştir. Ru/ZSM-5 ve Ru/Al₂O₃ katalizörlerinin HMF hidrojenasyonunu olumlu etkilediği, fakat C-O bağlarının hidrojenolizi adımında zayıf kaldıkları görülmüş, ana ürünlerinin 2,5-bis(hidroksimetil)furan olduğu bulunmuştur. Ayrıca yüksek hidrojen basınçlarında (1,5 MPa) Ru/Co₃O₄ katalizörünün kullanıldığı reaksiyonda, halka açılması ve halka hidrojenasyon reaksiyonunun gerçekleştiği ve DMF veriminin düştüğü gözlemlenmiştir (Zu ve diğ., 2014).

Hu ve diğ. (2014), karbon destekli Pt, Pd, Ru, Rh soy metallerini HMF hidrojenasyon reaksiyonlarında denemişler ve bu amaç için en aktif katalizörün Ru/C olduğunu belirlemişlerdir. Parr reaktörde gerçekleştirilen denemelerde çözücü olarak THF kullanılmıştır. 200 °C sıcaklık, 20 bar H₂ basıncı ve 2 saat reaksiyon sonunda %100 HMF dönüşümüyle %94,8 DMF verimi elde etmişlerdir. Sıcaklık ve basıncın DMF verimini olumlu etkilediği, fakat 200 °C sıcaklık ve 20 bar basınç değerinin üzerindeki sıcaklık ve basınç değerlerinde DMF veriminin düştüğü gözlemlenmiştir (Hu ve diğ., 2014).

Saha ve Abu-Omar (2015), DMF dönüşümünde Zn etkisini incelemek adına, Pd/C, Ru/C, Ni/C, Pd/C/Zn, Ru/C/Zn, Ni/C/Zn katalizörlerini çalışmışlardır. Pd/C/ZnCl₂ katalizörü kullanarak

150 °C sıcaklıkta, 8 bar H₂ basıncında 0,5 g HMF'den %85 verimle DMF elde etmişlerdir. Çalışmaları neticesinde Pd/C katalizörünün tek başına kullanıldığı aynı reaksiyon düzeneğinde %27 verim ile DMF elde etmişlerdir. Ru/C katalizörünün bu reaksiyon düzeneği için daha çok 2,5-bis(hidroksimetil)furan bileşiğinin oluşumunu katalizlediği, Zn varlığında ise %44 değerinde DMF veriminin elde edildiği belirtilmiştir (Saha ve Abu-Omar, 2015).

Nagpure ve diğ. (2015), katalizör olarak NaY zeolit üzerine desteklenmiş Ru nonopartikülleri kullanmışlar ve %100 HMF dönüşümüyle %78 DMF verimi elde edebilmişlerdir. Ağırlıkça %2 rutenyum içeren Ru-NaY katalizörü, çözücü olarak THF kullanıldığı reaksiyon ortamında, 220 °C sıcaklıkta, 15 bar H₂ basıncında, 1 saat sonunda en yüksek DMF veriminin elde edilmesini sağlamıştır. Aynı reaksiyon ortamında Pt, Pd, Rh, Au soy metalleri NaY zeolit üzerine desteklenerek çeşitli reaksiyonlarda denenmiş ve Ru-NaY katalizöründen sonra en yüksek DMF verimini (%49,3) Pd-NaY katalizörü vermiştir (Nagpure ve diğ., 2015). Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde Ru ve Pd soy metallerinin ve Co₃O₄, karbon ya da zeolit destekli katalizörlerin HMF hidrojenasyon reaksiyonunu olumlu etkilediği, yüksek DMF verimlerinin elde edilebildiği söylenebilmektedir. Kullanılan soy metalin ve destek tipinin HMF'den DMF üretim reaksiyonu üzerinde etkili olduğu söylenebilir.

Zhu ve diğ. (2015), minerallerden (malahit, rosasit ve aurikalsit) türetilen Cu-Zn katalizörleri kullanarak yüksek verimde (%91,8) DMF elde etmişlerdir. Cu:Zn molar oranının 2 olduğu katalizör kullanılarak, 220 °C sıcaklık ve 1,5 MPa H₂ basıncında gerçekleşen reaksiyon 20 saat süreyle çalışılmıştır. %91,8 DMF verimi 5. saatin sonunda elde edilmiş, bu süreden sonra da 20. saate kadar verimde ciddi bir düşme gözlemlenmemiştir. Katalizör yüzeyindeki Cu konsantrasyonunun yüksek oluşunun dönüşümü olumlu etkilediği belirtilmiştir (Zhu ve diğ., 2015).

Yang ve diğ. (2015), katalizör maliyetini azaltmak adına nikel (Ni), demir (Fe), kobalt (Co) metallerini kullanmışlar ve en yüksek DMF verimini hidrotermal metotla hazırladıkları Ni/Co₃O₄ katalizörü ile elde etmişlerdir. Otoklavda gerçekleşen reaksiyonda THF çözücüsü ve tridekan iç standardı kullanılarak, 130 °C sıcaklık, 1 MPa hidrojen basıncı altında ve 24 saat reaksiyon süresi sonunda Ni/Co₃O₄ katalizörü ile %99 oranında HMF dönüşümü ve %76 oranında DMF verimi elde etmişlerdir. Aynı koşullar altında Co₃O₄ katalizörü ile gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda %70,1 verimle DMF elde edilmiştir, fakat katalizörün tekrar kullanılabilirliği denemelerinde DMF veriminin düştüğü gözlemlenmiştir. Nikel

ilavesinin DMF verimini arttırdığı, ayrıca Ni/Co₃O₄ katalizörü ile gerçekleştirilen tekrar kullanılabilirlik denemeleri sonucunda DMF veriminin değişmediği belirtilmiştir (Yang ve diğ.,2015).

Shi ve diğ. (2016), indirgenmiş grafen oksit destekli platin katalizörü (Pt/rGO) kullanarak HMF'den DMF oluşumunu incelemiştir. 1-butanol çözücüsü kullanarak, 120 °C sıcaklık, 3 MPa hidrojen basıncı ve 2 saat reaksiyon süresi sonunda %100 HMF dönüşümü ve %73,2 verimle DMF elde etmişlerdir. Reaksiyonlar yüksek sıcaklık ya da yüksek basınçlarda gerçekleştirildiğinde, DMF veriminin düştüğü ve DMF'nin hidrojene olduğu gözlemlenmiştir. (Shi ve diğ., 2016).

Iriondo ve diğ. (2017), Pt ve Ru soy metalleri ve Ni ve Cu metalleri, asidik (HYAl₂O₃ ve Al₂O₃) ve bazik (ZrO₂ ve TiO₂) destekleri kullanarak hazırladıkları farklı katalizörler ile DMF oluşumu üzerine çalışmışlardır. Sabit yataklı reaktörde, CuZr katalizörü ile 200 °C sıcaklıkta 1,5 MPa basınçta ve 2 saat reaksiyon süresi sonunda en yüksek DMF seçiciliğini (%60,6) elde etmişlerdir. Aynı koşullar altında, 4 saate kadar yapılan reaksiyon sonunda ise DMF seçiciliğinin düştüğünü gözlemlemişlerdir. Reaksiyon sıcaklığının artışı da seçiciliği olumsuz etkilemiştir (Iriondo ve diğ., 2017).

Yang ve diğ. (2017), HMF'nin DMF'ye katalitik olarak hidrojenasyonu/hidrojenolizi adına, ıslak emdirme metodu kullanılarak hazırlanan, karbon destekli Ni-Co katalizörü, hidrojen kaynağı olarak FA veya 2-proponal veya H₂ kullanmışlardır. Çalışmada farklı oranlarda Ni-Co/C katalizörleri hazırlanmıştır. %2Ni-%20Co/C katalizörünün kullanıldığı, THF çözücüsü, formik asit hidrojen kaynağı, tridekan iç standardı bulunan reaksiyon ortamında HMF bileşiğinden, %99,9 dönüşüm ve %90 verimle DMF elde edilmiştir (Yang ve diğ.,2017).

Srivastava ve diğ. (2017), DMF üretimi amacıyla CeO₂, ZrO₂ ve Al₂O₃ destek malzemelerini kullanarak Cu-Co bimetalik katalizörler ile denemeler gerçekleştirmişlerdir. Cu-Co/Al₂O₃ katalizörü kullanılarak, 200 °C reaksiyon sıcaklığı, 3 MPa hidrojen basıncında, 8 saat reaksiyon süresi sonunda, 2,5 mmol HMF ve 20 mL THF bulunan reaksiyon ortamında %99,9 oranında HMF dönüşümü ve %68,4 oranında DMF seçiciliği elde etmişlerdir. Cu-Co/CeO₂ katalizörünün 2,5-bishidroksimetilfuran (BHMF) oluşumunu, Cu-Co/ZrO₂ katalizörünün güçlü asidik siteleri nedeniyle ise 2,5-dimetiltetrahidrofuran (DMTHF) oluşumunu desteklediği görülmüştür (Srivastava ve diğ., 2017). Aynı ekibin gerçekleştirdiği bir diğer çalışmada

emdirme yöntemi ile hazırladıkları alümina destekli Ni-Cu bimetalik katalizörler denenmiştir. Farklı oranlarda hazırlanan Ni-Cu/Al₂O₃ katalizörleri 130 °C ve 200 °C sıcaklıklarda, 3 MPa H₂ basıncı ve THF çözücüsünün bulunduğu ortamda 6 saat süre ile incelenmiştir. Düşük sıcaklıkta yan ürünlerin özellikle bishidroksifurfural bileşiğinin yüksek seçicilikte elde edildiği gözlemlenmiştir. Ni-Cu/Al₂O₃ (Cu/Ni=1) katalizörü ile 200 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda DMF seçiciliği %56,6 olarak bulunmuştur. Yüksek sıcaklıkta C=O hidrojenasyonu ve C-O bağlarının hidrojenolizi sebebiyle DMF ana ürün olarak saptanmıştır (Srivastava ve diğ., 2017a).

Kong ve diğ., (2017), NiAl, ZnAl, NiZnAl katalizörlerinin etkinliğini araştırmışlardır. NiZnAl katalizörü kullanarak 180 °C sıcaklıkta, 1,5 MPa H₂ basıncında, 1,5 g HMF'den %100 dönüşüm ile %93,6 seçicilikte DMF elde etmişlerdir (Kong ve diğ., 2017).

Chen ve diğ. (2017), karbon tabakaları ile kapladıkları Cu-Co nanopartiküllerini kullanarak katalizledikleri hidrojenasyon reaksiyonu ile yüksek DMF verimi elde etmişlerdir. Elde edilen DMF verimi (%99,4) soy metallerin kullanıldığı birçok çalışmadan elde edilen verimlerin üzerindedir. Cu-Co/C (Cu:Co=1:3) katalizörü ile, çözücü olarak etanolün kullanıldığı reaksiyon ortamında, 180 °C sıcaklık, 5 MPa H₂ basıncı altında, 8 saat süre sonunda HMF'den %99,4 verimle DMF elde etmişlerdir (Chen ve diğ.,2017).

Yapılan çalışmalar incelendiğinde hidrojenasyon reaksiyonu için soy metallerin (Ru Pd, Pt gibi) etkin olduğu, özellikle Ru ve Pd metallerinin etkinliğinin yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum Ru ve Pd metallerinin hidrojen adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olmasıyla ilişkilendirilebilir. Bu metallerin kullanımı reaksiyon maliyetini yükselteceğinden, hem daha uygun ve kullanışlı katalizörler üretmek hem de ürün verimini arttırmak amacı ile bifonksiyonel katalizörler hazırlanmıştır. Ru, Pd gibi soy metallerin karbon, grafen oksit gibi yapılarla desteklendiği ya da Co, Al gibi metallerin oksitleri ile birlikte hazırlandığı katalizörlerin etkinliği çeşitli reaksiyon parametrelerinde incelenmiştir. Soy metallerin dışında çalışmalar incelendiğinde Co metalinin etkin olduğu gözlemlenmiştir. Literatür incelendiğinde Mn metalinin DMF üretim çalışmalarında denenmediği gözlemlenmiştir. Aynı zamanda yüksek yüzey alanına sahip silika jel yapılarının da kullanıldığı çalışmalara rastlanmamıştır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. MALZEME

Malzeme Adı	Safılık Derecesi (%)	Markası	Amaç
5-Hidroksimetilfurfural (HMF)	≥99.9	Sigma-Aldrich	HMF'den DMF Hidrojenasyon Reaksiyonu
Tetra hidrofuran (THF)	HPLC	Sigma-Aldrich	
Rutenyum klorür (RuCl ₃)	≥99.9	Sigma-Aldrich	Katalizör Hazırlığı
Bakır nitrat trihidrat	>98	Sigma-Aldrich	
Co (II) asetat tetrahidrat	98	Sigma-Aldrich	
Mangan (II) asetat	98	Sigma-Aldrich	
Furfural (standard)	99	Sigma	
5-Metil furfural (standard)	99	Merck	
2,5-Dimetilfuran (standard)	99	Merc	
Naftalen	99	Merck	Referans Madde

3.2. YÖNTEM

3.2.1. 5-Hidroksimetilfurfural'dan (HMF) 2,5-Dimetilfuran (DMF) Eldesi için Katalizörlerin Hazırlanması

HMF'nin DMF'ye dönüşümü için öncelikle hidrojenasyon üzerine etkinliği kanıtlanmış Ru soy metali içeren katalizörler ile çalışılmıştır. Ru, Co metalleri ile yüksek yüzey alanına sahip sol-gel katalizörler hazırlanmıştır. Ru-Co/SiO₂ katalizöründen başka Me (Mn, Fe, Cu)-Co/SiO₂ katalizörleri de hazırlanarak asal olmayan metallerin HMF dönüşümü üzerindeki etkinliği araştırılmıştır. Aynı zamanda, çöktürme metodu ile metal oksitler ve çeşitli metal karışımları hazırlanmıştır. Hazırlanan Co/Mn, Ru/Co katalizörleri çeşitli reaksiyon parametrelerinde denenmiştir.

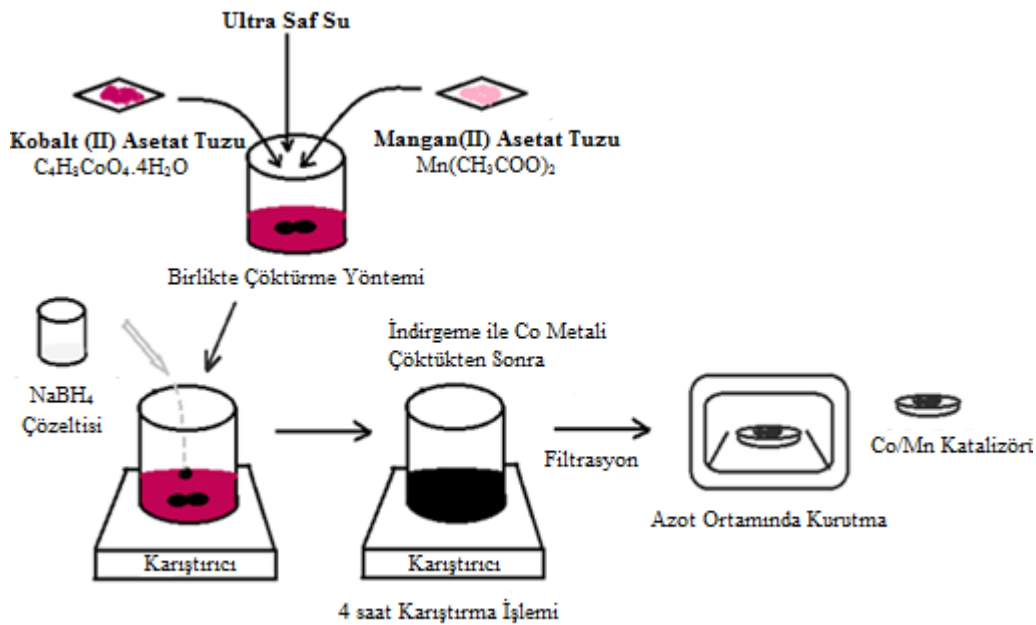
3.2.1.1. Co(II) Asetat Tetrahidrat Tuzundan (C₄H₈CoO₄.4H₂O), Co Katalizörünün Hazırlanması

Kobalt katalizörünü hazırlamak için kobalt (II) asetat tetrahidrat tuzu ((CH₃COO)₂Co.4H₂O), deiyonize su, indirgeme aracı olarak sodyum borhidrür (NaBH₄) ve etanol (C₂H₅OH) kullanılmıştır. 40 mL deiyonize su içerisinde 0,01 mol kobalt (II) asetat tetrahidrat tuzu ((CH₃COO)₂Co.4H₂O) çözülmüştür. Hazırlanan çözeltinin karıştırılarak homojen hale gelmesi sağlanmıştır. 0,35 g sodyum borhidrür (NaBH₄), 9 mL etanol içerisinde çözülerek karıştırıcı altındaki çözeltiye damla damla ilave edilmiştir. Çözeltideki renk değişimi sodyum bor hidrür-etanol çözeltisinin ilavesini takiben gözlemlenmiş, çözeltide kobalt metalinin metalik gri rengini alması ile indirgenmenin gerçekleştiği anlaşılmıştır. İndirgeme işleminin ardından oda sıcaklığındaki çözelti, 4 saat boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma işleminin ardından çökelti deiyonize suyla 5 defa yıkanarak filtre edilmiştir. Ardından elde edilen katalizör azot atmosferinde, vakum etüvünde, 110 °C sıcaklıkta kurutulmuştur ve öğütülerek reaksiyonlarda kullanılmak üzere hazır hale getirilmiştir.

3.2.1.2. Co/Mn Katalizörlerinin Hazırlanması

Şekil 3.1'de genel olarak Co/Mn katalizörlerinin hazırlama yöntemi görülmektedir. Molce farklı oranlarda Mn içeren Co/Mn (100/10, 100/15, 50/50, 30/70) katalizörlerini hazırlamak için 0,03 mol kobalt (II) asetat tetrahidrat ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) temel alınmıştır. Belirtilen mol oranlarında her bir katalizör için gereken Mn miktarları hesaplanmıştır. Örnek olarak (100/10) mol oranında Co/Mn katalizörünün hazırlanması açıklanmıştır.

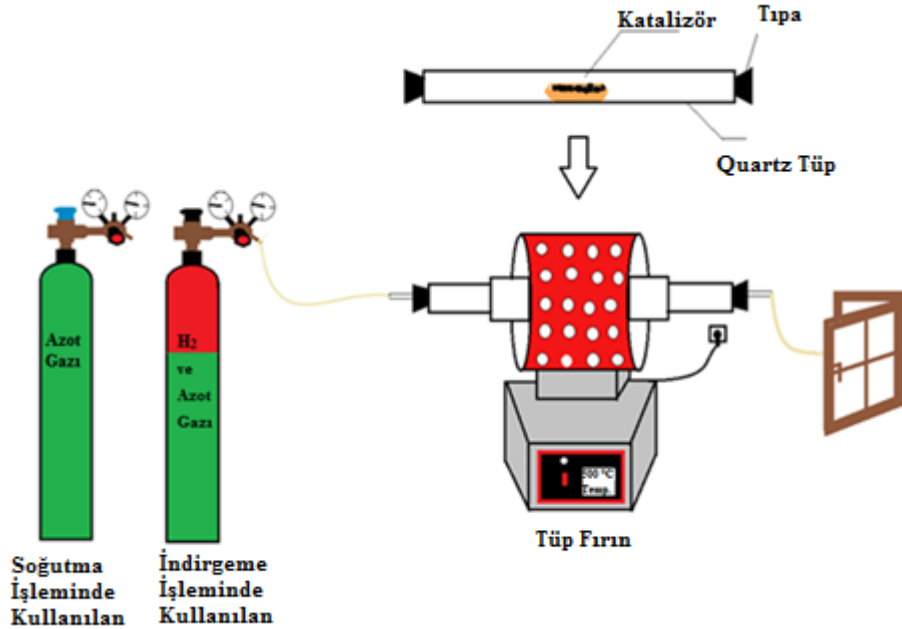
Co/Mn (100/10) katalizörünü hazırlamak için; 0,03 mol kobalt (II) asetat tetrahidrat ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ve 0,003 mol mangan(II) asetat ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) 100 mL deiyonize su içerisinde çözülmüştür. Hazırlanan çözelti 30 dakika boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. 0,7 g NaBH_4 , 10 mL etanol içerisinde çözülmüştür. Hazırlanan bu çözelti Co-Mn/deiyonize su çözeltisine damla damla ilave edilmiştir. 4 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra çökelti 5 defa ultra saf su ile yıkanmıştır. Filtrasyon işleminin ardından vakum etüvünde, azot atmosferinde, 110 °C sıcaklıkta kurutulmuş katalizör öğütülerek reaksiyon için hazır hale getirilmiştir. Farklı oranlarda Mn içeren Co/Mn katalizörleri de aynı yöntem kullanılarak hazırlanmıştır.



Şekil 3.1: Kobalt/Mangan (Co/Mn) Katalizörünün Hazırlık Prosedürü.

3.2.1.3. Ru/Co Katalizörlerinin Hazırlanması

Birlikte çöktürme yöntemi ile Ru/Co katalizörü ağırlıkça %4 Ru içerecek şekilde hazırlanmıştır. Kobalt (II) asetat tetrahidrat ((CH₃COO)₂Co.4H₂O) ve RuCl₃ deiyonize su içerisinde çözülmüştür. 0,0144 mol sodyum hidroksit (NaOH) ve 0,0007 mol sodyum karbonat (Na₂CO₃) deiyonize su içerisinde çözülmüştür ve karıştırma altında ilk çözeltiye damla damla ilave edilmiştir (Zu ve diğ.,2014). pH değerinin 10,7-11,2 aralığında olması gerektiğinden ilave işlemi kontrollü bir şekilde devam ettirilmiştir. İstenilen pH aralığı elde edildikten sonra çözelti 24 saat boyunca 80 °C sıcaklıkta karıştırılmıştır. Belirtilen sürenin ardından oda sıcaklığına soğutulan çözelti santrifüjlenmiştir. Filtratın (yıkama çözeltisi) sahip olduğu pH değeri 7 olana kadar çökelti deiyonize su ile yıkanmıştır. Ardından katalizör 110 °C sıcaklıkta, hava atmosferinde ve karıştırma altında kurutulmuştur. Kuruyan katalizör 500 °C sıcaklıkta, 4 saat boyunca kalsine edilmiştir. Kalsine edilen katalizör Şekil 3.2’de görüldüğü gibi tüp fırını ve quartz tüp kullanılarak, 200 °C sıcaklıkta (2°C/dk ısıtma hızı ile), 2 saat boyunca indirgeme işlemine tabi tutulmuştur. İndirgemedede %10 hidrojen içeren H₂/N₂ gaz karışımı kullanılmıştır. İndirgeme işlemi tamamlandıktan sonra azot atmosferi altında soğutulan katalizör öğütülerek kullanıma hazır hale getirilmiştir (Zu ve diğ., 2014).



Şekil 3.2: Ru/Co Katalizörünün İndirgeme Adımının Şematik Gösterimi.

Ru/Co katalizörü, indirgeyici olarak H_2 yerine $NaBH_4$ kullanılarak da hazırlanmıştır. Bu doğrultuda kobalt (II) asetat tetrahidrat $((CH_3COO)_2Co.4H_2O)$ ve $RuCl_3$ deiyonize su içerisinde çözülmüştür. Sodyum hidroksit ($NaOH$) ve sodyum karbonat (Na_2CO_3) deiyonize su içerisinde çözülmüştür ve karıştırma altında ilk çözeltiliye damla damla ilave edilmiştir (Zu Y. ve diğ.,2014). pH ayarlaması yapıldıktan sonra nihai çözelti $80\text{ }^\circ C$ sıcaklık altında, 24 saat süreyle karıştırılmıştır. Karıştırma işlemini takiben oda sıcaklığına soğutulduktan sonra çökelti yıkama işleminden geçirilmiştir. Filtratın pH değeri 7 olana kadar deiyonize suyla çökelti yıkanmıştır. İndirgeme için katalizördeki molce Ru miktarının 10 katı olacak şekilde sodyum bor hidrür ($NaBH_4$), etanol (C_2H_5OH) içerisinde çözülmüştür. Sodyum bor hidrür ve etanol karışımı damla damla katalizör karışımına ilave edilmiştir. İlaveleri takiben fiziksel olarak renk değişimi gözlemlenmiştir. İndirgeme işleminin ardından 2 saat süreyle, oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra çökelti deiyonize suyla yıkama işleminden geçirilmiştir. Şekil 3.3'de görüldüğü gibi vakum etüvünde, $110\text{ }^\circ C$ sıcaklıkta, azot atmosferinde kurutulmuştur. Kurutma işlemini takiben öğütülen katalizör reaksiyon için hazır hale getirilmiştir.



Şekil 3.3: Azot Gaz Akışı Altında Kurutma İşleminin Gerçekleştiği Etüv.

3.2.1.4. Ru-Co/SiO₂ Katalizörünün Sol-Gel Metodu Kullanılarak Hazırlanması

Kobalt (II) asetat tetrahidrat ((CH₃COO)₂Co.4H₂O) ve RuCl₃, etanol içerisinde çözülmüştür. Ağzı kapalı olacak şekilde 50 °C sıcaklıkta, yaklaşık 10 dakika boyunca karıştırılan karışıma 3 g tetraetil ortosilikat (TEOS) damla damla ilave edilmiştir. Kullanılan TEOS ve etanol hacimce eşit olacak şekilde hesaplanmıştır. Yaklaşık 30 dakikalık bir karıştırmanın ardından homojen bir ortamın oluşmasına takiben etanolun hacimce 12 katı olacak şekilde hesaplanan su damla damla karışıma eklenmiştir. pH değeri asetik asit (CH₃COOH) kullanılarak pH=5 olacak şekilde ayarlanmıştır. Katalizör tüm gün boyunca sıcaklık altında ve tüm gece boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Karıştırma işleminin ardından 110 °C’de kurutulan katalizör 400 °C sıcaklıkta 4 saat boyunca kalsine edilmiştir. Kalsine edilen katalizör 500 °C sıcaklıkta, 1 saat boyunca, %10 hidrojen içeren H₂/N₂ gaz karışımı kullanılarak, 5 °C/dk rampa ve 350 cm³/dk gaz akış hızıyla indirgenmiştir (Reyes ve diğ., 2000). Hazırlanan Ru-Co/SiO₂ katalizörünün, içeriğinde ağırlıkça %4 Ru ve %7,86 Co bulunmaktadır.

Aynı yöntem kullanılarak %3,9 ve %11,8 Co içeren Ru-Co/SiO₂ katalizörleri de hazırlanarak reaksiyonlarda kullanılmıştır.

3.2.1.5. Me (Mn, Fe, Cu) -Co/SiO₂ Sol-Gel Katalizörleri

Rutenyum haricinde geçiş metallerini içeren katalizörlerin HMF’den DMF’nin sentezi üzerine etkinliğinin incelenmesi ve aynı zamanda Ru-Co/SiO₂ katalizörü ile karşılaştırılması amacıyla C₄H₆MnO₄, FeN₃O₉.9H₂O ve CuN₂O₆.3H₂O kullanılarak Mn-Co/SiO₂, Fe-Co/SiO₂, Cu-Co/SiO₂ katalizörleri hazırlanmıştır. Katalizör içeriğinde Co miktarının ağırlıkça %7,86, metal oranın ise ağırlıkça %4 (Mn, Fe ya da Cu) olması hedeflenmiştir. Tablo 3.1’de her bir sol-gel katalizörünün içeriğinde yer alan madde miktarları belirtilmiştir. Katalizör hazırlama yöntemi olarak Ru-Co/SiO₂ sol gel katalizörünün hazırlık aşamaları takip edilmiştir. Kalsinasyon işlemi her bir katalizör için 400 °C sıcaklıkta 4 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. İndirgeme işlemi de yine 500 °C sıcaklıkta %10 hidrojen içeren H₂/N₂ gaz karışımı kullanılarak 5 °C/dk rampa ve 350 cm³/dk gaz akış hızıyla, 1 saat boyunca gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3.1: Me-Co/SiO₂ Katalizörlerinde Yer Alan Madde Miktarları.

KATALİZÖR	Katalizör İçerik Materyal Miktarları (g)						
	C ₄ H ₆ O ₂ Co.4H ₂ O	C ₄ H ₆ MnO ₄	FeN ₃ O ₉ .9H ₂ O	CuN ₂ O ₆ .3H ₂ O	H ₂ O	TEOS	EtOH
Mn-Co/SiO ₂	0,33	0,126	-	-	5	3	2,54
Cu-Co/SiO ₂	0,33	-	-	0,152	5	3	2,54
Fe-Co/SiO ₂	0,33	-	0,29	-	5	3	2,54

3.2.1.6. Me/SiO₂ Katalizörlerinin Hazırlanması

Ru-Co/SiO₂ katalizörünü oluşturan metallerin silika yapılarının etkinliğinin araştırılması ve Ru-Co/SiO₂ katalizörü ile karşılaştırılması amacıyla Ru/SiO₂ ve Co/SiO₂ katalizörleri sentezlenmiştir. Ru/SiO₂ katalizöründe %4 oranında Ru içeriği ve Co/SiO₂ katalizöründe ise %7,86 oranında Co olacak şekilde Ru-Co/SiO₂ katalizörü için kullanılan yöntem takip edilerek katalizörler hazırlanmıştır.

3.2.2. Katalizör Karakterizasyonu

Hazırlanan katalizörlerin yüzey alanları Brunauer-Emmmt-Teller; BET metodu, faz yapıları X-ray Kırınımı (XRD), metal dağılımları Geçirgenlik Elektron Mikroskobu (TEM), yüzey yapıları ve içeriğinde yer alan elementlerin kimyasal ve elektron durumu X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), katalizörlerin içeriğindeki metal miktarları İndüktif Kapling Plazma Kütle Spektroskopisi (ICP-MS) cihazları ile belirlenmiştir. Katalizör içeriğindeki metal oksitlerin metalik forma indirgenliği sıcaklıkları belirlemek amacıyla ise Sıcaklık Programlamalı İndirgeme (TPR) analizi gerçekleştirilmiştir.

3.2.2.1. Brunauer-Emmmt-Teller; BET metodu

Hazırlanan katalizörlerin yüzey alanlarının ölçülmesi adına Yıldız Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda yer alan Quantachrome Quadrasorb SI cihazı kullanılmıştır. Katalizörler 300 °C sıcaklıkta yüksek vakum (10⁻⁶ Torr) altında ön işlemden geçirildikten sonra ölçümler -196 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

3.2.2.2. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi

X-ışını kırınımı (XRD) analizi İstanbul Üniversitesi İleri Analizler Laboratuvarı (İAL)'nda Rigaku D/Max-2200/PC XRD cihazı ile gerçekleştirilmiştir. XRD cihazı; Cu kaynaklı (A4 1L-Cu / 60 kV, 2.0 kw) X ışını tüpü, tüpün ani sıcaklık değişimlerini kontrol eden su soğutucu (Thermo NESLAB, M 100) ve monokromatize X-ışını elde edilmesini sağlayan Grafit

Monokromatör bölümlerinden oluşur. Katalizör numuneleri Cu K α ışınımı (1.5404 Å) ile 20 3-90° arasında çekilmiştir.

3.2.2.3. Geçirgenlik Elektron Mikroskobu (TEM) Analizi

TEM analizleri ODTÜ Merkez Laboratuvarı'nda bulunan JEOL 2100F HRTEM mikroskobunda gerçekleştirilmiştir (LaB₆ filaman). Etil alkol içerisine alınan numuneler 45 dakika ultrasonik temizleyicide karıştırılmıştır. Karıştırılan numuneler HC300-Cu delikli karbon ızgara üzerine damlatılmış ve bir gece boyunca kurumaları beklenmiştir. Kuruyan numuneler incelenerek sonuçlar elde edilmiştir.

3.2.2.4. X-Işını Fotoelektron (XPS) Spektroskopisi

Analizler, Boğaziçi Üniversitesi İleri Teknolojiler Ar-Ge Merkezi'nde yer alan Thermo Scientific K-Alpha X-Işını Fotoelektron Spektroskopi cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tüm bağlanma enerjileri için C1S hattı referans alınmıştır. Verilerin analizi için, pik yoğunlukları her bir tepe noktasının integrali hesaplanarak tahmin edilmiştir.

3.2.2.5. İnduktif Kaplıng Plazma Kütle Spektroskopisi (ICP-MS)

ICP-MS analizleri İstanbul Üniversitesi Teknoloji Transfer Uygulama Merkezi, Merkez Araştırma Laboratuvarı'nda yer alan Thermo Elemental X Series 2, ICP-MS cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çözeltide eser element tayini ve kantitatif analizler gerçekleştirilmiştir.

3.2.2.6. Sıcaklık Programlamalı İndirgeme (TPR) Analizi

Analizler, katalizör içeriğindeki metal oksitlerin metalik forma indirgendiği sıcaklıkları belirlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde yer alan Hiden marka CATLAB mikroreaktör sistemi kullanılmıştır. Analiz için 100±5 mg katalizör örneği cihaza yerleştirilerek önce 300 °C sıcaklıkta 30 dakika boyunca azot ile adsorbanmış gazların giderilmesi sağlanmıştır. Ardından oda sıcaklığına soğutulan katalizör numuneleri %5 H₂/N₂ gazı kullanılarak, 20 ml/dk'lık akış hızı ve 20 °C/dk sıcaklık artışıyla 950 °C sıcaklığa ısıtılmıştır. Sistemde harcanan H₂ miktarı mikroreaktör sistemine bağlı Hiden marka QIC-20 MS, kütle spektrometresi cihazı kullanılarak analiz edilmiştir.

3.2.3. 5-Hidroksimetilfurfural'dan (HMF) 2,5-Dimetilfuran (DMF) Oluşum Reaksiyonları

5-Hidroksimetilfurfural'den hidrojenasyon reaksiyonu ile 2,5-Dimetilfuran oluşturmak amacıyla yüksek basınca ve sıcaklığa dayanıklı reaktör sistemi kullanılmıştır. Sentezlenen katalizörlerin belirli reaksiyon parametreleri üzerinden etkinlikleri incelenmiş ve karşılaştırılmıştır. Etkinliği yüksek katalizörler ile yüksek verim elde edilebilecek en uygun reaksiyon koşullarının belirlenmesi için farklı reaksiyon parametreleri kullanılarak denemeler gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin hidrojenasyon reaksiyonu için etkinliği, sıcaklık, hidrojen basıncı, çözücü, süre gibi reaksiyon parametrelerinin değişimi ile araştırılmış, incelenmiştir.

3.2.3.1. Hidrojenasyon Reaksiyonlarında Kullanılan Reaksiyon Düzeneği/Sistemi

5-Hidroksimetilfurfural'den 2,5-Dimetilfuran elde etmek amacıyla gerçekleştirilen hidrojenasyon reaksiyonları için yüksek sıcaklık ve basınca dayanıklı, 100 mL hacme sahip, "Parr 4598" model mikro reaktör sistemi kullanılmıştır. Şekil 3.4'de reaksiyonlar için kullanılan mikro reaktör sistemi görülmektedir. Sistemde temel olarak bir reaksiyonun gerçekleştiği ana bölüm/reaksiyon sistemi bir de reaksiyon parametrelerinin kontrolünün gerçekleştirilebildiği bir kontrol paneli yer almaktadır. 100 ml hacmindeki çelik reaktör kabı karıştırıcı ve motorunun, reaktör içerisindeki basıncın gözlemlenebildiği basınç göstergesinin, çeşitli gazların sisteme verilmesini ve sistemden uzaklaştırılmasını sağlayan valflerin yer aldığı sabit bir başlığa/panele çelik bir kelepçe ve vidalar yardımıyla yerleştirilmektedir. Reaktör sisteme yerleştirildikten sonra aşağı-yukarı hareket edebilen bir ceket ile kuşatılmakta ve istenen reaksiyon sıcaklığı kontrol panelinden ayarlanmaktadır. Reaksiyon için belirlenen reaksiyon süresi tamamlandığında sıcaklık kontrolörünün durdurulması ile reaksiyon tamamlanmaktadır.

Hidrojenasyon reaksiyonlarının gerçekleştirilmesi adına reaktör kabına her bir reaksiyon için 0,5 g 5-Hidroksimetilfurfural, 0,2 g sentezlenen katalizör, 23 mL tetrahidrofuran (THF) çözücüsü ve 0,013 g naftalen (iç standart) ilave edilmiştir. Naftalen, hidrojenasyon reaksiyonları sonrasında ürün analizinde referans madde olarak kullanılmıştır. Bu nedenle reaksiyon kabına her reaksiyon için aynı miktarda naftalen ilave edilmiştir. Tüm reaktanlar ilave edildikten sonra reaktör kabı tartılarak başlangıç miktarı belirlenmiştir.

Reaksiyon ortamına istenen basınçta hidrojen gazı verilmeden önce ortamda bulunan havanın uzaklaştırılması için 5 bar hidrojen gazı basılarak “*purge*” işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem her bir deneme öncesinde 5 kez tekrarlanarak sağlanmıştır. Bu işlemin ardından reaksiyon için belirlenen basınç değerinde hidrojen gazı reaksiyon ortamına verilmiştir. İstenen basınç ve sıcaklık değerleri ayarlandıktan sonra karıştırma işlemi reaksiyon boyunca 450-470 rpm aralığında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının istenen değere gelmesi ile reaksiyon süresi başlatılmıştır.

HMF’den DMF elde etmek için gerçekleştirilen hidrojenasyon reaksiyonunun belirlenen sürede tamamlanmasının ardından reaktörün oda sıcaklığına soğuması sağlanmıştır. Oda sıcaklığına gelen reaktör tartılmış ve başlangıç miktarına göre değişiklik olup olmadığının kontrolü gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonrasında çözelti santrifüjlenerek katalizörden ayrılmış, elde edilen ürünler Gaz Kromatografisi Kütle Spektroskopisi (GC-MS) cihazı ile analiz edilmiştir.



Şekil 3.4: Hidrojenasyon Reaksiyonları için Kullanılan Mikro Reaktör Sistemi.

3.2.3.2. Gaz Kromatografisi Kütle Spektroskopisi (GC-MS) Cihazı ile Hidrojenasyon Reaksiyonu Ürün Analizi

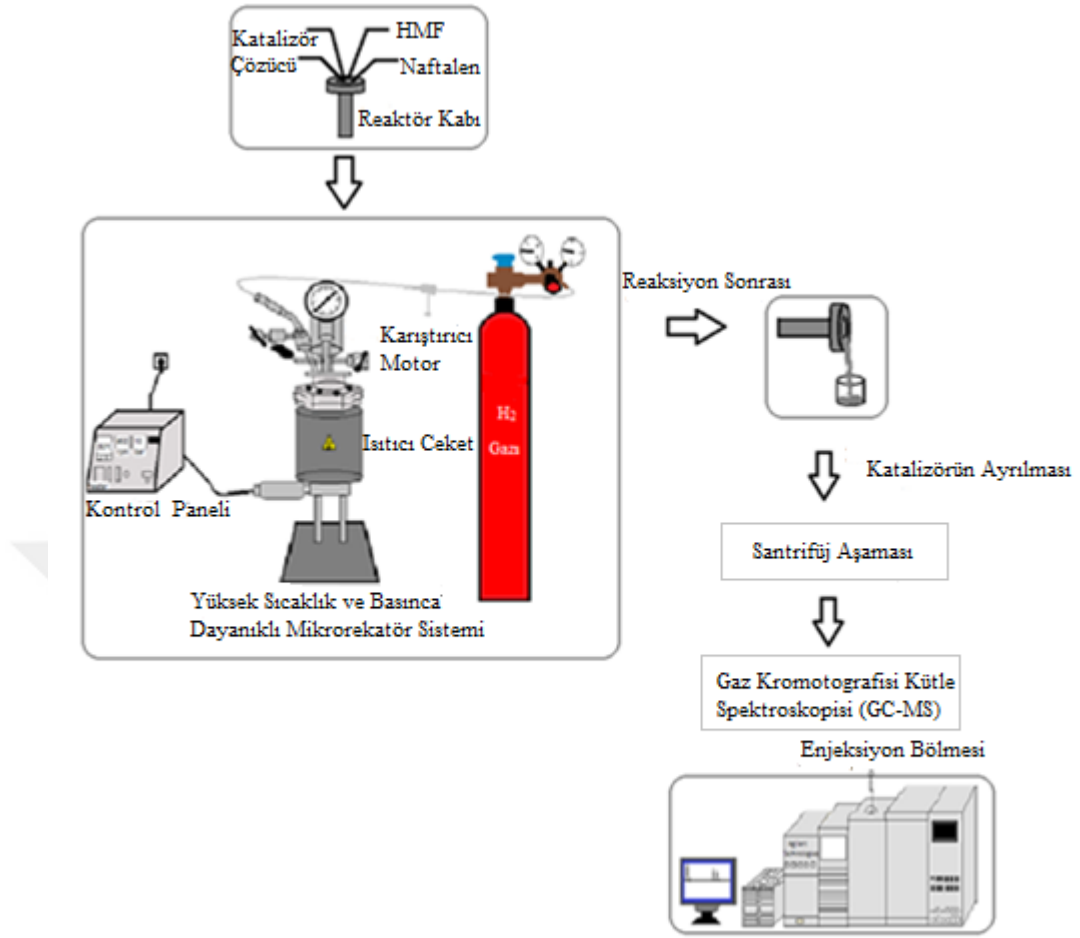
5-Hidroksimetilfurfural'in hidrojenasyon reaksiyonu ile 2,5-Dimetilfuran'a dönüşümü sonucunda elde edilen ürünler Şekil 3.5'de görülen Agilent Technologies marka, 7890A seri Gaz Kromatografi (GC) cihazı ve Agilent Technologies marka, 5975C seri Kütle Spektroskopisi (MS) cihazı kullanılarak analiz edilmiştir.

Gerçekleştirilecek analizler için numune enjeksiyon portunun sıcaklığı 250 °C, fırın sıcaklığı ise 40 °C sıcaklık değerindedir. 250 °C sıcaklıktaki porttan, 9,4582 psi basıncında Helyum gazı dakikada 65,807 mL akış ile geçmektedir. Fırın sıcaklığı 40 °C değerindeyken 2 dk. bekleme süresinin ardından dakikada 5 °C sıcaklık artışı ile 60 °C sıcaklığa çıkılmıştır. Bu sıcaklık değerinden sonra dakikada 10 °C sıcaklık artışı ile 150 °C sıcaklıkta 2 dk. beklenmiştir.



Şekil 3.5: Gaz Kromatografisi Kütle Spektroskopisi (GC-MS) Cihazı.

5-Hidroksimetilfurfural'dan 2,5-Dimetilfuran oluşumu için gerçekleştirilecek hidrojenasyon reaksiyonu ve analiz adımlarına ait tüm aşamalar Şekil.3.6'da özetlenmiştir.



Şekil 3.6: HMF'den DMF Oluşum, Belirleme Adımları.

Standart Grafiklerinin Oluşturulması

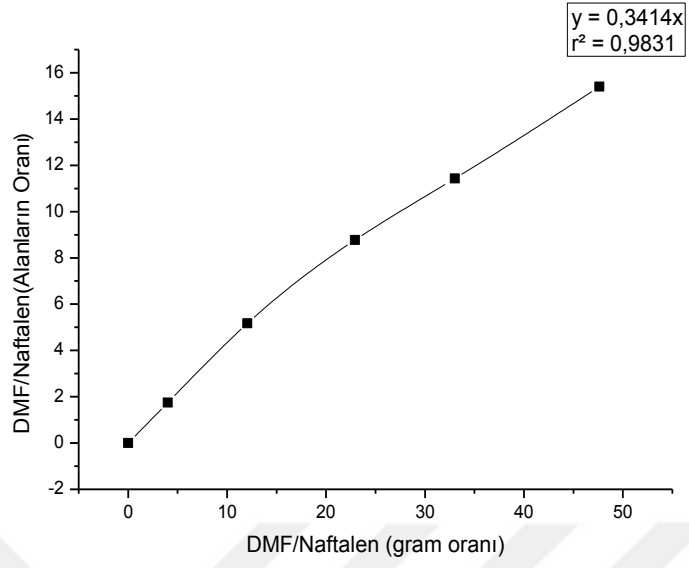
Reaksiyonlar sonucu oluşan ürün ve harcanan HMF miktarının değişimini incelemek amacıyla Gaz Kromatografisi Kütle Spektroskopisi (GC-MS) kullanılarak standart grafikler oluşturulmasına öncelik verilmiştir. Pik yerleri belirlenen HMF ve DMF'nin farklı konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanmıştır. Naftalen her bir çözelti için referans madde olarak belirlenmiş ve gerçekleştirilen her bir hidrojenasyon reaksiyonunda aynı ölçütte kullanılmıştır. Farklı konsantrasyonlardaki her bir çözelti GC-MS cihazına enjekte edilerek, HMF/Naftalen ve DMF/Naftalen pik alanları tespit edilmiştir. Tespit edilen bu alanlar doğrultusunda Şekil 3.7 ve Şekil 3.8'de belirtilen grafikler oluşturulmuştur. Bu grafikler kullanılarak reaksiyonlarda harcanan HMF başlangıç maddesinin ve oluşan DMF ürününün miktarı tespit edilebilmiştir.

Hidrojenasyon reaksiyonları sonucunda HMF dönüşümü (%) ve oluşan DMF'nin yüzde verimi ve/veya seçimlilik hesaplamaları 3.1, 3.2 ve 3.3 eşitlikleri yardımıyla gerçekleştirilmiştir.

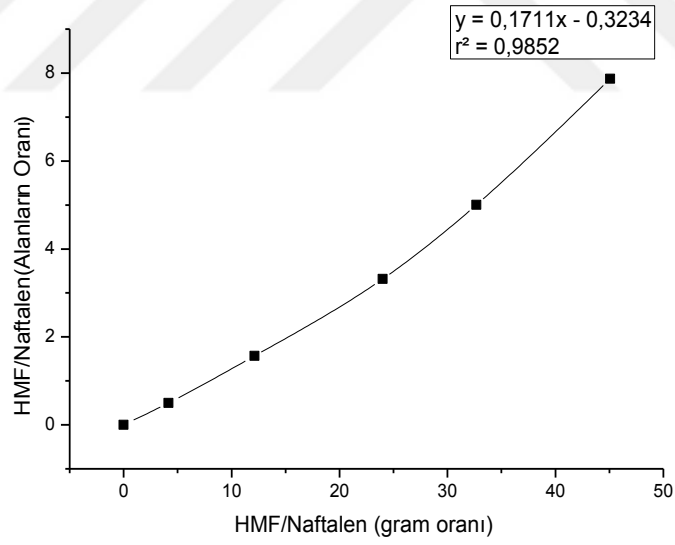
$$HMF \text{ Dönüşümü}(\%) = \frac{\text{Başlangıç HMF kons.}(mol) - \text{Reaksiyon sonrası HMF kons.}(mol)}{\text{Başlangıç HMF kons.}(mol)} \times 100 \quad (3.1)$$

$$DMF \text{ Verimi} (\%) = \frac{DMF \text{ kons.}(mol)}{\text{Başlangıç HMF kons.}(mol)} \times 100 \quad (3.2)$$

$$DMF \text{ Seçimliliği} (\%) = \frac{DMF \text{ kons.}(mol)}{\text{Dönüşen HMF kons.}(mol)} \times 100 \quad (3.3)$$



Şekil 3.7: Hidrojenasyon Reaksiyonu için Kullanılan DMF Standart Grafiği.



Şekil 3.8: Hidrojenasyon Reaksiyonu için Kullanılan HMF Standart Grafiği.

4. BULGULAR

4.1. Co KATALİZÖRLER İLE HMF'DEN DMF OLUŞUMU

Kobalt katalizörünün hazırlama aşamasında sodyum borhidrür (NaBH_4) kullanılmıştır. Katalizörlerin hazırlık aşamasında farklı miktarlarda NaBH_4 kullanılarak en etkin miktarda indirgeme aracının belirlenmesine karar verilmiştir. Co katalizörünü elde etmek amacıyla kullanılan metal öncülü kobalt (II) asetat ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ve indirgeme aracı NaBH_4 mol oranı 0,25, 0,5 ve 1 olacak şekilde katalizörler hazırlanmıştır. Farklı miktarlarda indirgeme ajanı kullanılarak hazırlanan katalizörler; 150 °C sıcaklık, 6 saat reaksiyon süresi ve 10 bar H_2 başlangıç reaksiyon basıncı koşullarındaki reaksiyonlarda kullanılmıştır. Reaksiyonlar neticesinde elde edilen DMF verimi (%) ve HMF dönüşümü (%) Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1: Co Katalizörü için NaBH_4 Miktarının DMF Verimi Üzerine Etkisi.

	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}\cdot 4\text{H}_2\text{O} / \text{NaBH}_4$ Mol Oranı		
	1	0.5	0.25
DMF Verimi (%)	49,7	35,9	-
HMF Dönüşümü (%)	78,4	90,6	22,3

Reaksiyon ortamı: katalizör: 0,2 g, HMF:0,5 g, THF: 23 g, Naftalen (iç standart): 0,013 g, Reaksiyon şartları: 150°C , 6 saat, 10 bar H_2 .

Tablo 4.1’de görüldüğü gibi Co katalizörü için NaBH_4 miktarındaki artış DMF verimini olumsuz etkilemektedir. İndirgeme aracındaki artışla birlikte DMF verimi düşmüş, mol oranının 0,25 olduğu katalizör ile HMF az miktarda dönüşüm gösterirken DMF elde edilememiştir. En yüksek DMF verimi, %49,7 ile $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}\cdot 4\text{H}_2\text{O} / \text{NaBH}_4$ mol oranı 1 olacak şekilde hazırlanan katalizör ile sağlanmıştır. DMF veriminin artan NaBH_4 indirgeme aracı ile azalmasının nedeninin, katalizörde oluşması beklenen metalik kobaltın yanında artan NaBH_4 ile birlikte farklı borat yapılarının da çökmesi olduğu düşünülmektedir. İstenmeyen bu borat yapılarının da katalitik aktiviteyi olumsuz etkileyerek DMF verimini düşürdüğü tahmin edilmektedir. Bu durum neticesinde en yüksek katalitik etkiyi gösteren ve $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}\cdot 4\text{H}_2\text{O} / \text{NaBH}_4$ mol oranı 1 olacak şekilde hazırlanan kobalt katalizörü ile sıcaklığın DMF verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir.

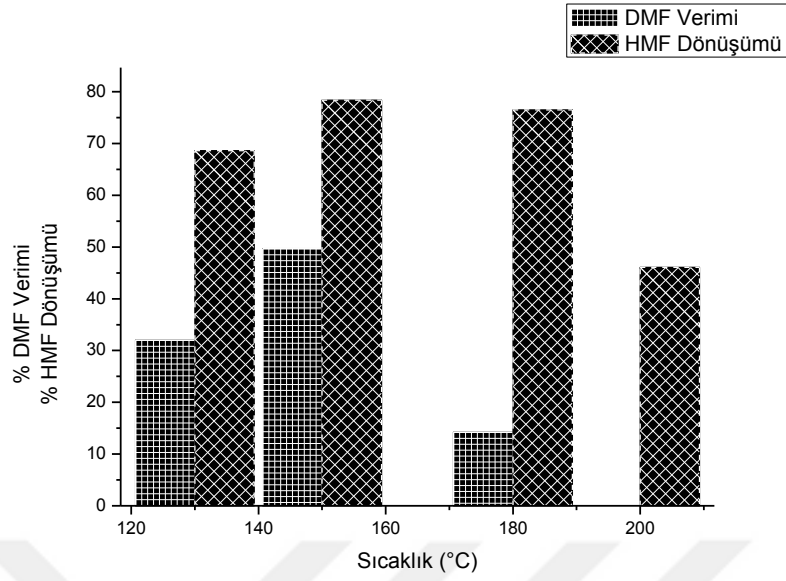
10 bar H₂ başlangıç basıncı altında, THF çözücüsü kullanılarak, 6 saat süre ile 130, 150, 180 ve 200 °C reaksiyon sıcaklıklarında hidrojenasyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.2’de farklı sıcaklıklarda elde edilen DMF verimleri (%) ve HMF dönüşümleri (%), verilmiştir.

Tablo 4.2: Co Katalizörü ile Gerçekleştirilen Denemelerde Sıcaklığın DMF Verimi Üzerine Etkisi.

Co Katalizörü	130 °C	150 °C	180 °C	200 °C
DMF Verimi (%)	32,0	49,7	14,2	-
HMF Dönüşümü (%)	68,6	78,4	76,5	46,1

Reaksiyon ortamı: katalizör: 0,2 g, HMF:0,5 g, THF: 23 g, Naftalen (iç standart): 0,013 g, Reaksiyon şartları: 6 saat, 10 bar H₂.

Veriler incelendiğinde 130 °C sıcaklıkta elde edilen DMF verimi %32 iken 150 °C reaksiyon sıcaklığında elde edilen verim %49,7 değerine yükselmiş ve HMF dönüşümü de artış göstermiştir. 150 °C sıcaklıktan sonra reaksiyon sonucunda elde edilen DMF veriminde önemli bir düşüş gözlemlenmiş ve 180 °C reaksiyon sıcaklığında DMF verimi %14,2 iken 200 °C reaksiyon sıcaklığında DMF oluşumu gözlenemediği gibi %HMF dönüşümünde de belirgin bir düşme (%46,1) gerçekleşmiştir. Bu değerler göz önüne alındığında 200 °C gibi yüksek reaksiyon sıcaklıklarının, hidrojenasyon reaksiyon mekanizmasını olumsuz etkilediği söylenebilir. Şekil 4.1’de Co katalizörü ile farklı reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen %DMF verimi ve %HMF dönüşümleri grafiksel olarak ifade edilmiştir.



Şekil 4.1: Co Katalizörünün Farklı Reaksiyon Sıcaklıklarındaki % DMF Verimi ve % HMF Dönüşüm Değerleri (Reaksiyon ortamı: katalizör: 0,2 g, HMF: 0,5 g, THF: 23 g, Naftalen (iç standart): 0,013 g, Reaksiyon şartları: 6 saat, 10 bar H₂).

4.2. Co/Mn KATALİZÖRLERİ İLE HMF'DEN DMF OLUŞUMU

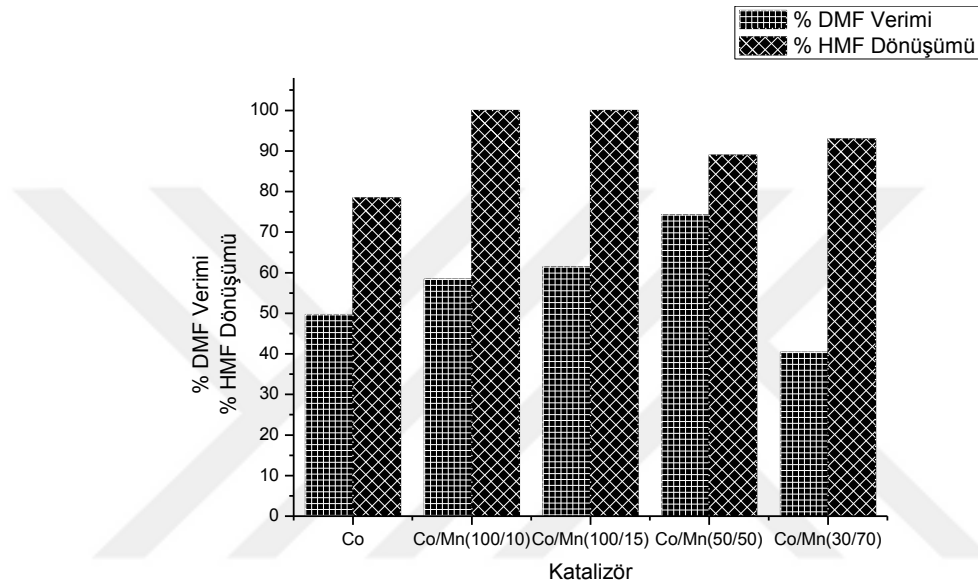
Co katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen hidrojenasyon reaksiyonları sonucunda Co metalinin HMF dönüşümü üzerinde etkili olduğu görülmüş ve DMF verimini iyileştirmek amacıyla kobalt metaline mangan ilavesi ile Co/Mn katalizörleri farklı oranlarda (100/10, 100/15, 50/50, 70/30) hazırlanmış ve etkinlikleri incelenmiştir. Bu doğrultuda katalizörlerin etkinlikleri 150 °C sıcaklık, 6 saat reaksiyon süresi ve 10 bar H₂ başlangıç reaksiyon basıncı koşulları altında denenmiştir. Tablo 4.3'de farklı oranlarda hazırlanan Co/Mn katalizörleri ile elde edilen % DMF verimi ve % HMF dönüşümleri verilmiştir.

Tablo 4.3: Farklı Oranlarda Hazırlanan Co/Mn Katalizörleri ile Elde Edilen % DMF Verimi ve % HMF Dönüşüm Değerleri.

	Katalizör				
	Co	Co/Mn (100/10)	Co/Mn (100/15)	Co/Mn (50/50)	Co/Mn (30/70)
DMF Verimi (%)	49,7	58,4	61,4	74,3	40,4
HMF Dönüşümü (%)	78,4	100	100	93	89

Reaksiyon ortamı: katalizör: 0,2 g, HMF:0,5 g, THF: 23 g, Naftalen (iç standart): 0,013 g, Reaksiyon şartları: 150 °C, 6 saat, 10 bar H₂.

Şekil 4.2’de de görüldüğü gibi Co/Mn katalizörleri ile gerçekleştirilen hidrojenasyon reaksiyonları ile tek başına Co katalizörünün kullanıldığı reaksiyona göre daha yüksek % DMF verimi ve % HMF dönüşümü elde edilmiştir. Co/Mn katalizörlerindeki Mn miktarındaki artışın da DMF verimi üzerinde etkili olduğu gözlemlenmiştir. Co/Mn katalizörleri arasında en yüksek DMF verimi Co/Mn (50/50) katalizörü ile sağlanmıştır. Katalizör içerisindeki Co/Mn oranı 30/70 olduğunda DMF veriminin düştüğü gözlemlenmiştir.



Şekil 4.2: Farklı Oranlarda Hazırlanan Co/Mn Katalizörlerinin % DMF ve % HMF Dönüşümü Üzerine Etkisi (Reaksiyon ortamı: katalizör: 0,2g, HMF: 0,5 g, THF:23 g, Naftalen (iç standart): 0,013 g, Reaksiyon Şartları: 150 °C, 6 saat, 10 bar H₂).

4.3. FARKLI REAKSİYON SICAKLIĞI VE REAKSİYON SÜRELERİNİN DMF VERİMİ ÜZERİNE ETKİSİ

4.3.1. Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi

Farklı oranlarda hazırlanan Co/Mn katalizörleri ile 150 °C reaksiyon sıcaklığında, 6 saat süre ve 10 bar H₂ reaksiyon başlangıç basıncı altında gerçekleştirilen reaksiyonlar neticesinde Co/Mn (50/50) katalizörünün % DMF verimi üzerinde etkin rol oynadığı gözlemlenmiştir. Bu doğrultuda Co/Mn (50/50) katalizörünün farklı reaksiyon koşulları altındaki etkinliğini incelemek amacıyla farklı reaksiyon sıcaklıkları (140, 160, 180 ve 200 °C) denenmiştir. Reaksiyonlar 6 saat süre ile ve 15 bar H₂ başlangıç reaksiyon basıncı altında gerçekleştirilmiştir.

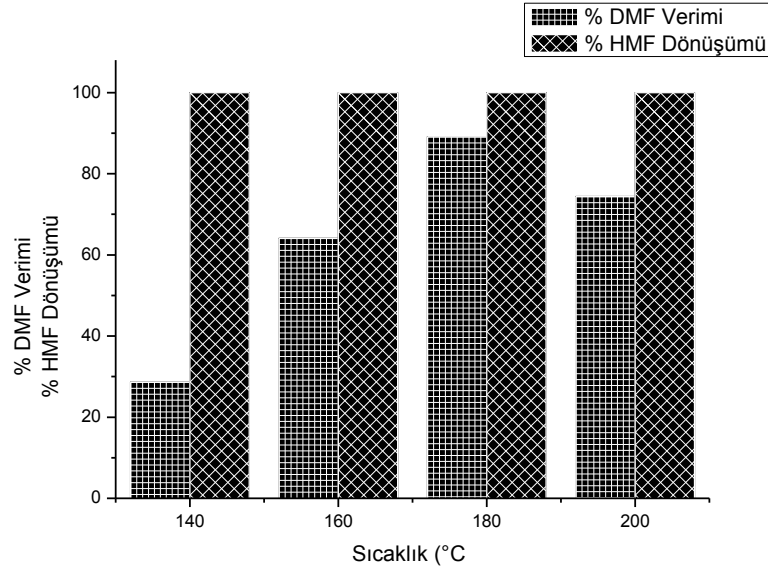
Reaksiyonlar sonucunda elde edilen DMF verimleri ve HMF dönüşümleri Tablo 4.4’de verilmiştir.

Tablo 4.4: Co/Mn (50/50) Katalizörü ile Gerçekleştirilen Hidrojenasyon Denemelerinde Sıcaklığın Etkisi.

	Sıcaklık (°C)			
	140	160	180	200
DMF Verimi (%)	28,6	64,1	89,1	74,4
HMF Dönüşümü (%)	100	100	100	100

Reaksiyon ortamı: katalizör: 0,2 g, HMF:0,5 g, THF: 23 g, Naftalen (iç standart): 0,013 g, Reaksiyon şartları: 6 saat, 15 bar H₂

Tablo 4.4’deki ve Şekil 4.3’deki değerler göz önüne alındığında en yüksek % DMF verimi (%89,1) 180 °C reaksiyon sıcaklığında elde edilmiştir. 140 °C sıcaklıkta %28,6, 160 °C sıcaklıkta, %64,1 ve 200 °C sıcaklıkta ise %74,4 DMF verimi elde edilmiştir. Her sıcaklık koşulunda %HMF dönüşümü %100 değerine ulaşmıştır. 200 °C sıcaklıkta %DMF veriminde düşme gözlemlenmesi ve buna rağmen %HMF dönüşümünün düşmemesi, yüksek sıcaklıklarda HMF’nin DMF’den başka ürünlere dönüştüğünü göstermektedir.



Şekil 4.3: Co/Mn (50/50) Katalizörü ile Gerçekleştirilen Hidrojenasyon Denemelerinde Sıcaklığın Etkisi (Reaksiyon ortamı: katalizör: 0,2 g, HMF: 0,5 g, THF: 23 g, Naftalen (iç standart): 0,013 g, Reaksiyon şartları: 6 saat, 15 bar H₂).

4.3.2. Reaksiyon Süresinin Etkisi

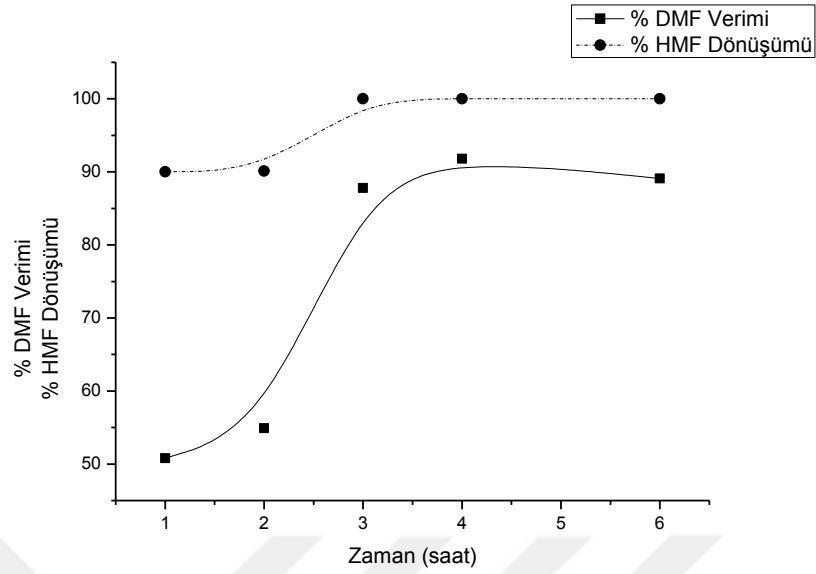
Co/Mn (50/50) katalizörünün farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen hidrojenasyon reaksiyonları göz önüne alındığında en etkin reaksiyon sıcaklığının 180 °C olduğu gözlemlenmiş ve bu reaksiyon sıcaklığı altında farklı sürelerde denemeler gerçekleştirilmiştir. Co/Mn (50/50) katalizörü kullanılarak, 180 °C reaksiyon sıcaklığı ve 15 bar H₂ başlangıç basıncı altında 1 ile 6 saat arasındaki reaksiyon sürelerinde denemeler gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.5’de farklı sürelerde gerçekleştirilen denemelerden elde edilen %DMF verimi ve %HMF dönüşümleri verilmiştir.

Tablo 4.5: Co/Mn (50/50) Katalizörü ile Gerçekleştirilen Hidrojenasyon Denemelerinde Sürenin Etkisi.

	Zaman (saat)				
	1	2	3	4	6
DMF Verimi (%)	50,8	54,9	87,8	91,8	89,1
HMF Dönüşümü (%)	90	90,1	100	100	100

Reaksiyon ortamı: katalizör: 0,2 g, HMF:0,5 g, THF: 23 g, Naftalen (iç standart): 0,013 g, Reaksiyon şartları: 180 °C, 15 bar H₂

Şekil 4.4’de de görüldüğü gibi Co/Mn (50/50) katalizörü kullanılarak, 180 °C reaksiyon sıcaklığında farklı sürelerde gerçekleştirilen denemelerde en yüksek DMF verimi (%91,8) 4 saat sonunda elde edilmiştir. 1 saat sürenin sonunda %90 HMF dönüşümü ile %50,1 DMF verimi elde edilmiştir. Dönüşümün yüksek olmasına rağmen DMF veriminin düşük seyretmesi, yan ürünlerin oluştuğuna işaret etmektedir. 2 saat sonunda DMF verimi %54,9’a yükselirken, 3 saat sonunda bu değer %87,8’e ulaşmıştır. 6 saat reaksiyon süresinin sonunda elde edilen verimin, 3 saat sonundaki DMF verimine yakın olduğu gözlemlenmiştir. Elde edilen veriler, reaksiyon süresindeki artışın %DMF verimi üzerinde olumlu etkisinin olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.4: Co/Mn (50/0) Katalizörü ile Gerçekleştirilen Hidrojenasyon Denemelerinde Sürenin Etkisi (Reaksiyon ortamı katalizör: 0,2 g, HMF:0,5 g, THF: 23 g, Naftalen (iç standart): 0,013 g, Reaksiyon şartları 180 °C, 15 bar H₂).

4.4. FARKLI ÇÖZÜCÜ VE FARKLI H₂ BASINCININ DMF VERİMİ ÜZERİNE ETKİSİ

HMF'den DMF dönüşümü üzerine çözücü ve başlangıç H₂ basıncı etkisini incelemek amacıyla Co/Mn (100/15) katalizörü seçilmiştir. Bu sayede çözücünün ve H₂ basıncının etkinliği daha net görülebileceği düşünülmüştür.

4.4.1. Başlangıç Reaksiyon Basıncının Etkisi

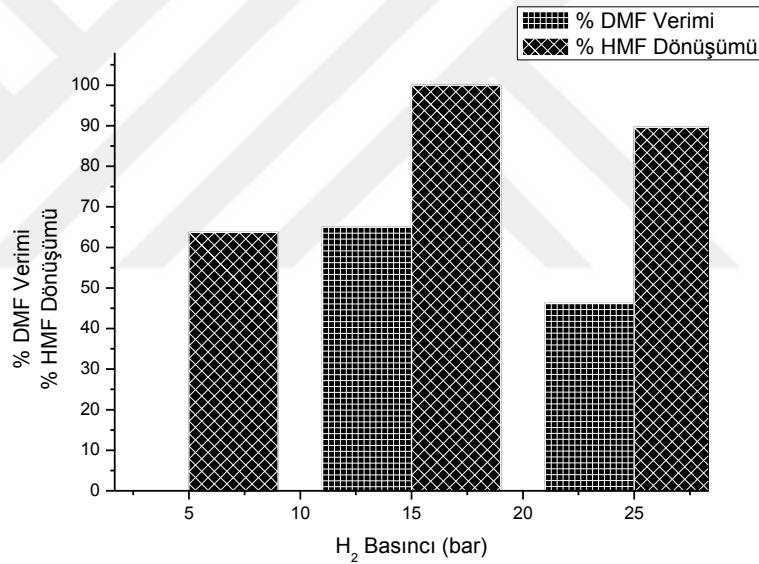
Hidrojenasyon reaksiyonlarında H₂ basıncının etkinliğini araştırmak amacıyla Co/Mn (100/15) katalizörü kullanılarak farklı H₂ başlangıç reaksiyon basınçlarında hidrojenasyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. 180 °C reaksiyon sıcaklığında, 3 saat süre ile 5 bar, 15 bar ve 25 bar H₂ başlangıç reaksiyon basınçlarında gerçekleştirilen denemeler sonucu elde edilen DMF verimleri ve HMF dönüşümleri Tablo 4.6'da verilmiştir.

Tablo 4.6: Co/Mn (100/15) Katalizörü ile Gerçekleştirilen Hidrojenasyon Reaksiyonlarına Başlangıç Reaksiyon H₂ Basıncının Etkisi.

	H ₂ Basıncı (bar)		
	5	15	25
DMF Verimi (%)	-	65	46,2
HMF Dönüşümü (%)	63,7	100	89,6

Reaksiyon ortamı: katalizör: 0,2 g, HMF:0,5 g, THF: 23 g, Naftalen (iç standart): 0,013 g, Reaksiyon şartları: 180 °C, 3 saat

Şekil 4.5’de de görüldüğü gibi düşük ve/veya yüksek H₂ basınçları DMF verimi ve HMF dönüşümü üzerine etkili olamamış, en yüksek DMF verimi %65 ile 15 bar reaksiyon başlangıç H₂ basıncı altında elde edilmiştir. Basınç değişimleri oluşan %DMF verimi ve %HMF dönüşümü üzerine rol oynamaktadır.



Şekil 4.5: Co/Mn (100/15) Katalizör ile Gerçekleştirilen Hidrojenasyon Reaksiyonların Başlangıç H₂ Basıncının Etkisi (Reaksiyon ortamı: katalizör: 0,2 g, HMF: 0,5 g, THF: 23 g, Naftalen (iç standart): 0,013 g, Reaksiyon şartları: 180 °C, 3 saat).

4.4.2. Çözücü Etkisi

Co/Mn (100/15) katalizörü kullanılarak farklı çözücülerde hidrojenasyon reaksiyonları yapılarak çözücünün %DMF verimi ve %HMF dönüşümü üzerindeki etkinliği araştırılmıştır. Tüm çözücü denemeleri 180 °C sıcaklık, 15 bar H₂ basıncı ve 3 saat reaksiyon koşulları altında gerçekleştirilmiştir. Çözücü olarak tetrahidrofuran (THF), dimetil sülfoksit (DMSO) ve 1-

bütanol kullanılmıştır. Her bir çözücünden reaksiyon ortamında 23 g bulunmaktadır. Farklı çözücüler kullanılarak gerçekleştirilen hidrojenasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen %DMF verimleri ve %HMF dönüşümleri Tablo 4.7’de verilmiştir.

Tablo 4.7: Co/Mn (100/15) Katalizörü ile Gerçekleştirilen Hidrojenasyon Reaksiyonlarına Çözücü Etkisi.

	Çözücü		
	Tetrahidrofuran (THF)	1-bütanol	DMSO
DMF Verimi (%)	65	3,6	-
HMF Dönüşümü (%)	100	36,7	8,6

Reaksiyon ortamı: katalizör: 0,2 g, HMF:0,5 g, Çözücü: 23 g, Naftalen (iç standart): 0,013 g, Reaksiyon şartları: 180 °C, 3 saat, 15 bar H₂

Çözücü olarak tetrahidrofuran (THF)’in kullanıldığı reaksiyon ortamında en yüksek %DMF verimi (%65) elde edilmiştir. 1-bütanol ve DMSO çözücülerinin %DMF verimi ve %HMF dönüşümü üzerinde etkili olmağı gözlemlenmiştir. 1-bütanol çözücüsünün kullanıldığı reaksiyon ortamında %3,6 verim ile DMF oluşurken, DMSO’nun kullanıldığı reaksiyon ortamında DMF oluşumu gözlemlenmemiştir. Sonuçlara göre hidrojenasyon reaksiyonu için en etkin çözücünün tetrahidrofuran (THF) olduğu söylenebilir.

4.5. Co/Mn (50/50) KATALİZÖRÜNÜN TEKRAR KULLANILABİLİRLİĞİ

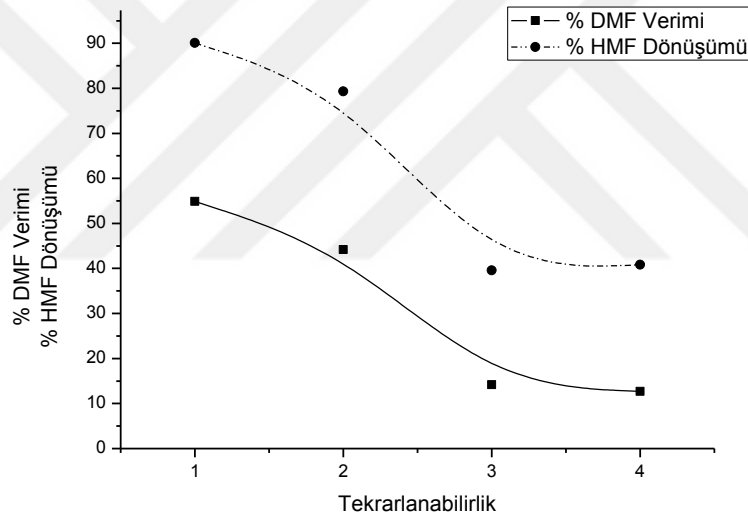
Farklı oranlarda hazırlanan Co/Mn katalizörleri 150 °C sıcaklık, 6 saat reaksiyon süresi ve 10 bar başlangıç H₂ basıncı altında denemiş ve en yüksek %DMF verimi (%74,3) Co/Mn (50/50) katalizörü ile elde edilmiştir. Bu doğrultuda Co/Mn katalizörleri arasında en etkin katalizörün tekrarlanabilirlik özelliğinin araştırılması amacıyla 180 °C sıcaklık, 2 saat reaksiyon süresi ve 15 bar başlangıç H₂ basıncı altında denemeler gerçekleştirilmiştir. Her denemenin sonunda Co/Mn (50-50) katalizörü reaksiyon çözeltisinden filtre edilerek ayrılmıştır. Katalizör önce THF ve sonrasında etanol ile yıkanmıştır. Yıkama işleminin ardından katalizör, bir sonraki reaksiyona hazır olması amacıyla 110 °C sıcaklıkta vakum etüvünde kurutulmuştur. Aynı katalizörün tekrar kullanılabilirlik işlemi 4 kez gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.8’de tekrarlanabilirlik işlemlerinden sonra elde edilen %DMF verimi ve %HMF dönüşüm değerleri görülmektedir.

Tablo 4.8: Co/Mn (50/50) Katalizörü ile Gerçekleştirilen Tekrarlanabilirlik Deneme Sonuçları.

	Tekrarlanabilirlik			
	1	2	3	4
DMF Verimi (%)	54,9	44,2	14,2	12,7
HMF Dönüşümü (%)	90,1	79,3	39,6	40,8

Reaksiyon şartları: 180 °C, 2 saat, 15 bar H₂

Şekil 4.6'da da görüldüğü gibi ilk deneme sonucunda %54,9 olan %DMF verimi ikinci tekrarlanabilirlik denemesinin ardından %44,2 değerine düşmüş ve son tekrarlanabilirlik denemesinde ise bu değer %12,7 olmuştur. Katalizörün her bir kullanımdan sonra etkinliğinde düşme gözlemlenmiştir.



Şekil 4.6: Co/Mn (50/50) Katalizörü ile Gerçekleştirilen Tekrarlanabilirlik Deneme Sonuçları (Reaksiyon şartları: 180 °C, 2 saat, 15 bar H₂).

4.6. Ru/Co KATALİZÖRLER İLE HMF'DEN DMF OLUŞUMU

Co/Mn katalizörlerinin, HMF'den DMF dönüşümü üzerine göstermiş oldukları etkinlik göz önüne alınarak asal bir metalin Co metali ile birlikte hidrojenasyon reaksiyonundaki etkinliği araştırılmıştır. Bu amaç doğrultusunda soy metal olarak rutenyum seçilmiş ve Ru/Co katalizörleri sentezlenmiştir. Ru/Co katalizörleri nihai katalizörde %4 oranında Ru içerecek şekilde hazırlanmış ve farklı indirgeme ajanları kullanılarak sentezlenmiştir. NaBH₄ ve H₂

kullanılarak indirgenen Ru/Co katalizörleri ile 180 °C reaksiyon sıcaklığında, 3 saat süre ile 15 bar başlangıç H₂ basıncı altında hidrojenasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Tüm denemelerde çözücü olarak THF kullanılmıştır. Denemeler sonucunda elde edilen %DMF verimi ve %HMF dönüşümleri Tablo 4.9’da verilmiştir.

Tablo 4.9: NaBH₄ ile İndirgenen Ru/Co ve Co/Mn (50/50) Katalizörleri ile Gerçekleştirilen Hidrojenasyon Reaksiyonlarından Elde Edilen Veriler.

	Katalizör		
	Co/Mn (50/50)	Ru/Co (NaBH ₄)	Ru/Co (H ₂)
DMF Verimi (%)	87,8	75,5	3,6
HMF Dönüşümü (%)	100	100	100

Reaksiyon ortamı: katalizör: 0,2 g, HMF:0,5 g, THF: 23 g, Naftalen (iç standart): 0,013 g, Reaksiyon şartları: 180 °C, 3 saat, 15 bar H₂.

Veriler göz önüne alındığında Ru/Co katalizörleri için kullanılan farklı indirgeme ajanlarının %DMF verimi üzerine önemli etkisinin olduğu gözlemlenmiştir. NaBH₄ ile indirgenerek hazırlanan Ru/Co katalizörünün DMF verimi %75,5 iken H₂ ile indirgenerek hazırlanan Ru/Co katalizörünün DMF verimi %3,6’dır. Her iki katalizör kullanılarak elde edilen %HMF dönüşümleri aynıdır. %100 HMF dönüşümü elde edilmesiyle H₂ ile indirgenen Ru/Co katalizörünün DMF seçimliliğinin kötü olduğu ve reaksiyon sonunda DMF’den farklı yan ürünlerin oluştuğu söylenebilir. Co/Mn (50/50) ve NaBH₄ ile indirgenen Ru/Co katalizörleri kıyaslandığından Ru metalinin de Co ile birlikte %DMF verimini olumlu etkilediği gözlemlenmiştir.

4.7. Ru-Co/SiO₂ KATALİZÖRÜ İLE HMF’DEN DMF OLUŞUMU

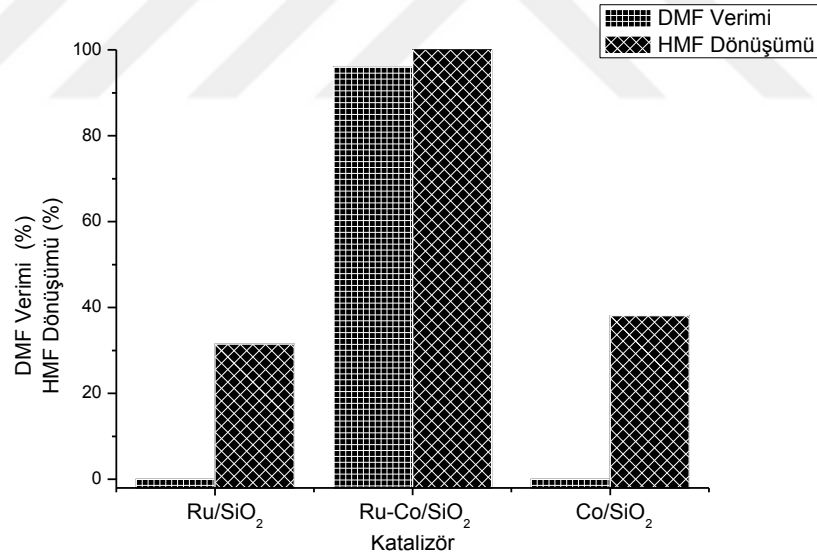
Ru/Co metalinden elde edilen DMF veriminin yüksek değerde olması ve literatürde konu ile ilgili olarak rastlanmayan sol-gel yapıları oluşturularak etkinliğinin araştırılması amacıyla Ru-Co/SiO₂ katalizörlerinin sentezlenmesi planlanmıştır. Ru-Co/SiO₂ katalizörünü oluşturan Ru ve Co metallerinin sol-gel yapıları da hazırlanarak katalizörlerin etkinlikleri karşılaştırılmıştır. Ru-Co/SiO₂, Ru/SiO₂ ve Co/SiO₂ katalizörleri kullanılarak gerçekleştirilen denemelerde 180 °C reaksiyon sıcaklığı, 2 saat reaksiyon süresi ve 15 bar başlangıç H₂ basıncı koşulları sağlanmıştır. Tüm denemelerde çözücü olarak THF kullanılmıştır. Tablo 4.10’da sol-gel katalizörleri ile elde edilen % DMF verimi ve % HMF dönüşümleri verilmiştir.

Tablo 4.10: Ru/SiO₂, Co/SiO₂ ve Ru-Co/SiO₂ Sol-gel Katalizörlerinden Elde Edilen Veriler.

	Katalizör		
	Ru/SiO ₂	Ru-Co/SiO ₂	Co/SiO ₂
DMF Verimi (%)	0	96,0	0
HMF Dönüşümü (%)	31,1	100	38,1

Reaksiyon ortamı: katalizör: 0,2 g, HMF:0,5 g, THF: 23 g, Naftalen (iç standart): 0,013 g. Reaksiyon şartları: 180 °C, 2 saat, 15 bar H₂.

Şekil 4.7’de de görüldüğü gibi Ru/SiO₂ ve Co/SiO₂ ile DMF üretilenmemiş sırasıyla %31,1 ve %38,1 gibi çok düşük %HMF dönüşümleri elde edilebilmiştir. İki metalin bir arada bulunduğu sol-gel Ru-Co/SiO₂ katalizörü ile %100 HMF dönüşümü ve %96 oranında DMF verimi elde edilmiştir. Yapılan denemeler ile Ru-Co/SiO₂ katalizörünün HMF’den DMF oluşmasının amaçlandığı hidrojenasyon reaksiyonlarında oldukça etkin bir katalizör olduğu görülmüştür.



Şekil 4.7: Ru/SiO₂, Co/SiO₂ ve Ru-Co/SiO₂ sol-gel Katalizörlerinin Etkinliklerinin Karşılaştırılması (Reaksiyon ortamı: katalizör: 0,2 g, HMF:0,5 g, THF: 23 g, Naftalen (iç standart): 0,013 g, Reaksiyon şartları: 180 °C, 2 saat, 15 bar H₂)

Ru-Co/SiO₂ katalizörünün hidrojenasyon reaksiyonlarında etkinliğinin araştırılması amacıyla farklı sıcaklık koşullarında, farklı başlangıç H₂ basıncı altında denemeler gerçekleştirilmiştir.

Ayrıca katalizördeki %Co miktarı değiştirilerek Ru-Co/SiO₂ katalizörünün etkinliği üzerine etkisi araştırılmış ve ayrıca Ru-Co/SiO₂ katalizörünün tekrarlanabilirliği incelenmiştir.

4.7.1. Ru-Co/SiO₂ Katalizörünün Hidrojenasyon Reaksiyonları Üzerinde Sıcaklık ve Sürenin Etkisi

HMF'den DMF eldesi için umut vaat eden Ru-Co/SiO₂ katalizörünün hidrojenasyon reaksiyonu için etkinliğinin araştırılması amacıyla farklı reaksiyon sıcaklıkları (120, 140, 160, 180 ve 200 °C) ve farklı reaksiyon sürelerinde (0,5, 1, 2, 3, 4, 6 ve 8 saat) denemeler gerçekleştirilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda yan ürünlerin oluştuğu ve DMF veriminde düşme gözlemlendiği bilinmektedir. Daha önceki deneyimlerden yola çıkılarak, yüksek sıcaklıklarda uzun reaksiyon sürelerine gidilmemiştir. Düşük sıcaklıklar için ise uzun reaksiyon süreleri denenmiştir. Tablo 4.11'de farklı reaksiyon sıcaklıkları ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen %DMF verimi ve %HMF dönüşümleri verilmiştir.

Tablo 4.11: Ru-Co/SiO₂ Etkinliği Üzerine Reaksiyon Sıcaklığı ve Sürenin Etkisi.

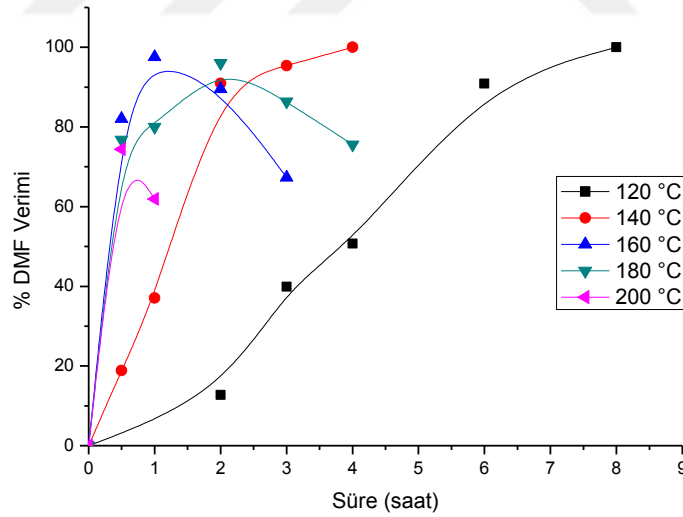
Süre (saat)	Sıcaklık (°C)				
	120	140	160	180	200
	DMF (%)				
0,5		18,9	82,1	76,8	74,4
1		37,1	97,6	80,8	61,9
2	12,7	91	89,6	96	
3	39,9	95,4	67,3	86,4	
4	50,7	100		75,6	
6	90,9				
8	100				

Reaksiyon ortamı: katalizör: 0,2 g, HMF:0,5 g, THF: 23 g, Naftalen (iç standart): 0,013 g, Reaksiyon şartları:15 bar H₂

Tablo 4.11'deki veriler incelendiğinde, 120 °C sıcaklık hidrojenasyon reaksiyonları için nispeten düşük bir sıcaklık olduğundan reaksiyon ilk olarak 2 saatte gerçekleştirilmiş ve 8 saatin sonunda %100 DMF verimi elde edilmiştir. 140 °C sıcaklık için 2 saat sonunda elde edilen DMF verimi %91 olduğundan en düşük DMF veriminin nerede görüldüğünü belirlemek adına 1 saat ve 0,5 saat sürelerde de denemeler yapılmıştır. Bu sıcaklık için en yüksek DMF verimi 4 saatin sonunda (%100) elde edilmiştir. 160 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen hidrojenasyon reaksiyonun ilk yarım saatinde %81,1 DMF verimi elde edilirken, en yüksek DMF verimi (%97,6) ise 1 saatin sonunda elde edilmiştir. 2 saat sonunda DMF veriminde düşme gözlemlenmiş, denemeler 3 saatin sonuna kadar devam ettirilmiştir. Sıcaklık 180 °C değerine

getirildiğinde ve 160 °C sıcaklıkla kıyaslandığında DMF verimi yavaş bir ivme göstermiş, en yüksek DMF verimi (%96) 2 saatin sonunda elde edilmiştir. Benzer DMF verimine 160 °C sıcaklıkta 1 saatin sonunda ulaşılırken, 180 °C sıcaklıkta 2 saat reaksiyon süresinde ulaşılmıştır. 180 °C reaksiyon sıcaklığında DMF verimindeki artış ve azalmaların daha kontrollü olduğu söylenebilir, bu sıcaklık için hidrojenasyon denemeleri 4 saat reaksiyon süresine kadar devam ettirilmiştir. 200 °C reaksiyon sıcaklığına gelindiğinde ilk 0,5 saat %74,4 verim elde edilirken 1 saatin sonunda % DMF verimi düşerek %61,9 değerine ulaşmıştır.

Şekil 4.8’de de görüldüğü gibi genel olarak sıcaklık artışının, Ru-Co/SiO₂ katalizörünün kullanıldığı hidrojenasyon reaksiyonlarında etkinliği arttırdığı söylenebilmektedir. Düşük sıcaklıklarda yüksek DMF verimi elde etmek için daha uzun reaksiyon sürelerine ihtiyaç duyulmuştur. Yüksek sıcaklıklarda ise %HMF dönüşümünün iyi olmasına rağmen, reaksiyon süresi arttıkça daha düşük %DMF verimleri elde edilmiştir. Bu durum, yüksek sıcaklıklarda artan reaksiyon süresi ile birlikte DMF’nin bozunarak yan ürünlere dönüşmesi ile açıklanabilmektedir.



Şekil 4.8: Ru-Co/SiO₂ Etkinliği Üzerinde Reaksiyon Sıcaklığı ve Süre Etkisi (Reaksiyon ortamı: katalizör: 0,2 g, HMF:0,5 g, THF: 23 g, Naftalen (iç standart): 0,013 g, Reaksiyon şartları:15 bar H₂).

4.7.2. Ru-Co/SiO₂ Katalizörünün Etkinliği Üzerinde Basıncın Etkisi

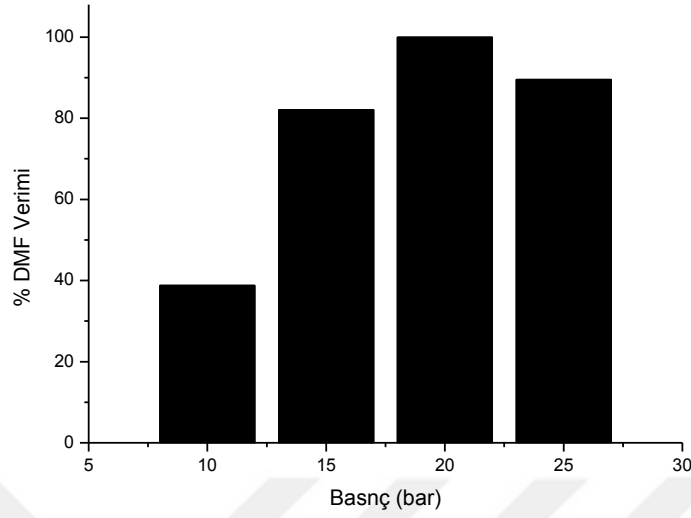
Hidrojenasyon reaksiyonlarında sıcaklık ve sürenin dışında H₂ basıncının da etkin rol oynadığı bilinmektedir. Ru-Co/SiO₂ katalizörü için sıcaklık-süre denemelerinden elde edilen verilere dayanarak farklı başlangıç H₂ basınçların %DMF verimi ve %HMF dönüşümü üzerindeki etkisini araştırmak adına reaksiyon koşulu olarak 160 °C sıcaklık ve 0,5 saat reaksiyon süresi belirlenmiştir. Başlangıç H₂ basıncı olarak 10, 15, 20, 25 bar H₂ basıncı altında denemeler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen %DMF verimi ve %HMF dönüşüm sonuçları Tablo 4.12’de verilmiştir.

Tablo 4.12: Ru-Co/SiO₂ Etkinliği Üzerinde H₂ Basıncının Etkisi.

	Başlangıç H ₂ Basıncı (Bar)			
	10	15	20	25
DMF Verimi (%)	38,8	82,1	100	89,6
HMF Dönüşümü (%)	100	100	100	100

Reaksiyon ortamı: katalizör: 0,2 g, HMF:0,5 g, THF: 23 g, Naftalen (iç standart): 0,013 g, Reaksiyon şartları: 160 °C, 0,5 saat.

Şekil 4.9’da da görüldüğü gibi başlangıç H₂ basıncının Ru-Co/SiO₂ katalizörü ile gerçekleştirilen reaksiyonlar üzerine etkisinin incelendiği denemelerde %100 DMF verimi 20 bar basınç altında elde edilmiştir. Artan basınçla birlikte H₂ gazının reaksiyon ortamı içerisinde çözünürlüğünün artmış olabileceği, bu durumun da DMF verimini olumlu etkilediği düşünülmektedir (Hu ve diğ., 2014). Basınç arttıkça DMF veriminin arttığı fakat 25 bar’da %DMF veriminin azaldığı gözlemlenmiştir. Hu ve arkadaşları (2014), yaptıkları çalışmada benzer durumla karşılaşmışlar ve artan basınçla birlikte DMF veriminin düşüşünü, reaksiyon ortamında fazla miktarda bulunan hidrojenin DMF’nin bozunmasına ve yan ürünlerin oluşmasına yol açabileceği şeklinde açıklamışlardır (Hu ve diğ., 2014).



Şekil 4.9: Ru-Co/SiO₂ Etkinliği Üzerinde H₂ Basıncının Etkisi (Reaksiyon ortamı: katalizör: 0,2 g, HMF:0,5 g, THF: 23 g, Naftalen (iç standart): 0,013 g, Reaksiyon şartları: 160 °C, 0,5 saat).

4.7.3. Ru-Co/SiO₂ Katalizörünün Etkinliği Üzerinde %Co Miktarının Etkisi

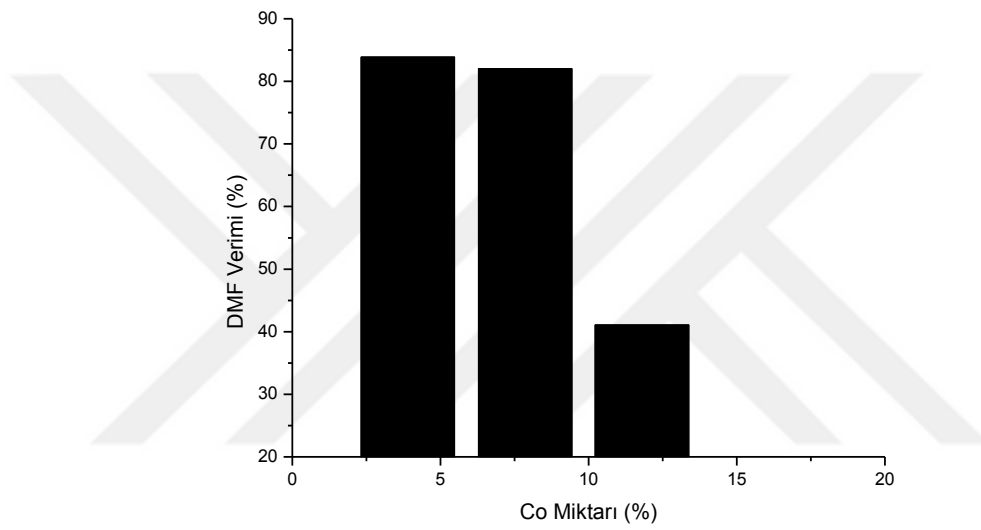
Ru-Co/SiO₂ katalizörü ile gerçekleştirilen denemelerde HMF'den yüksek oranlarda %DMF verimleri elde edilmiştir. Bu doğrultuda katalizör içeriğindeki Co miktarının katalizörün etkinliği üzerindeki etkisini incelemek amacıyla içeriğinde %3,9 ve %11,8 Co olan Ru-Co/SiO₂ katalizörleri hazırlanmıştır. Katalizörler 160 °C sıcaklıkta, 0,5 saat reaksiyon süresinde ve 15 bar H₂ basıncı altında denenmiştir.

Tablo 4.13: Ru-Co/SiO₂ Etkinliği Üzerinde % Co Miktarının Etkisi.

	Co Miktarı (%)		
	3,9	7,89	11,8
DMF Verimi (%)	83,9	82,1	41,1
HMF Dönüşümü (%)	100	100	88,7

Reaksiyon ortamı: katalizör: 0,2 g, HMF:0,5 g, THF: 23 g, Naftalen (iç standart): 0,013 g, Reaksiyon şartları: 160 °C, 0,5 saat, 15 bar H₂.

Tablo 4.13’de verilen %DMF verimi ve %HMF dönüşümleri göz önüne alındığında %3,9 Co ve %7,86 Co ile hazırlanan Ru-Co/SiO₂ katalizörleri ile elde edilen %DMF verimlerinin birbirine yakın olduğu söylenebilir. Katalizör içeriğindeki %Co miktarı %11,8 değerine ulaştığında ise %DMF veriminde ciddi bir düşme gözlemlenmiştir. Katalizör yapısındaki belirli değerler üzerindeki %Co miktarının katalizör etkinliği üzerinde olumsuz etki yarattığı gözlemlenmiştir. Şekil 4.10’da üç farklı %Co miktarı ile hazırlanan katalizörlerden elde edilen %DMF verimleri görülmektedir.



Şekil 4.10: Ru-Co/SiO₂ Etkinliği Üzerinde %Co Miktarının Etkisi (Reaksiyon ortamı: katalizör: 0,2 g, HMF:0,5 g, THF:23 g, Naftalen (iç standart): 0,013 g, Reaksiyon şartları: 160 °C, 0,5 saat, 15 bar H₂).

4.7.4. Reaksiyon Ortamında Ru-Co/SiO₂ Katalizör Miktarının Etkinlik Üzerindeki Etkisi

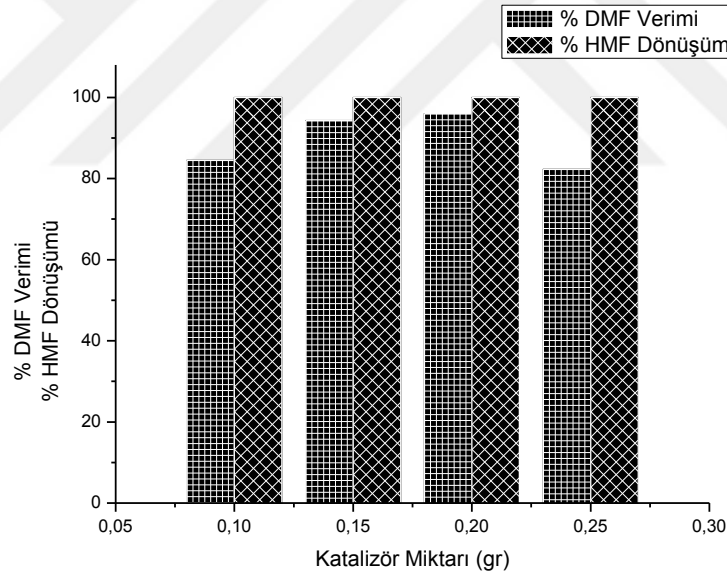
Hidrojenasyon reaksiyonundaki etkinliği çeşitli denemelerle gösterilen Ru-Co/SiO₂ katalizörünün reaksiyon ortamındaki miktarının HMF dönüşümü ve DMF verimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Katalizör miktarının reaksiyonlar üzerindeki etkisini değerlendirmek amacıyla reaksiyon ortamına 0,1, 0,15, 0,2 ve 0,25 g Ru-Co/SiO₂ katalizörü ilave edilmiş ve reaksiyonlar 180 °C reaksiyon sıcaklığında, 2 saat reaksiyon süresinde ve 15 bar başlangıç hidrojen basıncı altında gerçekleştirilmiştir. Denemeler sonucunda elde edilen %DMF verimi ve %HMF dönüşüm değerleri Tablo 4.14’de verilmiştir.

Tablo 4.14: Ru-Co/SiO₂ Katalizör Miktarının Etkinlik Üzerine Etkisi.

	Katalizör Miktarı (g)			
	0,1	0,15	0,2	0,25
DMF Verimi (%)	84,5	94,3	96	82,3
HMF Dönüşümü (%)	100	100	100	100

Reaksiyon ortamı: HMF:0,5 g, THF: 23 g, Naftalen (iç standart): 0,013 g, Reaksiyon şartları: 180 °C, 2 saat, 15 bar H₂.

Şekil 4.11’de de görüldüğü gibi reaksiyon ortamında artan katalizör miktarının %DMF verimi üzerinde olumlu etki gösterdiği fakat belirli bir değerin üzerinde %HMF dönüşümü etkilenmezken %DMF veriminin düştüğü gözlemlenmiştir. 0,25 g Ru-Co/SiO₂ katalizörünün kullanıldığı reaksiyon ortamında elde edilen %DMF verimi (%82,3), 0,1 g katalizörün kullanıldığı ortamdaki elde edilen verimden (%84,5) daha düşük bir değerdedir.



Şekil 4.11: Ru-Co/SiO₂ Katalizör Miktarının Etkinlik Üzerindeki Etkisi (Reaksiyon ortamı: HMF: 0,5 g, THF: 23 g, Naftalen (iç standart): 0,013 g, Reaksiyon şartları: 180 °C, 2 saat, 15 bar H₂).

4.7.5. Ru-Co/SiO₂ Katalizörünün Tekrar Kullanılabilirliği

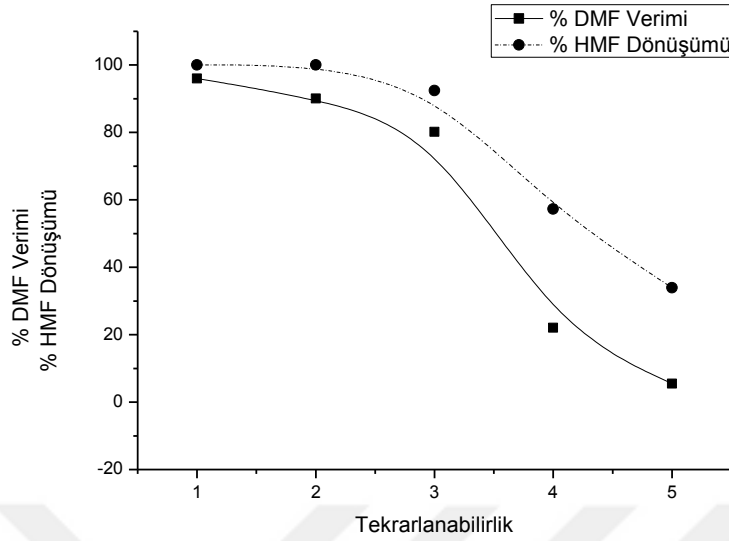
HMF'den yüksek verimlerle DMF oluşumunun hedeflendiği çalışmalarda Ru-Co/SiO₂ katalizörü farklı reaksiyon koşulları altında denenmiş ve etkinliği birçok çalışmada kanıtlanmıştır. Bu doğrultuda katalizörün tekrar kullanılabilirliği ve gerçekleşen tekrar reaksiyonlarda etkinliğinin ne ölçüde değiştiği izlenmek istenmiştir. Bu amaç doğrultusunda 180 °C reaksiyon sıcaklığı, 2 saat süre, 15 bar başlangıç H₂ basıncı koşulu belirlenmiş ve başlangıçta 0,2 g katalizör kullanılmıştır. Tekrarlanabilirlik denemeleri 5 kez gerçekleştirilmiştir. Her denemenin ardından Ru-Co/SiO₂ katalizörü reaksiyon ortamından filtre edilerek ayrılmıştır. Ardından katalizör THF ve etanol ile yıkanarak tekrar filtre edilmiştir. Bu işlemlerin ardından katalizör 110 °C sıcaklıkta, vakum etüvünde, azot atmosferi altında kurutulmuştur. Denemelerin ardından elde edilen %DMF verim ve %HMF dönüşüm değerleri Tablo 4.15'de verilmiştir.

Tablo 4.15: Ru-Co/SiO₂ Katalizörünün Tekrar Kullanılabilirlik Denemelerinden Elde Edilen Veriler.

	Tekrarlanabilirlik				
	1	2	3	4	5
DMF Verimi (%)	96	90,1	80,2	22,1	5,5
HMF Dönüşümü (%)	100	100	92,4	57,3	33,9

Reaksiyon ortamı: HMF:0,5 g, THF: 23 g, Naftalen (iç standart): 0,013 g, Reaksiyon şartları: 180 °C, 2 saat, 15 bar H₂.

Tablo 4.15'de verilen %DMF verim ve %HMF dönüşüm değerleri incelendiğinde ikinci tekrarlanabilirlik denemesinde %90,1 verim elde edilirken, üçüncü tekrarlanabilirlik denemesinde elde edilen verim %80,2 olmaktadır. İlk üç deneme incelendiğinde %DMF veriminde ciddi bir düşüşün olmadığı söylenebilir. Dördüncü tekrarlanabilirlik denemesinde %22,1 DMF verimi, son denemede ise %5,5 DMF verimi elde edilmiştir. Dördüncü denemede %80,2 değerinden %22,1 değerine ani bir düşüş meydana gelirken, son deneme için hem %DMF verimi hem de %HMF dönüşümü değerlerinde oldukça ciddi bir gerileme gözlemlenmiştir. İlk ve son denemelerin %DMF verimi arasında %90,5, %HMF dönüşümleri arasında ise %66,1 değerinde fark oluşmuştur. Şekil 4.12'de katalizörün tekrarlanabilirlik denemelerinden elde edilen % DMF verimi ve % HMF dönüşüm değerlerinin grafiksel değişimi görülmektedir.



Şekil 4.12: Ru-Co/SiO₂ Katalizörünün Tekrar Kullanılabilirlik Denemelerinden Elde Edilen Veriler (Reaksiyon ortamı: HMF: 0,5 g, THF: 23 g, Naftalen (iç standart): 0,013 g, Reaksiyon Şartları: 180 °C, 2 saat, 15 bar H₂).

4.8. FARKLI Me-Co/SiO₂ KATALİZÖRLERİ İLE HMF'DEN DMF OLUŞUMU

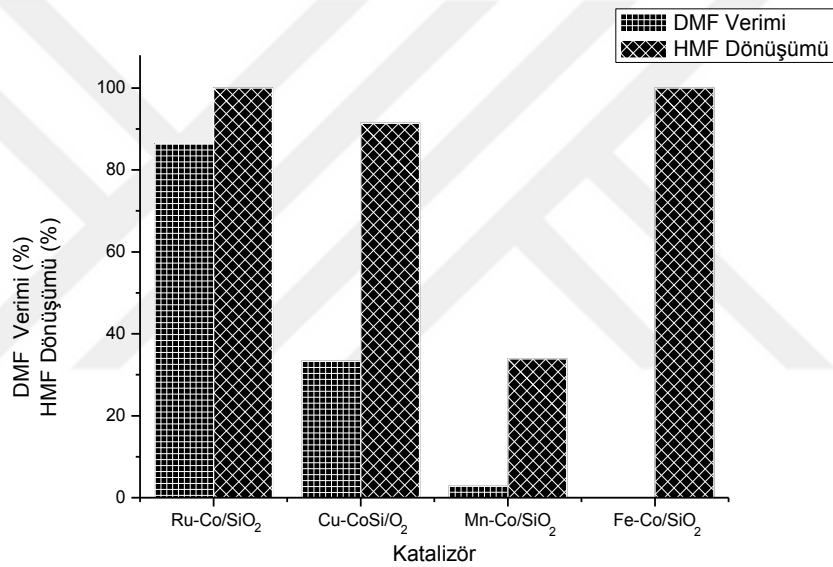
Ru-Co/SiO₂ katalizöründen farklı reaksiyon koşullarında yüksek %DMF verimleri ve %HMF dönüşümleri elde edilmiştir. Bu bağlamda asal olmayan metal içerikli sol-gel katalizörlerin etkinliğinin araştırılması ve elde edilen değerlerin Ru-Co/SiO₂ katalizörü ile kıyaslanması düşünülmüştür. Bu amaç ile Cu, Mn ve Fe metal içerikli sol-gel katalizörleri hazırlanmıştır. Her bir katalizördeki %Co miktarı (%7,86) Ru-Co/SiO₂ ile aynıdır ve nihai katalizörde %4 Cu, Mn, Fe metalinin bulunması hedeflenmiştir. Tüm denemeler 180 °C sıcaklık, 3 saat reaksiyon süresi ve 15 bar başlangıç H₂ basıncı altında gerçekleştirilmiştir. Denemeler sonucunda elde edilen %DMF ve %HMF Tablo 4.16'da listelenmiştir.

Tablo 4.16: Farklı Me-Co/SiO₂ Katalizörlerinin Hidrojenasyondaki Etkinliklerinin Karşılaştırılması.

	Katalizör			
	Ru-Co/SiO ₂	Cu-Co/SiO ₂	Mn-Co/SiO ₂	Fe-Co/SiO ₂
DMF Verimi (%)	86.4	33.3	2.9	0
HMF Dönüşümü (%)	100	100	33.9	91.4

Reaksiyon ortamı: katalizör:0.2 g, HMF:0.5 g, THF: 23 g, Naftalen (iç standart): 0.013 g, Reaksiyon şartları: 180 °C, 3 saat, 15 bar H₂.

Veriler incelendiğinde Cu-Co/SiO₂ katalizöründen elde edilen DMF verimi %33,9 ve HMF dönüşümü %100 değerindedir. Mn-Co/SiO₂ ve Fe-Co/SiO₂'den elde edilen DMF verimleri ile kıyaslandığında Cu-Co/SiO₂'nin DMF oluşumu için daha etkin olduğu söylenebilir. Cu-Co/SiO₂ katalizörü için %HMF dönüşümünün Ru-Co/SiO₂ katalizörü ile aynı değerde olması, katalizörün DMF'den başka ürünlerin oluşumuna yatkın olduğu şeklinde yorumlanabilir. Mn-Co/SiO₂ ile çok az oranda DMF verimi (%5,5) elde edilse de Fe-Co/SiO₂ ile DMF elde edilememiştir, bu katalizör için HMF dönüşümü Mn ile hazırlanan sol-gel katalizörüne kıyasla bir hayli yüksektir. Şekil 4.13'de farklı sol-gel katalizörlerinden elde edilen %DMF verimlerinin ve %HMF dönüşümlerinin grafiksel değişimi görülmektedir.



Şekil 4.13: Farklı Me-Co/SiO₂ Katalizörlerinin Hidrojenasyon Reaksiyonundaki Etkinliklerinin Kıyaslanması (Reaksiyon ortamı: katalizör: 0.2 g, HMF: 0.5 g, THF: 23 g, Naftalen (iç standart): 0.013 g, Reaksiyon şartları: 180 °C, 3 saat, 15 bar H₂).

4.9. KATALİZÖRLERİN KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI

4.9.1. BET Yüzey Alanı Analizi

HMF'den DMF elde etmek için gerçekleştirilen hidrojenasyon reaksiyonlarında etkinlikleri yüksek olan Ru-Co/SiO₂ ve Co-Mn (50-50) katalizörleri ile BET yüzey analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçları Tablo 4.17'de verilmiştir.

Tablo 4.17: BET Yüzey Alanı Analizi Sonuçları.

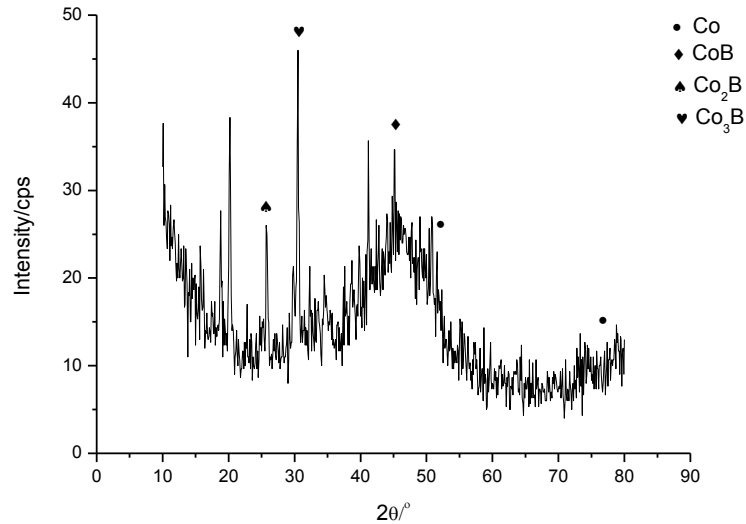
Katalizör	Yüzey Alanı (m ² /g)
Ru-Co/SiO ₂	248,8
Co-Mn (50-50)	5,48

Ru-Co/SiO₂ katalizörünün yapısında bulunan SiO₂, yüzey alanının daha büyük olmasını sağlamıştır. Co-Mn (50-50) katalizöründen ise fazla gözenekli bir yapı beklenmemektedir. Bu nedenle katalizörün yüzey alanı Ru-Co/SiO₂'ye kıyasla bir hayli düşüktür.

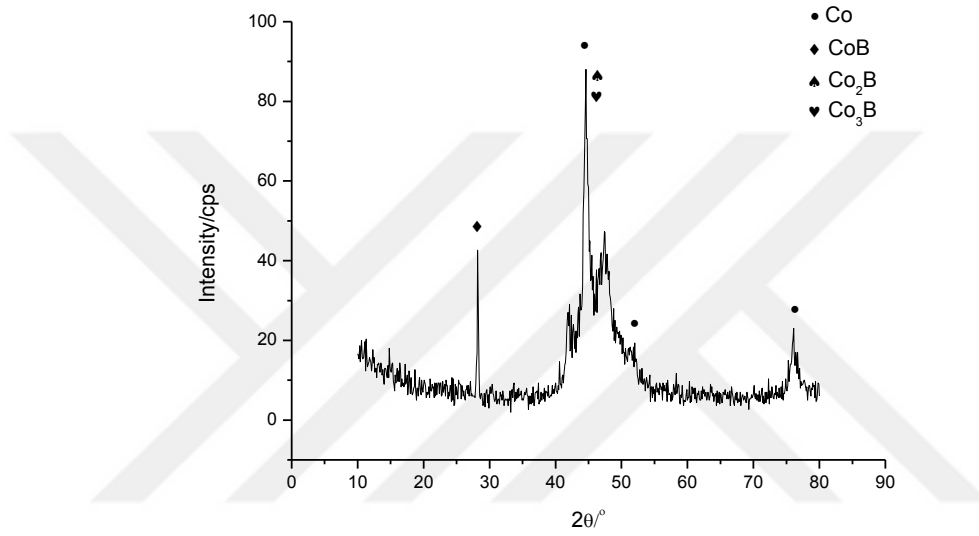
4.9.2. X-Işını Kırınım (XRD) Desenleri

Co, Co/Mn (100/15), Co/Mn (50/50), Co/Mn (30/70), H₂ ile indirgenen Ru/Co katalizörü, Ru-Co/SiO₂ (%3,9, %7,86 ve %11,8 Co ile hazırlanan) katalizörlerinin X-Işını Kırınım (XRD) desenleri çekilmiştir.

Şekil 4.14 'de görülen Co katalizörünün XRD deseninde 2 θ 25° (JCPDS Card No: 250241) ve 2 θ 45° (JCPDS Card No: 30959) piklerinin görülmesi Co metalinin bor ile alaşım yaparak Co₂B ve CoB formlarının oluştuğunu düşündürmüştür. Desende Co metalini işaret eden 2 θ 51,7°, 75,8° pikleri görülmektedir (JCPDS Card No: 150806, Chen ve diğ. 2017).

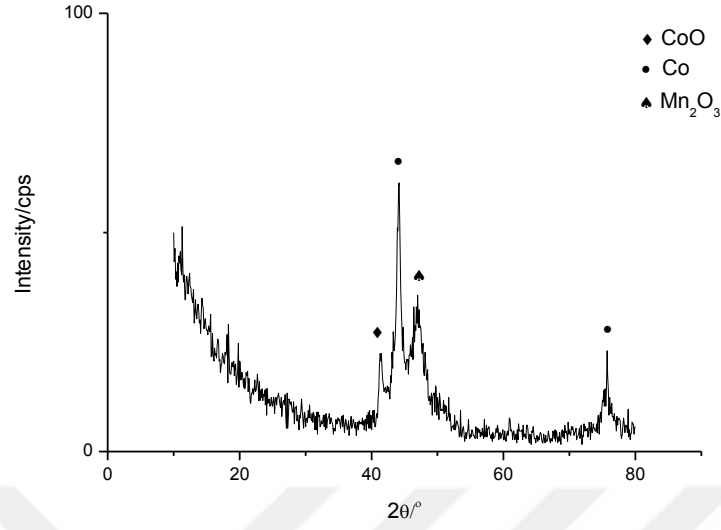
**Şekil 4.14:** Co Katalizörünün XRD Deseni.

Şekil 4.15’de ise Co/Mn (100/15) katalizörünün XRD deseni görülmektedir. XRD deseninde 44° , $51,7^\circ$, $75,8^\circ$ 2θ değerleri Co metaline denk gelmektedir (JCPDS Card No: 150806). 2θ 42° değeri Co_2B ya da Co_3B yapılarından kaynaklanabileceğini düşündürmektedir (JCPDS Card No:250241, JCPDS Card No: 120443). 2θ 28° pikinin ise CoB yapısından kaynaklı olabileceği düşünülmektedir (JCPDS Card No: 30959). Yapıda mangan metaline ait bir pike rastlanmamıştır. Bu durum XPS sonuçları ile uyumluluk göstermektedir.

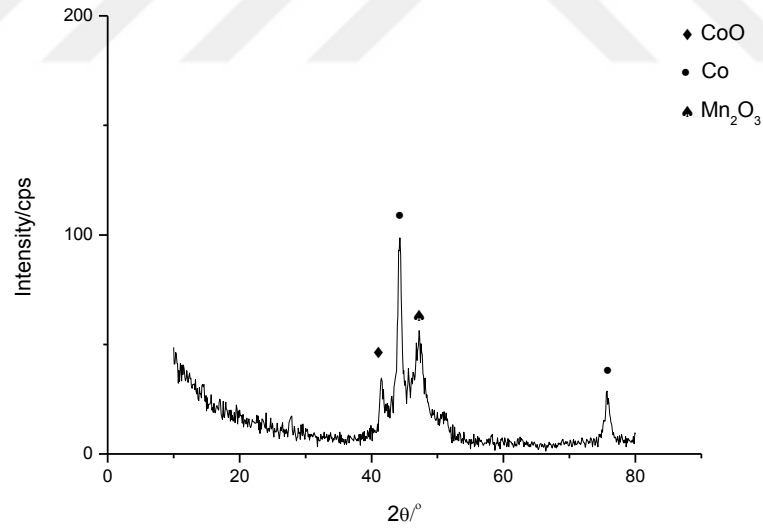


Şekil 4.15: Co/Mn (100/15) Katalizörünün XRD Deseni.

Şekil 4.16 ’da ve Şekil 4.17’de görülen Co/Mn (50/50) ve Co/Mn (30/70) katalizörünün XRD deseninde 2θ 44° ve $75,8^\circ$ pikleri Co metaline aittir (JCPDS Card No: 150806). 2θ 41° pikinin CoB bileşiğine karşılık geldiği düşünülmektedir (JCPDS Card No: 30959), 2θ 47° pikinin Co_3B kaynaklı olabileceği düşünülmüştür (JCPDS Card No: 120443), aynı zamanda pikin Mn_2O_3 yapısına da karşılık gelebileceği de düşünülmektedir (JCPDS Card No: 240508).



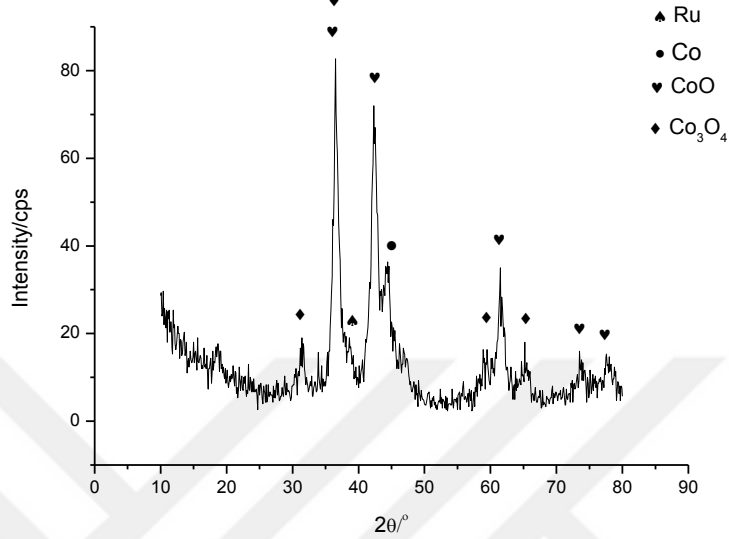
Şekil 4.16: Co/Mn (50/50) Katalizörünün XRD Deseni.



Şekil 4.17: Co/Mn (30/70) Katalizörünün XRD Deseni.

Şekil 4.18’de Ru/Co katalizörünün XRD deseni görülmektedir. Şekil 4.18’deki 2θ $31,4^\circ$, $36,5^\circ$, $59,4^\circ$, $65,2^\circ$ pikleri Co_3O_4 (JCPDS Card No: 090418), 2θ $36,5^\circ$, $42,3^\circ$, $61,5^\circ$, $73,6^\circ$, $77,5^\circ$ pikleri CoO (JCPDS Card No: 750393) yapılarını, 2θ $38,6^\circ$ piki Ru (JCPDS Card No: 894903), 2θ 44° piki ise Co metalini (JCPDS Card No: 150806) işaret etmektedir. Katalizör yapısında

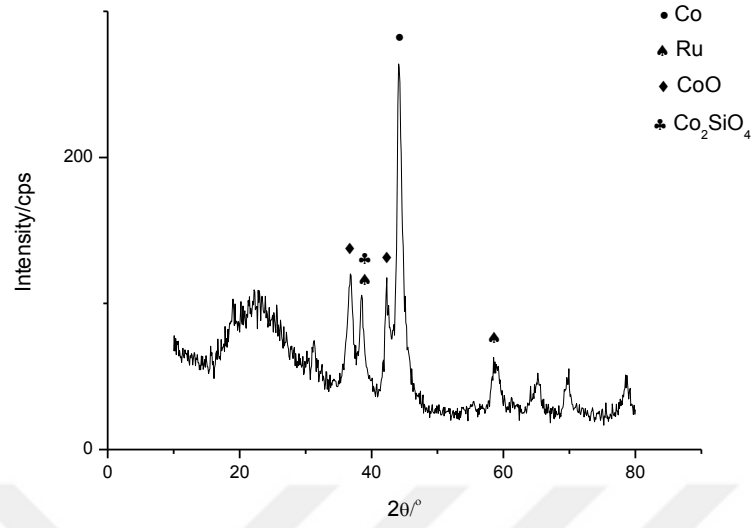
Co_3O_4 'ün tespit edilmesi, 200 °C'de ve H_2 ortamında Co_3O_4 yapısının yeterli düzeyde indirgenmediğini göstermektedir.



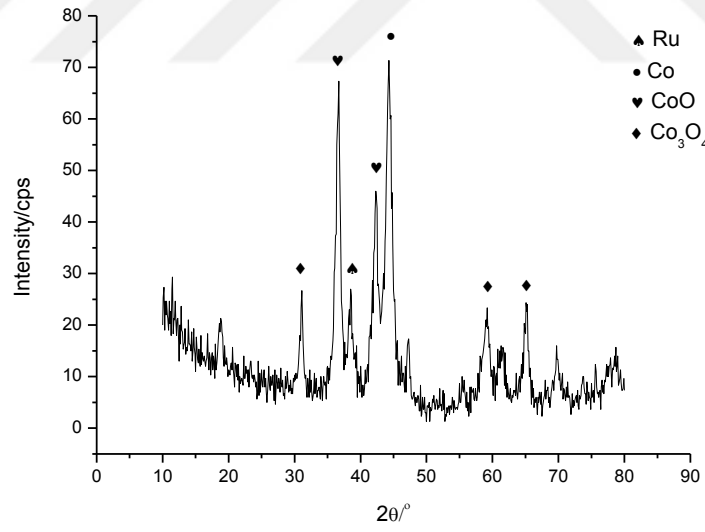
Şekil 4.18: Ru/Co Katalizörüne Ait XRD Deseni.

Şekil 4.20'de %7,86 Co içeriğine sahip Ru-Co/SiO₂ katalizörünün XRD deseninde 2θ 38,4° piki Ru (JCPDS Card No: 894903), 2θ 44° piki ise Co metaline aittir (JCPDS Card No: 150806). 2θ 36°, 42° pikleri CoO'yu (JCPDS Card No: 780431), 2θ 31°, 59°, 65° pikleri Co₃O₄ yapısını ifade etmektedir (JCPDS Card No: 090418).

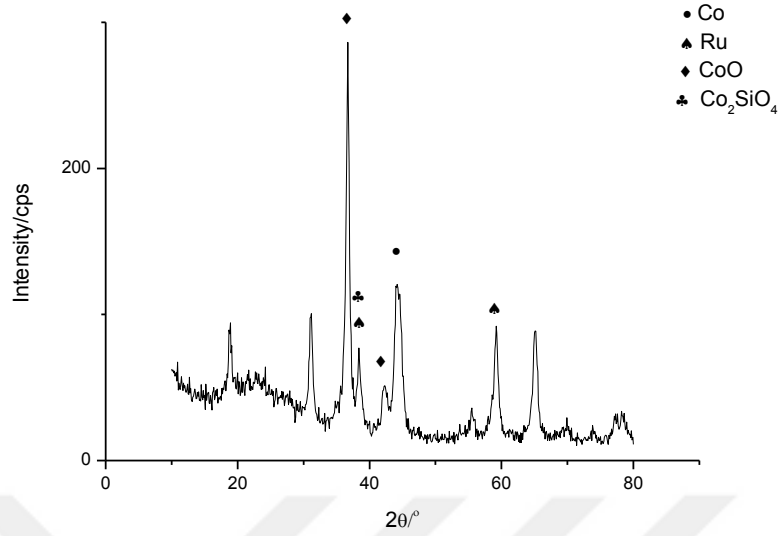
Şekil 4.19'da %3,9 Co içeriğine sahip Ru-Co/SiO₂ katalizörünün, Şekil 4.21'de %11,8 Co içeren Ru-Co/SiO₂ katalizörün XRD desenlerinde 2θ 38,4°, 58,3° pikleri Ru metalini (JCPDS Card No: 894903), 2θ 36,8°, 42,45° pikleri CoO'yu (JCPDS Card No: 780431), 2θ 44° piki ise Co metalini (JCPDS Card No: 150806) temsil etmektedir. 2θ 38,4° pikinin aynı zamanda Co₂SiO₄ yapısından kaynaklı olabileceği de tahmin edilmektedir (JCPDS Card No: 700323). Ru-Co/SiO₂ katalizöründe Co miktarı arttırıldığında CoO (36,8°) pikinin şiddetinin arttığı, Co (44°) metal pik şiddetinin de bir miktar düştüğü gözlemlenmiştir.



Şekil 4.19: Ru-Co/SiO₂ (%3,9 Co) Katalizörünün XRD Deseni.



Şekil 4.20: Ru-Co/SiO₂ (%7,86 Co) Katalizörünün XRD Deseni.



Şekil 4.21: Ru-Co/SiO₂ (% 11,8 Co) Katalizörünün XRD Deseni.

XRD analizi ile elde edilen katalizörlerdeki Co piklerine ait pikin yarı yüksekliğindeki tam genişliği (FWHM) değerlerinden yararlanarak oluşan Co metalinin tanecik kristalit boyutları Scherrer kristalit büyüklük formülü kullanılarak hesaplanmıştır. Formül 4.1 eşitliği ile ifade edilmektedir. Elde edilen değerler Tablo 4.18’ de belirtilmiştir.

$$d = \frac{0,9 \times \lambda}{\beta(2\theta) \times \cos\theta} \quad (4.1)$$

d: Tanecik kristalit boyutu (nm)

λ : Cu K α dalga boyu

θ : Bragg açısı

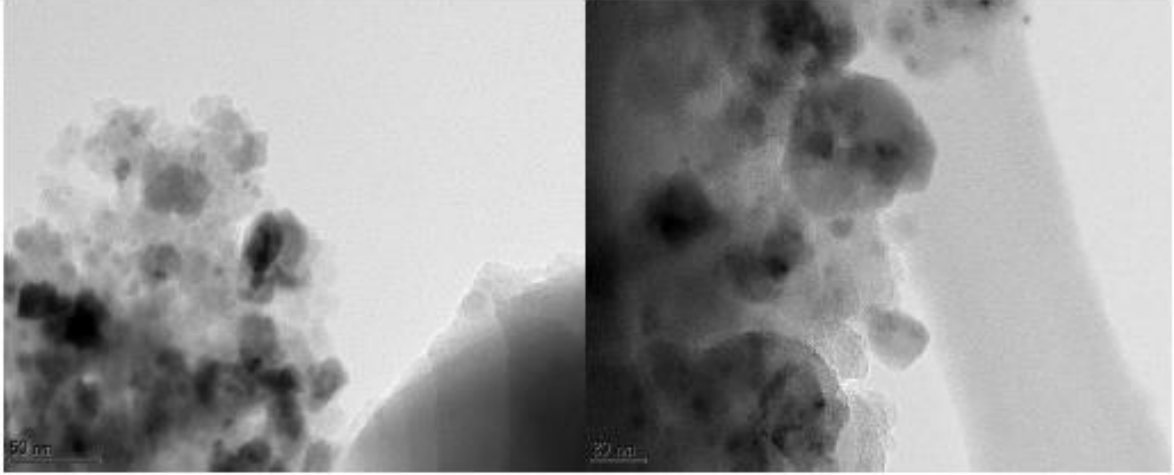
$\beta(2\theta)$: Pikin yarı yüksekliğindeki tam genişliği (FWHM, Full Width at Half Maximum)

Tablo 4.18: Katalizörlerdeki Co Metallerinin Tanecik Kristalit Boyutları.

Katalizörler	2 θ	FWHM	d (nm)
Co	45,144	0,1	86,00
Co/Mn (100/15)	44,59	0,545	15,75
Co/Mn (50/50)	44,176	0,533	16,08
Co/Mn (30/70)	44,092	0,402	21,31
H ₂ ile İndirgenen Ru/Co	44,408	0,493	17,40
Ru-Co/SiO ₂ (%5 CoO)	44,119	0,648	13,22
Ru-Co/SiO ₂ (%10 CoO)	44,219	0,751	11,41
Ru-Co/SiO ₂ (%15 CoO)	44,195	0,926	9,25

4.9.3. Ru-Co/SiO₂ Katalizörüne Ait TEM Görüntüleri

Hidrojenasyon reaksiyonlarında yüksek verim elde edilen Ru-Co/SiO₂ ve Co/Mn (50/50) katalizörlerinin TEM görüntüleri çekilmiştir. Bu doğrultuda Ru-Co/SiO₂ katalizörü için çekilen TEM görüntüleri Şekil 4.22’de mevcuttur. Fakat Co/Mn (50/50) katalizörünün bulk yapısından dolayı TEM görüntüleri elde edilememiştir.

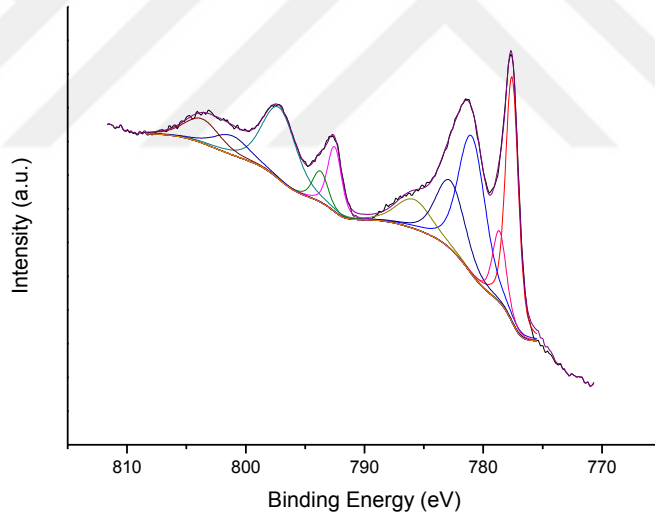
**Şekil 4.22:** Ru-Co/SiO₂ Katalizörüne Ait TEM Görüntüleri.

TEM görüntülerinde elde edilen karanlık noktaların indirgenen Ru-Co yapılarını işaret ettiği düşünülmektedir.

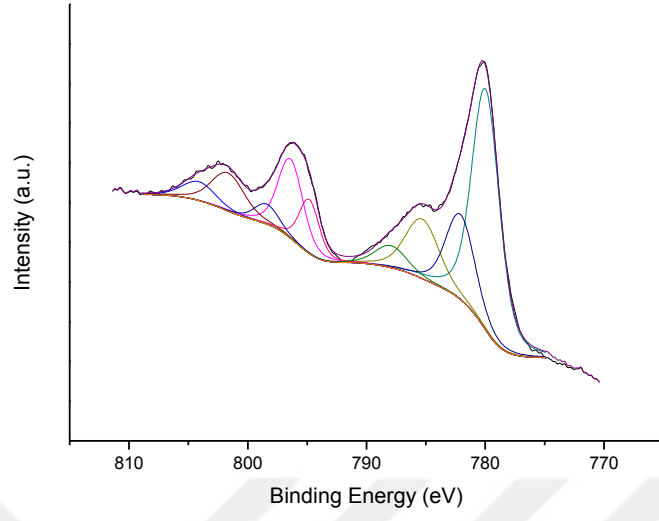
4.9.4. X-Işını Fotoelektron (XPS) Analiz Sonuçları

Etkinliği en yüksek olan Co/Mn (50-50) ve Ru-Co/SiO₂ katalizörlerine XPS analizleri gerçekleştirilmiştir.

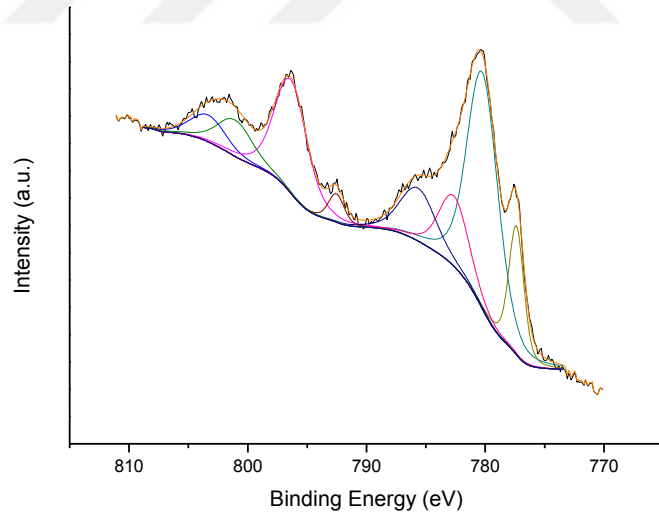
Şekil 4.23, Şekil 4.24 ve Şekil 4.25’de Co/Mn (50/50) katalizörünün sırasıyla Co metali için reaksiyon öncesi, birinci kullanım sonrası ve dördüncü kullanım sonrası XPS sonuçları görülmektedir. Katalizördeki Co_{2p_{3/2}}’nin 781.0 eV deki piki karakteristik Co (+²)’ye aittir. Bu pikin CoO’yu temsil ettiği düşünülebilir (Netskina ve diğ., 2016, Rodrigues ve diğ., 2011, Tan ve diğ., 1991, Demirci ve Miele, 2014). Co_{2p} 777.8 eV Co (⁰)’a referans edilebilir. Şekil 4.25’de dördüncü kullanımdan sonra çekilen XPS analiz sonucunda Co (+²) pikinin daha belirginleştiği görülmektedir. Şekil 4.23’den hesaplanan Co (+²) ile Co (⁰) metal oranı, 1,42 iken Şekil 4.25 için bu değer 4,16 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.23: NaBH₄ ile İndirgenen Co/Mn (50/50) Katalizörünün Co Metali için XPS Sonucu.

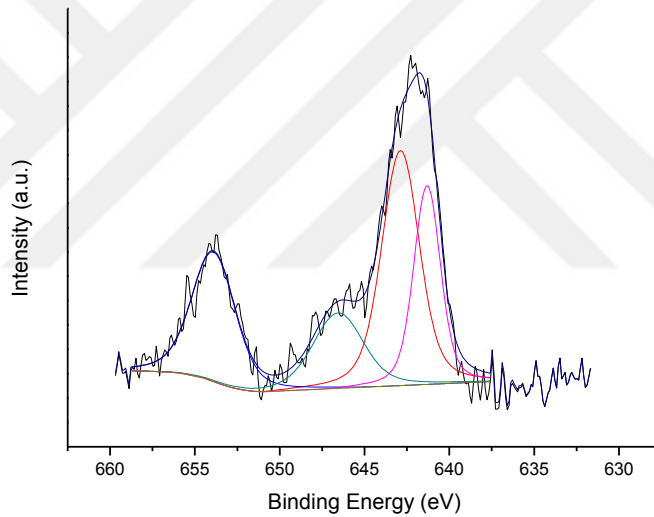


Şekil 4.24: NaBH₄ ile İndirgenen Co/Mn (50/50) Katalizörünün Birinci Kullanım Sonrası Co Metali için XPS Sonucu.

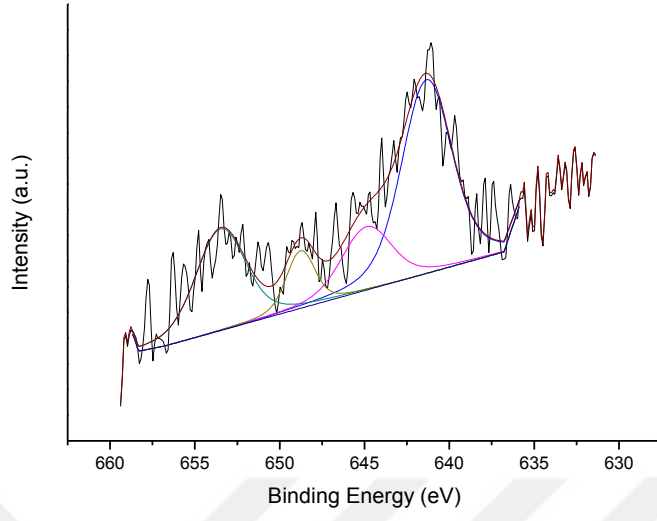


Şekil 4.25: Co/Mn (50/50) Katalizörünün Dördüncü Kullanım Sonrası Co Metali için XPS Sonucu.

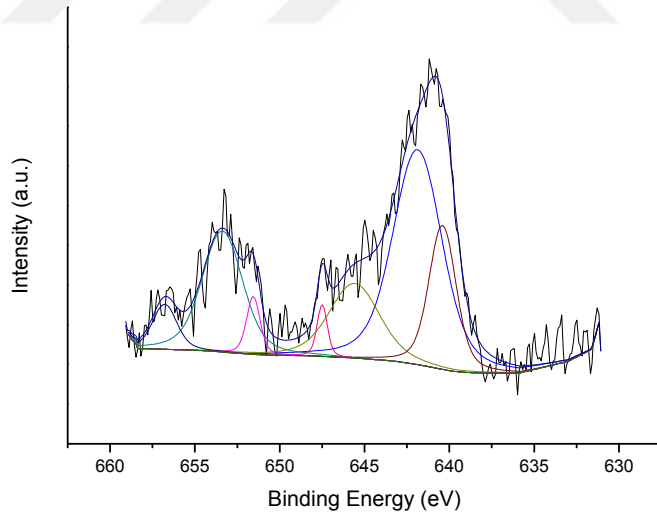
Şekil 4.26’da Co/Mn (50/50) katalizörünün Mn metali için XPS analiz sonucunda görülen Mn 2p spektrumlarında 638.6 eV’da görüldüğü belirlenen Mangan metaline (Mn ⁰) ait pik görülmemiştir (Zheng ve diğ., 2015, Huang ve diğ., 2015, Tan ve diğ., 1991). Bu durumda NaBH₄ ile Mn’nin indirgenmediği anlaşılmaktadır. Şekil 4.27’de Co/Mn (50/50) katalizörünün birinci kullanım sonrasında çekilen XPS sonucu değerlendirildiğinde 648 eV’deki uydu pikinin Mn ⁺² olabileceği düşünülmektedir. Mn ⁺² ve Mn ⁺³ piklerinin ayrışması zor olmakla birlikte Şekil 4.28’de dördüncü kullanım sonrasındaki katalizörde Mn ⁺² uydu piki ve Mn ⁺³ uydu pikinin olabileceği düşünülmektedir. Dolayısıyla 640.3 eV’nin, Mn ⁺² ve 641.8 eV’nin de Mn ⁺³ pikleri olduğu sonucuna varılmaktadır (Park ve diğ., 2012, Huang ve diğ., 2015, Zheng ve diğ., 2015).



Şekil 4.26: Co/Mn (50/50) Katalizörünün Mn Metali için XPS Sonucu.



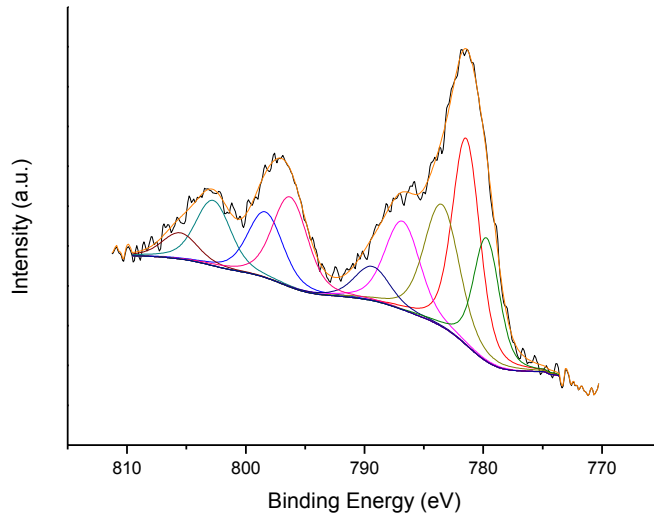
Şekil 4.27: NaBH₄ ile İndirgenen Co/Mn (50/50) Katalizörünün Birinci Kullanım Sonrası Mn Metali için XPS Sonucu.



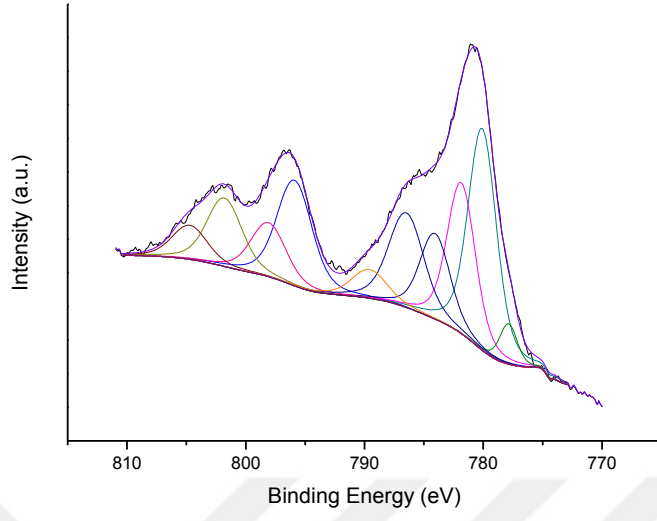
Şekil 4.28: Co/Mn (50/50) Katalizörünün Dördüncü Kullanım Sonrası Mn Metali için XPS Sonucu.

En yüksek DMF veriminin elde edildiği Ru-Co/SiO₂ katalizörünün Co metali için XPS analizleri gerçekleştirilmiştir. Katalizördeki Ru metali için ise C1s spektrumu ve Ru 3d_{3/2} orbital piki çakıştığı için pik ayrıştırma analizi yapılamamıştır. Bu doğrultuda reaksiyonda kullanılmayan Ru-Co/SiO₂ katalizörünün ve birinci ile beşinci kullanımdan sonraki Ru-Co/SiO₂ katalizörünün Co metali için gerçekleştirilen XPS analiz sonuçları sırasıyla Şekil 4.29, Şekil 4.30 ve Şekil 4.31’de görülmektedir.

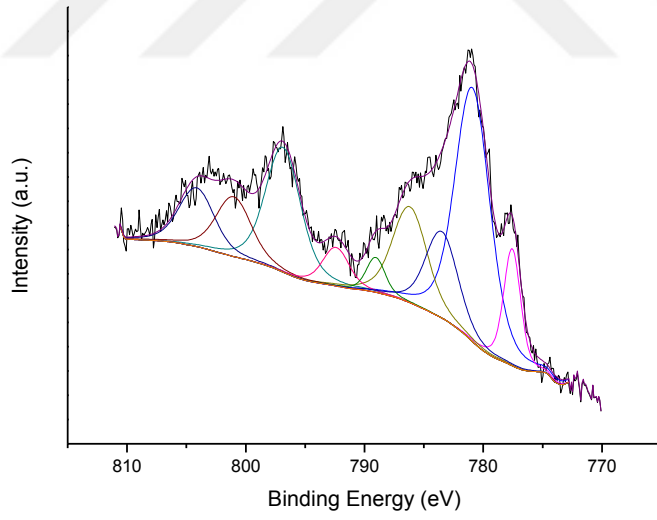
Şekil 4.29’da Ru-Co/SiO₂ katalizörünün Co metali için XPS analizinde görülen 779.6 eV piki Co (⁰) ve 781.6 eV daki pik, Co (⁺²)’yı temsil etmektedir. 5.3 eV uydu pik aralığı bu pikin Co (⁺²) olduğunu gösterir. Katalizörün birinci ve beşinci kullanım sonrasında sırasıyla Şekil 4.30 ve Şekil 4.31’de görülen XPS analiz sonuçlarında da bu pikler görülmektedir. Beşinci kullanım sonrasında Co (⁰) piki daha çok belirginleşmiştir. XPS’de kobalt metalinin dışında görülen Co⁺² piklerinin ise sol-gel yöntemi ile katalizörün hazırlanması sırasında oluşan Si-O-Co yapılarından kaynaklanan Co⁺² olduğu düşünülmektedir. Bu yapılar SiO₂ içinde homojen dağılmış ve SiO₂ ile kuvveti etkileşim halinde olan yapılardır. XRD desenlerinde de Co₂SiO₄ yapısına ait olabileceği düşünülen pikler görülmüştür (Guo ve Wang, 2015, Swell ve diğ., 1996, Lucredio ve diğ., 2011). Şekil 4.29’dan hesaplanan Co (⁺²) ile Co (⁰) oranı, 2,13 iken Şekil 4.31’den hesaplanan değer 4,63 dur.



Şekil 4.29: Ru-Co/SiO₂ Katalizörünün Co Metali için XPS Sonucu.



Şekil 4.30: Ru-Co/SiO₂ Katalizörünün Birinci Kullanım Sonrası Co Metali için XPS Sonucu.



Şekil 4.31: Ru-Co/SiO₂ Katalizörünün Beşinci Kullanım Sonrası Co Metali için XPS Sonucu.

4.9.5. ICP-MS Sonuçları

HMF’den yüksek verimler ile DMF elde etmek için gerçekleştirilen çeşitli denemelerde en etkin katalizörün Ru-Co/SiO₂ katalizörü olduğu tespit edilmiştir. Katalizörün metal içeriği, ICP-MS analizi sırasında yeterli miktarda çözündürülemediği için analiz edilememiş ve metal içeriği belirlenememiştir.

DMF eldesinde etkin katalizörlerden biri olan Co/Mn (50/50) katalizörünün ICP-MS analizinden elde edilen metal içerikleri Tablo 4.19’ da belirtilmiştir.

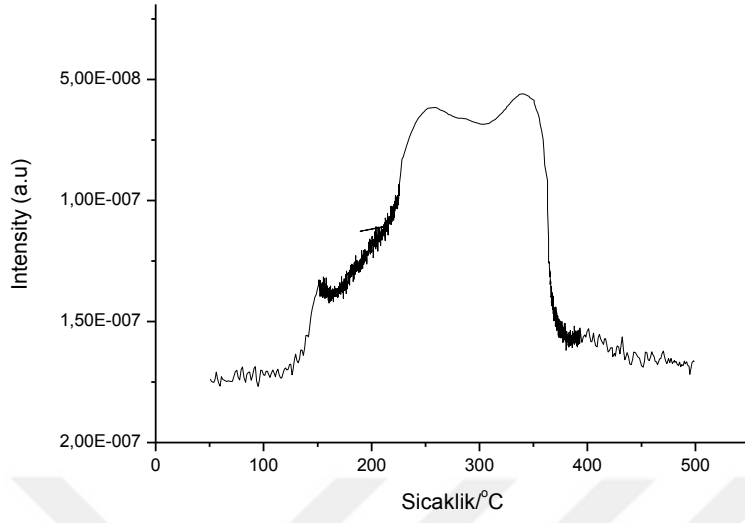
Tablo 4.19: Co/Mn (50/50) Katalizörü ICP-MS Analizi ile Belirlenen Metal İçeriği.

	Metal İçeriği (%)		
	Mn	Co	Bor
Co-Mn (50-50) Katalizörü	0,65	94,06	2,27

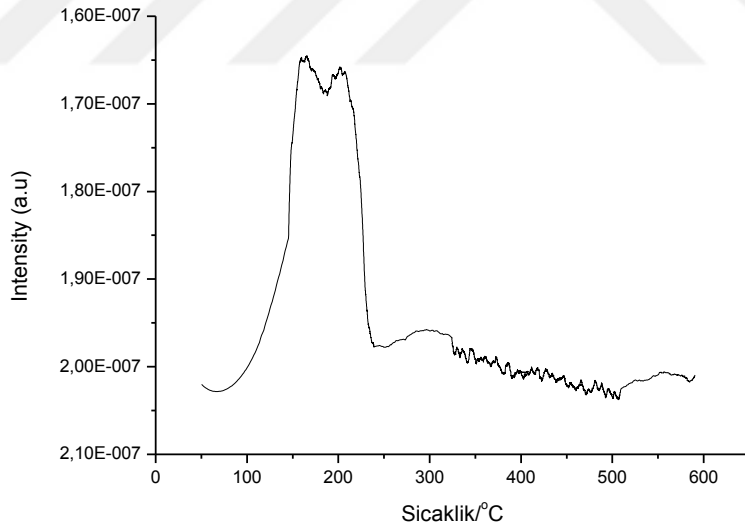
Gerçekleştirilen analiz neticesinde katalizör yapısında NaBH₄ ile indirgeme sırasında bor yapılarının oluştuğu ifade edilebilir. Ayrıca analiz sonuçlarında Mn yüzdesindeki değer XRD ve XPS sonuçları ile örtüşmektedir. Tekrarlanabilirlik analizinden sonra katalizör ICP-MS analizinden elde edilen verilerde Mn, Co ve Bor içeriği sırası ile %1,03, %97,9 ve %0,76 olarak bulunmuştur.

4.9.6. TPR Analiz Sonuçları

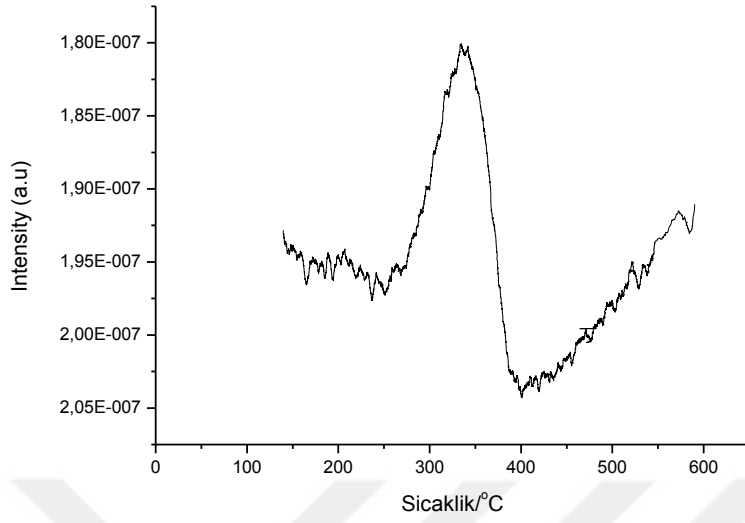
Şekil 4.32’de %7,86 Co içeriğine sahip Ru-Co/SiO₂, Şekil 4.33’de Ru/SiO₂ ve Şekil 4.34’de Co/SiO₂ katalizörleri TPR analiz sonuçları görülmektedir.



Şekil 4.32: Ru-Co/SiO₂ Katalizörü için TPR Analiz Sonucu.



Şekil 4.33: Ru/SiO₂ Katalizörü için TPR Analiz Sonucu.



Şekil 4.34: Co/SiO₂ Katalizörü için TPR Analiz Sonucu.

Ru-Co/SiO₂ katalizörünün TPR sonucunda 400 °C sıcaklığa kadar Ru-Co/SiO₂ katalizörü indirgenmektedir. Şekil 4.33’de Ru/SiO₂ katalizörünün TPR sonucunda görülen 150 °C sıcaklıktaki pik Rutenyum’un metalik forma indirgenme pikidir. Şekil 4.32’de Co/SiO₂ katalizörünün TPR sonucunda görülen iki pik ise Co⁺³ formundan Co⁺² formuna ve sonrasında da Co metaline indirgenme pikidir (James ve Maity, 2016, Batista ve diğ., 2004, Sewell ve diğ., 2004).

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışma kapsamında HMF'den yüksek verimlerle DMF üretimi gerçekleştirilmesi hedeflenmiş ve bu doğrultuda etkin ve literatürde rastlanmayan katalizörlerin sentezlenmesi planlanmıştır. Literatürde yapılan araştırmalar neticesinde Ru asal metalinin ve Co metalinin HMF'nin hidrojenasyon reaksiyonu ile DMF üretiminde etkin olduğu bilinmektedir. Bu doğrultuda literatürde rastlanmayan Ru-Co/SiO₂ katalizörü hazırlanarak etkinliği denenmiştir. Ayrıca Ru/SiO₂ ve Co/SiO₂ ile yapılan kıyaslamalar ile iki metalin bir arada bulunduğu katalizörün etkinliği de araştırılmıştır. Co metalinin etkinliğini değerlendirmek adına NaBH₄ ile indirgenerek hazırlanan Co katalizörü ile denemeler yapılmıştır. Co metalinin tek başına etkinlik göstermesi üzerine, asal ve asal olmayan metallerle (Ru ve Mn) birlikte Co-Me katalizörleri hazırlanmış ve denenmiştir. Co-Mn katalizörleri farklı oranlarda (100/10, 100/15, 50/50, 30/70) hazırlanarak etkinlikleri araştırılmıştır. Aynı zamanda farklı metaller ile (Cu, Mn, Fe) Me-Co/SiO₂ katalizörleri hazırlanmış ve etkinlikleri değerlendirilerek Ru-Co/SiO₂ katalizörü ile kıyaslanmıştır.

HMF'den DMF elde etmek adına öncelikle NaBH₄ indirgeme aracı kullanılarak indirgenen Co katalizörü hazırlanmıştır. Farklı miktarlardaki NaBH₄ miktarının etkinlik üzerine etkisi incelenmiştir. ((CH₃COO)₂Co.4H₂O) / NaBH₄ mol oranının 1 olduğu şartlarda hazırlanan katalizörün diğerlerine göre daha etkin olduğu belirlendikten sonra farklı sıcaklıklarda 10 bar başlangıç H₂ basıncı altında 6 saat süren reaksiyonlar ile denemeler gerçekleştirilmiş ve 150 °C sıcaklıkta %49 DMF verimi ve %78 HMF dönüşümü elde edilmiştir. Zu ve arkadaşlarının, 2014 gerçekleştirdiği denemelerde benzer katalizör ile (Co₃O₄), 130 °C reaksiyon sıcaklığında, 7 bar H₂ basıncı altında, 10 ml THF, 0,2 g katalizör ve 0,5 g HMF kullanıldığı reaksiyon ortamında, 24 saat süreyle %3,2 DMF verimi ve %54,9 HMF dönüşümü elde etmişlerdir (Zu ve diğ., 2014). Ru, Pd gibi yüksek etkinliklere sahip, pahalı soy metaller kullanılmadan asal olmayan Co metalinin NaBH₄ ile indirgenmesi ile hazırlanan katalizör ile yüksek verimlerle DMF elde edilmiştir. Co metalinden elde edilen bu verimi geliştirmek adına, literatürde rastlanmayan Co metalinin diğer metaller ile bir arada bulunduğu katalizörler hazırlanmıştır. Bu doğrultuda etkinliğinin yüksek olabileceği tahmin edilen Mn metali seçilerek Co ile birlikte farklı oranlarda Co/Mn katalizörleri hazırlanmıştır. Co/Mn katalizörleri (100/10), (100/15), (50/50), (30/70) oranlarında hazırlanarak farklı reaksiyon koşulları altında denenmiştir. Katalizör içeriğindeki Mn oranındaki artışın hidrojenasyon reaksiyonu üzerindeki etkinlikleri incelenmiştir.

Gerçekleştirilen denemeler neticesinde en yüksek DMF verimi %74 ve HMF dönüşümü %89 değerleri ile Co/Mn (50/50) katalizörü kullanılarak 150 °C sıcaklık, 6 saat reaksiyon süresi ve 10 bar başlangıç H₂ basıncı altında elde edilmiştir. Denemelerden yola çıkarak Mn oranındaki artışın katalizör etkinliğini belirli bir noktaya kadar olumlu etkilediği söylenebilir. Co/Mn (50/50) katalizöründen elde edilen yüksek verim Mn oranının 70 olduğu Co/Mn katalizörü ile elde edilememiş ve DMF verimi %40,4 değerine düşmüştür. Co/Mn katalizöründen elde edilen bu yüksek verimin iyileştirilmesi için farklı reaksiyon sıcaklıkları (140, 160, 180 ve 200 °C) ve farklı reaksiyon sürelerinde (1, 2, 3, 4 ve 6 saat) denemeler gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen denemeler 6 saat süre ile gerçekleştirilmiş ve en yüksek DMF verimi 180 °C sıcaklıkta %89,1 ile elde edilmiştir. Süre denemeleri en yüksek verimin elde edildiği sıcaklıkta gerçekleştirilmiş ve en yüksek DMF verimi %91,8 ile 4 saat sonunda elde edilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda uzun reaksiyon sürelerinin DMF verimi etkileyebileceği gözlemlenmiştir. Farklı çözücülerin (THF, 1-bütanol ve DMSO) ve başlangıç H₂ basıncının (5, 15, 25 bar) DMF verimi üzerindeki etkinliği Co/Mn (100/15) katalizörü ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan denemeler neticesinde en yüksek DMF verimi (%65), %100 HMF dönüşümü ile, 15 bar başlangıç H₂ basıncında ve THF çözücüsü kullanılarak 180 °C sıcaklık ve 3 saat reaksiyon süresi sonunda elde edilmiştir. Yüksek DMF verimleri elde edilen Co/Mn (50/50) katalizörü ile tekrar kullanılabilirlik denemeleri yapılarak katalizörün etkinliğini ne ölçüde koruduğu araştırılmıştır. 180 °C sıcaklık, 2 saat reaksiyon süresi ve 15 bar H₂ basıncı altında gerçekleştirilen 4 tekrarlanabilirlik denemesinde, %DMF veriminin %54,9 değerinden %12,7 değerine ve %HMF dönüşümünün ise %90,1 değerinden %40,8 değerine düştüğü görülmüştür. Ayrıca her tekrarlanabilirlik denemesi ile katalizörün %DMF verimi ve %HMF dönüşümü değerlerinde düşme gerçekleşmiştir. Tek başına Co metali ile sentezlenen katalizör ile yapılan denemelere kıyasla Co/Mn katalizörleri ile yapılan denemelerde %DMF verimi ve %HMF dönüşümü değerlerinde iyileşme gözlemlenmiştir. Bu doğrultuda Co ve Mn metalleri hidrojenasyon reaksiyonu için uyumlu metal çiftleri olarak değerlendirilmiştir.

Co/Mn katalizörleri ile elde edilen yüksek verim ve dönüşümler ile kıyas yapma adına Co metali ile soy metal Ru ile NaBH₄ ve H₂ indirgeme ajanları kullanılarak %4 Ru içeriğine sahip Ru/Co katalizörleri hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörler kıyaslandığında, 180 °C reaksiyon sıcaklığı, 15 bar H₂ basıncı ve 3 saat reaksiyon süresi sonunda en yüksek DMF verimi (%87,8) Co/Mn (50/50) katalizörü ile elde edilmiştir. Ru/Co₃O₄ katalizörü diğer araştırmacılar tarafından hazırlanmıştır. Zu ve diğ. (2014), 130 °C sıcaklık, 0,7 MPa H₂ basıncı ve 24 saat

süre sonunda %99 HMF dönüşümüyle, %93,42 oranında DMF verimi elde etmişlerdir. Araştırmacılar Ru/Co₃O₄ katalizöründeki Ru miktarını %5 olacak şekilde hazırlamışlardır (Zu ve diğ., 2014).

Tez kapsamında literatürde rastlanmayan soy metal ve metal oksit yapılar içeren sol-gel katalizörlerin hazırlanarak hidrojenasyon reaksiyonunda denenmesi planlanmıştır. Bu amaçla Ru/Co katalizörü ile yüksek %DMF veriminin elde edilmesi de göz önüne alınarak Ru-Co/SiO₂ sol-gel katalizörleri hazırlanmıştır. Katalizör, %4 Ru ve %7,86 Co içeren katalizör H₂/N₂ ortamında indirgenmiştir. İndirgeme işleminden sonra katalizörün etkinliği çeşitli reaksiyon koşullarında denenmiştir. Ayrıca Ru-Co/SiO₂ katalizörünün etkinliğini değerlendirmek adına katalizörü oluşturan metallerin ayrı ayrı sol-gel katalizörleri de hazırlanmıştır. Ru/SiO₂, Co/SiO₂ ve Ru-Co/SiO₂ katalizörleri ile 180 °C, 2 saat ve 15 bar H₂ basıncı altında gerçekleştirilen denemelerde Ru/SiO₂ ve Co/SiO₂ katalizörleri ile DMF verimi elde edilemezken Ru-Co/SiO₂ katalizörü ile %100 HMF dönüşümü ile %96 DMF verimi elde edilebilmiştir. Ru-Co/SiO₂ sol-gel katalizörü ile elde edilen bu yüksek DMF veriminin iyileştirilmesi ve reaksiyon şartlarının katalizör etkinliği üzerine etkisinin incelenmesi adına farklı koşullarda denemeler gerçekleştirilmiştir. Ru-Co/SiO₂ katalizörü ile farklı sıcaklıklarda (120, 140, 160, 180, 200 °C) ve farklı sürelerde (0.5, 1, 2, 3, 4, 6, 8 saat) 15 bar H₂ basıncı altında ve THF çözücüsü içerisinde denemeler gerçekleştirilmiştir. En yüksek DMF verimi (%100) 120 °C sıcaklıkta 8 saat reaksiyon süresi sonunda ve 140 °C sıcaklıkta 4 saat reaksiyon süresi sonunda gerçekleşmiştir. Aynı reaksiyon koşullarında 160 °C sıcaklıkta 1 saat sonunda %97,6 DMF verimi elde edilmiştir. Reaksiyon süresi ve koşullarının uygunluğu açısından hidrojenasyon reaksiyonlarında önemli bir parametre olan H₂ basıncının DMF verimi üzerine etkisinin araştırılması adına 160 °C ve 0,5 saat reaksiyon süresi seçilmiştir. Farklı başlangıç H₂ basıncı (10, 15, 20, 25 bar) kullanılarak gerçekleştirilen denemeler neticesinde %100 DMF verimine 20 bar başlangıç H₂ basıncı kullanılarak ulaşılmıştır. Nispeten düşük sıcaklıklar ve düşük reaksiyon sürelerinde yüksek H₂ basıncı DMF verimini olumlu etkilemektedir.

Sıcaklık, süre ve basınç denemelerinde kullanılan Ru-Co/SiO₂ katalizörleri, içeriğinde %7,86 Co bulunmaktadır. %Co miktarının DMF verimi üzerinde etkisini araştırmak adına %3,9 ve %11,8 Co içeriğine sahip Ru-Co/SiO₂ katalizörleri hazırlanarak 160 °C sıcaklık, 0,5 saat reaksiyon süresi ve 15 bar başlangıç H₂ basıncı altında denenmiştir. Reaksiyonlar sonunda %3,9 ve %7,86 Co içeriğine sahip sol-gel katalizörlerinden elde edilen DMF verimlerinin birbirine

oldukça yakın olduğu (sırasıyla %83,9 ve %82,1) ve %11,8 Co içeriğine sahip sol-gel katalizöründen ise daha düşük oranda (%41,1) DMF verimi elde edildiği gözlemlenmiştir. Katalizörde Co yüzdesinin belirli bir değerin üzerinde olması DMF verimini olumsuz etkilediği görülmüştür. Reaksiyon ortamında yer alan katalizör miktarının DMF verimi üzerine etkisini incelemek adına 180 °C sıcaklık, 2 saat reaksiyon süresi ve 15 bar başlangıç H₂ basıncı altında 0,1, 0,15, 0,2 ve 0,25 g %7,86 Co içeriğine sahip Ru-Co/SiO₂ katalizörü ile denemeler gerçekleştirilmiştir. Denemeler sonucunda 0,1 ve 0,15 g katalizörün yer aldığı reaksiyon ortamlarında verim giderek artmış ve 0,2 g katalizörün yer aldığı reaksiyon ortamında en yüksek oranda (%96) DMF verimi elde edilmiştir. 0,25 g katalizörün yer aldığı reaksiyon ortamında ise verim bir miktar düşmüştür. Belirli bir değere kadar reaksiyon ortamında bulunan katalizörün DMF verimini olumlu etkilediği söylenebilir. Ru-Co/SiO₂ katalizörü ile çeşitli reaksiyon koşullarında yüksek DMF verimleri elde edildiğinden asal olmayan metal içerikli sol-gel katalizörlerin etkinliklerinin araştırılması ve Ru-Co/SiO₂ katalizörü ile kıyaslanması açısından Ru yerine aynı oranda içeriğe sahip Cu, Mn ve Fe metal içerikli Me-Co/SiO₂ sol-gel katalizörleri hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörler ile 180 °C, 3 saat ve 15 bar başlangıç H₂ basıncı altında denemeler gerçekleştirilmiştir. Ru-Co/SiO₂ katalizörü ile %86,4 oranında DMF veriminin elde edildiği reaksiyon ortamında, Fe-Co/SiO₂ sol-gel katalizörü ile DMF elde edilemezken, Mn-Co/SiO₂ ile %2,9 ve Cu-Co/SiO₂ ile %33,3 oranında DMF verimi elde edilmiştir. Bu bağlamda sol-gel katalizöründe Co ile birlikte soy metalin varlığının DMF verimini olumlu etkilediği söylenebilir. Farklı reaksiyon ortamlarında yüksek oranlarda HMF dönüşümü ve DMF veriminin elde edildiği Ru-Co/SiO₂ katalizörünün etkinliğini değerlendirmek adına tekrar kullanılabilirlik denemeleri gerçekleştirilmiştir. 180 °C sıcaklık, 2 saat reaksiyon süresi, 15 bar başlangıç H₂ basıncı ve 0,2 g katalizörün kullanıldığı reaksiyon ortamı tekrarlanabilirlik denemeleri için seçilmiştir. Tekrarlanabilirlik denemeleri 5 kez gerçekleştirilmiştir. İlk denemenin ardından elde edilen %96 değerindeki DMF verimi ikinci denemede %90,1, son denemenin ardından ise %5,5 değerine kadar gerilemiştir. İlk ve son denemeler değerlendirildiğinde katalizörün etkinliğinde ciddi bir kayıp gözlemlenmiştir. Tekrarlanabilirlik denemelerinde çok iyi verimler alınmasa ve katalizör etkinliğinde ciddi kayıplar gözlemlense de Ru-Co/SiO₂ katalizörü HMF dönüşümü ve DMF veriminde %100 oranlara ulaşabilen oldukça etkili bir katalizör olarak değerlendirilebilir.

Gerçekleştirilen hidrojenasyon denemelerinin neticesinde en yüksek verim elde edilen Co/Mn (50/50) ve Ru-Co/SiO₂ katalizörlerinin yüzey alanları BET yüzey analizi ile metal oran ve ilişkileri XPS analizi ile belirlenmiştir. BET yüzey alanı analizi ile tespit edilen sol-gel katalizörünün yüzey alanının daha büyük olması SiO₂ yapısından kaynaklanmaktadır. Co/Mn (50/50) katalizöründeki Co metalinin reaksiyon öncesi, birinci kullanım sonrası ve dördüncü kullanım sonrasındaki XPS analizi sonuçlarına göre Co (+²) pikinin daha belirginleştiği, reaksiyonlar ile birlikte katalizörde belirgin bir yükseltgemenin gerçekleştiği söylenebilir. Ru-Co/SiO₂ katalizörünün XPS analizi sonuçlarına göre Co metali için gerçekleştirilen XPS analizinde ise beşinci kullanım sonrasında Co (0) piki daha çok belirginleştiği görülmüştür. Kobalt metalinin dışında görülen Co²⁺ piklerinin sol-gel hazırlanması sırasında oluşan ve SiO₂ ile kuvvetli etkileşimleri olan Si-O-Co yapılarından kaynaklı olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca Co₂SiO₄ yapısına ait olabileceği düşünülen pikler de tespit edilmiştir (Guo ve Wang, 2015, Swell ve diğ., 1996, Lucredio ve diğ., 2011).

Co/Mn katalizörünün reaksiyonlarda kullanım öncesi ve sonrasındaki XPS analiz sonuçlarından yapılan hesaplamalara göre katalizör yapısındaki Co²⁺/Co 'nın 1,42'den 4,16'ya yükseldiği ve aynı şekilde Ru-Co/SiO₂ katalizör yapısındaki Co²⁺/Co'nun da 2,13'ten 4,63'e yükseldiği belirlenmiştir. Sonuçlara göre katalizörün reaksiyonlarda tekrar kullanımları sonrasında yapılarındaki Co metalinin yükseltgendiği anlaşılmaktadır. Katalizörlerin 4. ve 5. tekrar kullanım sonrasında etkinliklerinin düşmesinin katalizör yapılarındaki Co metalinin yükseltgenmesinden kaynaklı olabileceği düşünülmektedir.

Co, Co/Mn (100/15), Co/Mn (50/50), Co/Mn (30/70), H₂ ile indirgenen Ru/Co katalizörü, Ru-Co/SiO₂ (%3,9, %7,86 ve %11,8 Co miktarları ile hazırlanan) katalizörlerinin X-Işını Kırınım (XRD) desenleri çekilmiştir. Ru-Co/SiO₂ katalizöründe Co miktarı arttırıldığında CoO (36.8°) pikinin şiddetinin arttığı, Co (44°) metal pik şiddetinin de bir miktar düştüğü gözlemlenmiştir. XRD sonuçlarına göre hesaplanan kristalit boyutları Co/Mn katalizörleri için 15,75-21,31 nm arasında değişmektedir. Yapıdaki mangan miktarının artmasıyla birlikte Co metal kristalit boyutunda bir artma meydana geldiği görülmüştür. Tek Co katalizörünün XRD sonuçlarına göre kobalt metali bor ile alaşım oluşturduğundan partikül boyutunun da 86 nm'ye ulaştığı belirlenmiştir. Ru-Co/SiO₂ katalizörünün kristalit boyutu ise 9,25 ve 13,22 nm arasında değişmektedir. Yapıdaki Co miktarının artışıyla birlikte kristalit boyutunda da ufak bir azalma gözlenmiştir.

Ru-Co/SiO₂ katalizörünün XPS ve XRD yöntemleri ile yapılan tanımlama çalışmaları sonucunda indirgenmiş katalizör yapısında Ru metali, Co metali ve CoO yapılarının varlığı tespit edilmiştir. Ru/Co katalizörünün XRD sonuçlarında ise Ru, Co, CoO ve Co₃O₄ yapılarının varlığı belirlenmiştir. Ru/Co katalizörü HMF nin hidrojenasyon reaksiyonlarında DMF oluşumu yönünde düşük etkinlik göstermiştir. Ru/Co katalizörünün 200 °C’de yapılan indirgenme sonuçlarının yeterli olmadığı ve yapıda Co₃O₄ kaldığı görülmüştür. Ru-Co/SiO₂ katalizörünün TPR sonuçlarında da indirgenmenin 400 °C’ye kadar gerçekleştiği belirlenmiştir. Zu ve arkadaşlarının (2014) yaptığı çalışmada da Ru/Co₃O₄ katalizörünün 400 °C’de indirgenme sonrasında katalizör etkinliğinin arttığı, Ru, Co ve CoO yapılarının oluştuğu ve HMF’nin hidrojenasyon reaksiyonlarında katalizördeki Ru metalinin reaksiyonlar sırasında hidrojenasyon üzerinde, Co/CoO yapılarının da hidrojenasyon ürünlerinin absorpsiyonunda ve sonrasında C-O bağının kırılmasında etkin olduğunu açıklamışlardır (Zu ve diğ, 2014).

Sonuç ve Öneri;

Tez kapsamında gerçekleştirilen araştırmalar ve çalışmalar neticesinde literatürde rastlanmayan özellikle katalizörler sentezlenmiş ve çeşitli reaksiyon koşullarında denenerek amaçlanan yüksek oranda HMF dönüşümü ve DMF verimi elde edilmiştir. Gerçekleştirilen bu çalışmanın günümüzde artan enerji ihtiyacı ile birlikte fosil kaynaklı yakıtlara alternatif oluşturabilecek yüksek nitelikli özelliklere sahip DMF’nin üretilmesi adına gerçekleştirilecek çalışmalar için bir başlangıç olacağı düşünülmektedir. Bu sayede atık olarak değerlendirilen selülozik yapılardan geri kazanım ile değerli kimyasalların ve yüksek nitelikli yakıt eldesinin gerçekleşmesi konularına ışık tutması hedeflenmektedir. Denemeler sonucunda GC-MS ile yapılan analizlerde yan ürün olarak çeşitli furan bileşiklerinin oluştuğu görülmüştür. Bu doğrultuda elde edilen yüksek aktiviteli katalizörler ile yeni furan bileşiklerinin sentezlenebilme olasılıkları değerlendirilebilir.

KAYNAKLAR

- Agarwal, K. A., 2007, “*Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines*”, *Progress in Energy and Combustion Science* 33, 233–271.
- Alonso, D.M., Wettstein S.G., Dumesic, J.A., 2012, “*Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals*”, *Chem. Soc. Rev.*, 41, 8075–8098.
- Arvela, P.M., Salminen, E., Riittonen, T., Virtanen, P., Kumar, N., Mikkola, J-P., 2012, “*The Challenge of Efficient Synthesis of Biofuels from Lignocellulose for Future Renewable Transportation Fuels*”, Hindawi Publishing Corporation, *International Journal of Chemical Engineering*, Volume 2012, Article ID 674761, 1-10.
- Batista, M.S., Santos, R.K.S., Assaf, E. M., Assaf, J. M., Ticianelli, E. A., 2004, “*High efficiency steam reforming of ethanol by cobalt-based catalysts*”, *Journal of Power Sources* 134, 27–32.
- Beeck, B.O., Dusselier, M., Geboers, J., Holsbeek, J., Morre, E., Oswald, S., Giebel, L., Sels B.F., 2015, “*Direct catalytic conversion of cellulose to liquid straight-chain alkanes*”, *Energy Environ. Sci.*, 8, 230–240.
- Bekerle, K. Okuda, J., 2012, “*Conversion of glucose and cellobiose into 5-hydroxymethylfurfural (HMF) by rare earth metal salts in N,N-dimethylacetamide (DMA)*”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 356, 158–164.
- Binder, J.B., Raines, R.T., 2009, “*Simple Chemical Transformation of Lignocellulosic Biomass into Furans for Fuels and Chemicals*”, *J. AM. CHEM. SOC.*, 131, 1979–1985.
- Bozell, J.J., Petersen, G.R., 2010, “*Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s “Top 10” revisited*”, *Green Chem.*, 12, 539–554.
- Chareonlimkun, A., Champreda, V., Shotipruk, A., Laosiripojana, N., 2010, “*Reactions of C5 and C6-sugars, cellulose, and lignocellulose under hot compressed water (HCW) in the presence of heterogeneous acid catalysts*”, *Fuel* 89, 2873–2880.
- Chen, B., Li, F., Huang, Z., Yuan, G., 2017, “*Carbon-coated Cu-Co bimetallic nanoparticles as selective and recyclable catalysts for production of biofuel 2,5-dimethylfuran*”, *Applied Catalysis B: Environmental* 200, 192–199.
- Chen, H., 2014, “*Chapter 2, Chemical Composition and Structure of Natural Lignocellulose*”, Chemical Industry Press, Beijing and Springer Science + Business Media, Dordrecht, ISBN:978-94-007-6897-0, 25-71.
- Chen, Z., Wan C., 2017, “*Biological valorization strategies for converting lignin into fuels and chemicals*”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 73, 610–621.

- Chheda, J.N., Huber, G.W., Dumesic, J.A., 2007, "*Liquid-Phase Catalytic Processing of Biomass-Derived Oxygenated Hydrocarbons to Fuels and Chemicals*", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 7164 – 7183.
- Chidambaram, M., Bell, A.T., 2010, "*A two-step approach for the catalytic conversion of glucose to 2,5-dimethylfuran in ionic liquids*", *Green Chem.*, 12, 1253–1262.
- Choi, S., Song, C.W., Shin, J.H., Lee S.Y., 2015, "*Biorefineries for the production of top building block chemicals and their derivatives*", *Metabolic Engineering* 28, 223–239.
- Coyle, W., 2010, "*Next-Generation Biofuels, Near-Term Challenges and Implications for Agriculture*", *Economic Research Service/USDA, Amber Waves, Volume 8, Issue 2.*
- Daniel, R., Wang, C., Xu, H., Tian, G., 2012, "*Effects of Combustion Phasing, Injection Timing, Relative Air-Fuel Ratio and Variable Valve Timing on SI Engine Performance and Emissions using 2,5-Dimethylfuran*", *SAE Int. J. Fuels Lubr.* 5(2), 855-866.
- Delidovich, I., Leonhard, K., Palkovits, R., 2014, "*Cellulose and hemicellulose valorisation: an integrated challenge of catalysis and reaction engineering*", *Energy Environ. Sci.*, 7, 2803–2830.
- Demirci, U.B., Miele, P., 2014, "*Cobalt-based catalysts for the hydrolysis of NaBH₄ and NH₃BH₃*", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 6872—6885.
- Deng, W., Zhang, Q., Wang, Y., 2014, "*Catalytic transformations of cellulose and cellulose-derived carbohydrates into organic acids*", *Catalysis Today* 234, 31–41.
- Dutta, S., De, S., Alam, Md.I., Abu-Omar, M.M., Saha, B., 2012, "*Direct conversion of cellulose and lignocellulosic biomass into chemicals and biofuel with metal chloride catalysts*", *Journal of Catalysis* 288, 8–15.
- Dutta, S., Pal, S., 2014, "*Promises in direct conversion of cellulose and lignocellulosic biomass to chemicals and fuels: Combined solventnanocatalysis approach for biorefinery*", *Biomass and Bioenergy* 62, 182-197.
- Gallezot, P., 2012, "*Conversion of biomass to selected chemical products*", *Chem. Soc. Rev.*, 41, 1538–1558.
- Gomez-Flores, R., Thiruvengadathan, T.N., Nicol, R., Gilroyed, B., Morrison, M., Reid, L.M., Margaritis, A., 2018, "*Bioethanol and biobutanol production from sugarcorn juice*", *Biomass and Bioenergy* 108, 455–463.
- Guo, P., Wang, C., 2015, "*Synthesis and lithium storage performance of Co₂SiO₄ nanoparticles*", *RSC Adv.*, 5, 70661–70667.
- Halliday, G.A., Young, R.J., Grushin, V.V., 2003, "*One-Pot, Two-Step, Practical Catalytic Synthesis of 2,5-Diformylfuran from Fructose*", *Organic Letters*, Vol. 5, No. 11, 2003-2005.

- Hou, Q., Zhen, M., Liu, L., Chen, Y., Huang, F., Zhang, S., Li, W., Ju, M., 2018, “*Tin phosphate as a heterogeneous catalyst for efficient dehydration of glucose into 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquid*”, *Applied Catalysis B: Environmental* 224, 183–193.
- Hu, L., Tang, X., Xu, J., Wu, Z., Lin, L., Liu, S., 2014, “*Selective Transformation of 5-Hydroxymethylfurfural into the Liquid Fuel 2,5-Dimethylfuran over Carbon-Supported Ruthenium*”, *American Chemical Society, Ind. Eng. Chem. Res.*, 53, 3056–3064.
- Hu, S., Zhang, Z., Song, J., Zhou, Y., Han, B., 2009, “*Efficient conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by a common Lewis acid SnCl₄ in an ionic liquid*”, *Green Chem.*, 11, 1746–1749.
- Huang, Y-B., Fu, Y., 2013, “*Hydrolysis of cellulose to glucose by solid acid catalysts*”, *Green Chem.*, 15, 1095-1111.
- Huang, D., Zhou, H., Lin, L., 2012, “*Biodiesel: an Alternative to Conventional Fuel*”, *Energy Procedia* 16, 1874-1885.
- Huang, Z., Zhou, W., Ouyang, C., Wu, J., Zhang, F., Huang, J., Gao, Y., Chu, J., 2015, “*High performance of Mn-Co-Ni-O spinel nanofilms sputtered from acetate precursors*”, *Scientific Report*, 5,10899.
- Huber, G.W., Iborra, S., Corna, A., 2006, “*Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering*”, *Chem. Rev.*, 106, 4044-4098.
- Iriondo, A., Mendiguren, A., Güemez, M.B., Requies, J., Cambra, J.F., 2017, “*2,5-DMF production through hydrogenation of real and synthetic 5-HMF over transition metal catalysts supported on carriers with different nature*”, *Catalysis Today* 279, 286–295.
- James, O.O., Maity, S., 2016, “*Temperature programme reduction (TPR) studies of cobalt phases in γ -alumina supported cobalt catalysts*”, *Journal of Petroleum Technology and Alternative Fuels*, Vol.7(1), 1-12.
- Jezak, S., Dzida, M., Zorebski, M., 2016, “*High pressure physicochemical properties of 2-methylfuran and 2,5-dimethylfuran – second generation biofuels*”, *Fuel* 184, 334–343.
- Kabir, G., Hameed, B.H., 2017, “*Recent progress on catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass to highgrade bio-oil and bio-chemicals*”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 70, 945–967.
- Kim, M.S., Simanjuntak, F.S.H., Lim, S., Jae, J., Ha, J-M., Lee, H., 2017, “*Synthesis of alumina carbon composite material for the catalytic conversion of furfural to furfuryl alcohol*”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 52, 59–65.
- Ko, J.K., Lee, S-M., 2018, “*Advances in cellulosic conversion to fuels: engineering yeasts for cellulosic bioethanol and biodiesel production*”, *Current Opinion in Biotechnology*, 50:72–80.

- Kohse-Höinghaus, K., Obwald, P., Cool, T.A., Kasper, T., Hansen, N., Qi, F., Westbrook, C.K., Westmoreland, P.R., 2010, “*Biofuel Combustion Chemistry: From Ethanol to Biodiesel*”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49, 3572 – 3597.
- Kong, X., Zhu, Y., Zheng, H., Zhu, Y., Fang, Z., 2017, “*Inclusion of Zn into Metallic Ni Enables Selective and Effective Synthesis of 2,5-Dimethylfuran from Bioderived 5-Hydroxymethylfurfural*”, *American Chemical Society, ACS Sustainable Chem. Eng.*, 5, 11280–11289.
- Kuster, B.F.M., 1990, “*5-Hydroxymethylfurfural (HMF). A Review Focussing on its Manufacture*”, *starchstarke* 42, Nr. 8., S. 314-321.
- Lewkowski, J., 2001, “*Synthesis, chemistry and applications of 5-hydroxymethylfurfural and its derivatives*”, *ARKIVOC* (i), 17-54, ISSN 1424-6176.
- Li, H., Zhang, S., Luo, H., 2004, “*A Ce-promoted Ni–B amorphous alloy catalyst (Ni–Ce–B) for liquid-phase furfural hydrogenation to furfural alcohol*”, *Materials Letters* 58, 2741–2746.
- Li, Y., Zhou, L.W., Wang, R.Z., 2017, “*Urban biomass and methods of estimating municipal biomass resources*”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 80, 1017–1030.
- Liu, L., Liu, H., Huang, W., He, Y., Zhang, W., Wang, C., Lin, H., 2017, “*Mechanism and kinetics of the electrocatalytic hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol*”, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 804, 248–253.
- Lucredio, A.F., Bellido, J.D.A., Zawadzki, A., Assaf, E. M., 2011, “*Co catalysts supported on SiO₂ and γ -Al₂O₃ applied to ethanol steam reforming: Effect of the solvent used in the catalyst preparation method*”, *Fuel* 90, 1424–1430.
- Mascal, M., Nikitin, E.B., 2008, “*Direct, High-Yield Conversion of Cellulose into Biofuel*”, *Angew. Chem.*, 120, 8042 –8044.
- Mosier, N., Wyman, C., Dale, B., Elander, R., Lee, Y.Y., Holtzapple, M., Ladisch, M., 2005, “*Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass*”, *Bioresource Technology* 96, 673–686.
- Nagpure, A.S., Lucas, N., Chilukuri, S.V., 2015, “*Efficient Preparation of Liquid Fuel 2,5-Dimethylfuran from Biomass-Derived 5-Hydroxymethylfurfural over Ru–NaY Catalyst*”, *American Chemical Society, ACS Sustainable Chem. Eng.*, 3, 2909–2916.
- Nakamura, Y., Morikawa, S., 1980, “*The Dehydration of D-Fructose to 5-Hydroxymethyl-2-furaldehyde*”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53, 3705-3706.
- Netskina, O.V., Komovo, O.V., Simagina, V.I., Odegova, G.V., Prosvirin, I.P., Bulavchenko, O.A., 2016, “*Aqueous-alkaline NaBH₄ solution: The influence of storage duration of solutions on reduction and activity of cobalt catalysts*”, *Renewable Energy* 99, 1073-1081.

- Park, J.H., Man, J., Jin, M., Keon, J-K., Kim, S-S., Park, S. H., Kim, S.C., Park, Y-K., 2012, “*Catalytic ozone oxidation of benzene at low temperature over MnOx/Al-SBA-16 catalyst*”, *Nanoscale Research Letters*, 7:14.
- Perego, C., Bosetti, A., 2011, “*Biomass to fuels: The role of zeolite and mesoporous materials*”, *Microporous and Mesoporous Materials* 144, 28–39.
- Perlack, R.D., Wright, L.L., Turhollow, A.F., Graham, R.L., Stokes J.B., Erbach C.D., 2005, “*Biomass as Feedstock for a Bioenergy and Bioproducts Industry: The Technical Feasibility of a Billion-Ton Annual Supply*”, DOE/GO-102005-2135.
- Putten, van R-J., Waal, van der J.C., Jong, de E., Rasrendra, C.B., Heeres, H. J., Vries, de J.G., 2013, “*Hydroxymethylfurfural, A Versatile Platform Chemical Made from Renewable Resources*”, *American Chemical Society*, 113, 1499–1597.
- Qian, Y., Zu, L., Wang, Y., Lu, X., 2015, “*Recent progress in the development of biofuel 2,5-dimethylfuran*”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 41, 633–646.
- Ranoux, A., Djanashvili, K., Arends, I.W.C.E., Hanefeld, U., 2013, “*5-Hydroxymethylfurfural Synthesis from Hexoses Is Autocatalytic*”, *ACS Catal.*, 3, 760–763.
- Raymond, L.R., Deming, C.P., Nichols, M.W., 2007, “*Hard Truths, Facing the Hard Truths About Energy*”, A report of the National Petroleum Council, Library of Congress Control Number:2007937013.
- Reyes, P., Figueroa, A., Pecchi, G., Fierro, J.L.G., 2000, “*Catalytic combustion of methane on Pd-Cu/SiO₂ catalysts*” *Catalysis Today* 62, 209–217.
- Rodrigues, A., Costa, da P., Methivier, C., Dzwigaj, S., 2011, “*Controlled preparation of CoPdSiBEA zeolite catalysts for selective catalytic reduction of NO with methane and their characterisation by XRD, DR UV-vis, TPR, XPS*”, *Catalysis Today* 176, 72–76.
- Roman-Leshkov, Y., Barrett, C.J., Liu, Z.Y., Dumesic, J.A., 2007, “*Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates*”, *Nature*, Vol 447, 982-986.
- Rosatella, A.A., Simeonov, S.P., Frade, R.F.M., Afonso, C.A.M., 2011, “*5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications*”, *Green Chem.*, 13, 754–793.
- Rothamer, D.A., Jennings, J.H., 2012, “*Study of the knocking propensity of 2,5-dimethylfuran gasoline and ethanol-gasoline blends*”, *Fuel* 98, 203–212.
- Saha, B., Abu-Omar, M.M., 2015, “*Current Technologies, Economics, and Perspectives for 2,5-Dimethylfuran Production from Biomass-Derived Intermediates*”, *ChemSusChem*, 8, 1133 – 1142.
- Sewell, G.S., Stean, E., O’Connor, C. T., 1996, “*Use of TPR/TPO for characterization of supported cobalt catalysts*”, *Catalysis Letters* 37, 255-260.

- Shi, J., Wang, Y., Yu, X., Du, W., Hou, Z., 2016, “*Production of 2,5-dimethylfuran from 5-hydroxymethylfurfural over reduced graphene oxides supported Pt catalyst under mild conditions*”, *Fuel* 163, 74–79.
- Somers, K.P., Simmie, J.M., Gillespie, F., Burke, U., Connolly, J., Metcalfe, W.K., Battin-Leclerc, F., Dirrenberger, P., Herbinet, O., Glaude, P-A., Curran, H.J., 2013, “*A high temperature and atmospheric pressure experimental and detailed chemical kinetic modelling study of 2-methyl furan oxidation*”, *Proc Combust Inst.*, 34(1): 225–232.
- Srivastava, S., Jadeja, G.C., Parikh, J., 2017, “*Influence of supports for selective production of 2,5-dimethylfuran via bimetallic copper-cobalt catalyzed 5-hydroxymethylfurfural hydrogenolysis*”, *Chinese Journal of Catalysis* 38, 699–709.
- Srivastava, S, Jadeja, G.C., Parikh, J., 2017a, “*Synergism studies on alumina-supported copper-nickel catalysts towards furfural and 5-hydroxymethylfurfural hydrogenation*”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 426, 244–256.
- Swana, J., Yang, Y., Behnam, M., Thompson, R., 2011, “*An analysis of net energy production and feedstock availability for biobutanol and bioethanol*”, *Bioresource Technology* 102, 2112–2117.
- Tan, B. J., Klabunde, K. J., Sherwood, P. M. A., 1991, “*XPS Studies of Solvated Metal Atom Dispersed Catalysts. Evidence for Layered Cobalt-Manganese Particles on Alumina and Silica*”, *American Chemical Society, J. Am. Chem. Soc.*, 113, 855-861.
- Tan, M., Zhao, L., Zhang, Y., 2011, “*Production of 5-hydroxymethyl furfural from cellulose in CrCl₂/Zeolite/BMIMCl system*”, *Biomass and Bioenergy* 35, 1367-1370.
- Tang, X., Wei, J., Ding, N., Sun, Y., Zeng, X., Hu, L., Liu, S., Lei, T., Lin, L., 2017, “*Chemoselective hydrogenation of biomass derived 5-hydroxymethylfurfural to diols: Key intermediates for sustainable chemicals, materials and fuels*”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 77, 287–296.
- Teong, S.P., Yi, G., Zhang, Y., 2014, “*Hydroxymethylfurfural production from bioresources: past, present and future*”, *Green Chem.*, 16, 2015–2026.
- Thananathanachon, T., Rauchfuss, T.B., 2010, “*Efficient Production of the Liquid Fuel 2,5-Dimethylfuran from Fructose Using Formic Acid as a Reagent*”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49, 6616–6618.
- Tian, G., Daniel, R., Xu, H., 2011, “*DMF-A New Biofuel Candidate, Biofuel Production-Recent Developments and Prospects*”, *Europe, ISBN 978-953-307-478-8, 487-521.*
- Tong, X., Ma, Y., Li, Y., 2010, “*Biomass into chemicals: Conversion of sugars to furan derivatives by catalytic processes*”, *Applied Catalysis A: General* 385, 1–13.
- Wang, S., Du, Y., Zhang, W., Cheng, X., Wang, J., 2014, “*Catalytic conversion of cellulose into 5-hydroxymethylfurfural over chromium trichloride in ionic liquid*”, *Korean J. Chem. Eng.*, 31(10), 1786-1791.

- Wang, Y., Ho, S-H., Yen, H-W., Nagarajan, D., Ren, N-Q., Li, S., Hu, Z., Lee, D-J., Kondo, A., Chang, J-S., 2017, “*Current advances on fermentative biobutanol production using third generation feedstock*”, *Biotechnology Advances* 35,1049–1059.
- Werpy, T., Petersen, G., 2004, “*Top Value Added Chemicals from Biomass Volume I—Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas*”, Produced for the U.S. Department of Energy (DOE) by the National Renewable Energy Laboratory a DOE national Laboratory, DOE/GO-102004-1992.
- Wheeldon, I., Christopher, P., Blanch, H., 2017, “*Integration of heterogeneous and biochemical catalysis for production of fuels and chemicals from biomass*”, *Current Opinion in Biotechnology*, 45:127–135.
- Xiao, S., Liu, B., Wang, Y., Fang, Z., Zhang, Z., 2014, “*Efficient conversion of cellulose into biofuel precursor 5-hydroxymethylfurfural in dimethyl sulfoxide–ionic liquid mixtures*”, *Bioresource Technology* 151, 361–366.
- Yabushita, M., Kobayashi, H., Fukuoka, A., 2014, “*Catalytic transformation of cellulose into platform chemicals*”, *Applied Catalysis B: Environmental* 145,1– 9.
- Yadav, G.D., Sharma, R.V., 2014, “*Biomass derived chemicals: Environmentally benign process for oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-diformylfuran by using nano-fibrous Ag-OMS-2-catalyst*”, *Applied Catalysis B: Environmental* 147, 293– 301.
- Yang, L., Liu, Y., Ruan, R., Wang, Y., Zeng, W., Liu, C., Zhang, J., 2010, “*Advances in Production of 5-Hydroxymethylfurfural from Starch*”, *Scientific Research*, 978-1-935068-37-2, 332-337.
- Yang, P., Cui, Q., Zu, Y., Liu, X., Lu, G., Wang, Y., 2015, “*Catalytic production of 2,5-dimethylfuran from 5-hydroxymethylfurfural over Ni/Co₃O₄ catalyst*”, *Catalysis Communications* 66, 55–59.
- Yang, Y., Hu, C., Abu-Omar, M.M., 2013, “*The effect of hydrochloric acid on the conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural in AlCl₃–H₂O/THF biphasic medium*”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 376, 98– 102.
- Yang, Y., Liu, Q., Li, D., Tan, J., Zhang, Q., Wang, C., Ma, L., 2017, “*Selective hydrodeoxygenation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-dimethylfuran on Ru–MoO_x/C catalysts*”, *RSC Adv.*, 7, 16311–16318.
- Yokoyama, S., Matsumura, Y., 2008, “*The Asian Biomass Handbook, A Guide for Biomass Production and Utilization*”, The Japan Institute of Energy, 1-524.
- Yong, G., Zhang, Y., Ying, J.Y., 2008, “*Efficient Catalytic System for the Selective Production of 5-Hydroxymethylfurfural from Glucose and Fructose*”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 9345 –9348.
- Zakrzewska, M.E., Bogel-Lukasik, E., Bogel-Lukasik, R., 2011, “*Ionic Liquid-Mediated Formation of 5-Hydroxymethylfurfurals A Promising Biomass-Derived Building Block*”, *Chem. Rev.*, 111, 397–417.

- Zhang, J., Lin, L., Liu, S., 2012, “Efficient Production of Furan Derivatives from a Sugar Mixture by Catalytic Process”, *Energy Fuels*, 26, 4560–4567.
- Zhang, M., Tong, X., Ma, R., Li, Y., 2016, “Catalytic transformation of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural over tin phosphate in a water-containing system”, *Catalysis Today* 264, 131–135.
- Zhao, H., Holladay, E.J., Brown, H., Zhang, Z.C., 2007, “Metal Chlorides in Ionic Liquid Solvents Convert Sugars to 5-Hydroxymethylfurfural”, *Science* 316, (5831), 1597–1600.
- Zheng, F., Zhu, D., Shi, X., Chen, Q., 2015, “Metal–organic framework-derived porous $Mn_{1.8}Fe_{1.2}O_4$ nanocubes with an interconnected channel structure as high-performance anodes for lithium ion batteries”, *J. Mater. Chem. A*, 3, 2815–2824.
- Zhong, S., Daniel, R., Xu, H., Zhang, J., Turner, D., Wyszynski, M.L., Richards, P., 2010, “Combustion and Emissions of 2,5-Dimethylfuran in a Direct-Injection Spark-Ignition Engine”, *Energy Fuels*, 24, 2891–2899.
- Zhou, L., Liang, R. Ma, Z., Wu, T., Wu, Y., 2013, “Conversion of cellulose to HMF in ionic liquid catalyzed by bifunctional ionic liquids”, *Bioresource Technology* 129, 450–455.
- Zhou, X., Zhang, Z., Li, B., Xu, Z., Deng, K., 2013a, “Microwave-assisted rapid conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural by $ScCl_3$ in ionic liquids”, *Carbohydrate Research* 375, 68–72.
- Zhu, Y., Kong, X., Zheng, H., Ding, G., Zhu, Y., Li, Y-W., 2015, “Efficient synthesis of 2,5-dihydroxymethylfuran and 2,5-dimethylfuran from 5-hydroxymethylfurfural using mineral-derived Cu catalysts as versatile catalysts”, *Catal. Sci. Technol.*, 5, 4208–4217.
- Zu, Y., Yang, P., Wang, J., Liu, X., Ren, J., Lu, G., Wang, Y., 2014, “Efficient production of the liquid fuel 2,5-dimethylfuran from 5-hydroxymethylfurfural over Ru/Co_3O_4 catalyst”, *Applied Catalysis B: Environmental* 146, 244–248.

EKLER



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Merve Esen Keçeci
Doğum Yeri	Bakırköy
Doğum Tarihi	02.08.1992
Uyruğu	<input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
Telefon	05438172913
E-Posta Adresi	merveeseniu@gmail.com
Web Adresi	-



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Kimya Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	2015

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği
Programı	Proses ve Reaktör Tasarımı
Mezuniyet Tarihi	30.11.2018

Makale ve Bildiriler	
Sezgin E., Esen M., Akmaz S., Koç S.N., Gürkaynak M.A., "The effect of ultrasound on the conversion of cellulose to 5hydroxymethylfurfural", The Energy & Material Research Conference EMR2017, Lisbon, PORTEKIZ, 2017, pp.23-23	
Esen M., Sezgin E., Akmaz S., Koç S.N., Gürkaynak M.A., "Conversion of 5hydroxymethylfurfural (HMF) to 2,5 Dimethylfuran (DMF) using Co based catalysts", The Energy & Material Research Conference EMR2017, Lisbon, PORTEKIZ,2017, pp.6-6	
Esen M., Sezgin E., Akmaz S., Koç S.N., Gürkaynak M.A., "An Efficient Heterogeneous Cr-Zeolite Catalyst For Glucose To 5-Hydroxymethylfurfural Conversion", NCC6-The 6th Catalysis Conference, BURSA, TÜRKİYE, 2016, pp.124-124	
Sezgin E., Esen M., Akmaz S., Koç S.N., Gürkaynak M.A., "The Conversion Of Cellulose To 5-Hydroxymethyl Furfural (HMF) With Zeolite Catalysts", NCC6-The 6th Catalysis Conference, BURSA, TÜRKİYE, 2016, pp.113-113	