T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FURFURAL'İN KATALİTİK HİDROJENASYONU

Serap ALGORABİ

DANIŞMAN
Doç. Dr. Solmaz AKMAZ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı Programı

İSTANBUL-2019

Bu çalışma 09.12.2019 Tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Proses ve Reaktör Tasarımı Programı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

TEZ JÜRİSİ

Doç. Dr. Solmaz AKMAZ
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Fakülte

Prof. Dr. Serkan Naci KOÇ
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Doç. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Kimya-Metalürji 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 abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

ÖNSÖZ

Lisans ve yüksek lisans öğrenimim boyunca, bilgi ve desteğini esirgemeyen, her sorunumla ilgilenip çözüm bulmaya çalışan ve fikirleriyle çalışmamı yönlendiren kıymetli 6 yıllık danışman hocam Doç.Dr. Solmaz AKMAZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Her türlü bilgi, deneyim ve desteğini esirgemeden, deney çalışmalarım boyunca yardımcı olan hocam Prof.Dr. Serkan Naci KOÇ'a çok teşekkür ederim.
TPR analizlerinde yardımını esirgemeyen değerli hocam Arş. Gör. Dr. Hasan ÖZDEMİR'e teşekkürlerimi sunarım.

Lisans dönemim ve yüksek lisans dönemi çalışmalarım boyunca her daim yanımda olan arkadaşım Fulya GÜLMEZ'e teşekkürü bir borç bilirim.

En değerli varlığım olan aileme maddi, manevi destekleri ve güzel bir hayata sahip olmam için harcadıkları sonsuz emek ve sonsuz sevgileri için çok teşekkür ederim. Bugünlere gelmemde emeği olan tüm aileme ve diğ.ma teşekkür ederim.

Kasım 2019 Serap ALGORABİ

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **iv**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **viii**
TABLO LİSTESİ ..... **xi**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xiii**
ÖZET ..... **xv**
SUMMARY ..... **xvii**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL KISIMLAR **3**
2.1. BİYOKÜTLE 3
2.1.1. Lignoselülozik Biyokütle 3
2.1.2. Lignoselülozik Biyokütlenin Değerli Kimyasallara Dönüşümü 5
2.2. FURFURAL 7
2.2.1. Furfural'ın Yapısı ve Sentezi 7
2.2.2. Furfural'ın Değerli Kimyasallara Dönüşümü 13
2.2.3. Furfuril Alkol 17
2.2.3.1. Furfuril Alkol Sentezi *18*
2.2.4. 2-Metilfuran 21
2.2.4.1. 2-MF Sentezi *22*
3. MALZEME VE YÖNTEM **27**
3.1. MALZEME 27
3.2. YÖNTEM 28
3.2.1. Furfural'dan Furfuril Alkol (FA) Eldesi için Kullanılan Katalizörlerin Hazırlanması 28
3.2.1.1. Cu/ZrO_2 Katalizörünün Sol-Gel Yöntemi ile Hazırlanılması *28*
3.2.2. Furfural'dan 2-Metilfuran (2-MF) Eldesi için Kullanılan Katalizörlerin Hazırlanması 28
3.2.2.1. Co/ZrO_2 Katalizörünün Sol-Gel Metodu Kullanılarak Hazırlanması *29*

3.2.2.2. Co-Cu/ZrO_2 Katalizörünün Hazırlanması *29*
3.2.2.3. Co-Cu/SiO_2 Katalizörünün Hazırlanması *29*
3.2.3. Katalizör Karakterizasyonu 30
3.2.3.1. BET Metodu *30*
3.2.3.2. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi *30*
3.2.3.3. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Analizi *30*
3.2.3.4. X-Işını Fotoelektron (XPS) Spektroskopisi *31*
3.2.3.5. Sıcaklık Programlamalı İndirgeme (TPR) Analizi *31*
3.2.4. Furfural'ın Hidrojenasyon Reaksiyonları 31
3.2.4.1. Reaksiyonlarda Kullanılan Reaktör Düzeneği ve Çalışma Sistemi *31*
3.2.4.2. Gaz Kromatografisi Kütle Spektroskopisi (GC-MS) Cihazı ile Hidrojenasyon Reaksiyonu Ürün Analizi *33*
4. BULGULAR 35
4.1. KATALİZÖRLERİN KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI 35
4.1.1. BET Yüzey Alanı Analizi 35
4.1.2. X-Işını Kırınım (XRD) Analizi 35
4.1.3. X-Işını Fotoelektron (XPS) Analiz Sonuçları 42
4.1.4. TPR Analiz Sonuçları 47
4.1.5. TEM Analiz Sonuçları 49
4.2. FURFURAL'IN FARKLI KATALİZÖRLER İLE HİDROJENASYON REAKSİYONLARI 50
4.3. CU/ZRO_2 KATALİZÖRÜ İLE FURFURAL'DAN FURFURİL ALKOL ELDESİ 51
4.3.1. H_2 Basıncının Reaksiyon Üzerine Etkisi 52
4.3.2. Katalizör Miktarının Reaksiyon Üzerine Etkisi 53
4.3.3. Reaksiyon Sıcaklığının Reaksiyon Üzerine Etkisi 54
4.3.4. Sürenin Reaksiyon Üzerine Etkisi 55
4.3.5. Katalizörün Tekrarlanabilirliği 56
4.4. CO-CU-ZRO_2 KATALİZÖRÜ İLE FURFURAL'DAN 2-MF ELDESİ 57
4.4.1. H_2 Basıncının Reaksiyon Üzerine Etkisi 58
4.4.2. Katalizör Miktarının Reaksiyon Üzerine Etkisi 59
4.4.3. Reaksiyon Sıcaklığının Reaksiyon Üzerine Etkisi 60
4.4.4. Sürenin Reaksiyon Üzerinde Etkisi 61
4.4.5. Katalizörün Tekrarlanabilirliği 62
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 64

KAYNAKLAR **71**
ÖZGEÇMİŞ **81**

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Lignoselülozik Biyokütlenin Yapıtaşları (Bajpai, 2016)..... 4

Şekil 2.2: Lignoselülozik Biyokütlenin Hidrolizi Sonucu Oluşan Kimyasallar (Palmqvist ve Hahn-Hägerdal, 2000)..... 6

Şekil 2.3: Hemiselülozdan Furfural Oluşumu (Yan ve diğ., 2014)..... 6

Şekil 2.4: Biyokütle Ön İşlem Metodları (Taherzadeh ve Karimi, 2007)..... 8

Şekil 2.5: Ksilozdan Furfural Eldesi (Machado ve diğ., 2016)..... 9

Şekil 2.6: Ksilanın Furfural'e Dönüşümü (Binder ve diğ., 2010)..... 13

Şekil 2.7: Furfural'ın Hidrojenasyon Reaksiyonları (Yan ve Chen, 2013)..... 14

Şekil 2.8: Furfural'dan Furfuril Alkol Eldesi (Yan ve diğ., 2014)..... 14

Şekil 2.9: 2-Metilfuran ve 2-Metiltetrahidrofuran Oluşumu (Yan ve diğ., 2014)..... 15

Şekil 2.10: Tetrahidrofurfuril Alkol Oluşumu (Yan ve diğ., 2014)..... 16

Şekil 2.11: Furfural'dan Furan Eldesi (Yan ve diğ., 2014)..... 16

Şekil 2.12: Tetrahidrofuran Oluşumu (Yan ve diğ., 2014)..... 17

Şekil 2.13: Furfuril Alkol Kimyasal Yapısı (Castellazzi, 2014-2015)..... 17

Şekil 2.14: Katalizörün Furfural Yapısına Elektronik Etkisi (Wei ve diğ., 2011)..... 20

Şekil 2.15: Furfural Molekülünün Pt ve Pd Üzerinde Adsorplanması (Bhogeswararao ve Srinivas, 2015)..... 21

Şekil 2.16: Furfural'ın Ru/C katalizörü ile Hidrojenasyon Reaksiyonu (Panagiotopoulou ve Vlachos, 2014)..... 24

Şekil 3.1: Hidrojenasyon Reaksiyonu için Kullanılan Reaktör Sistemi..... 32

Şekil 3.2: Ürünlerin Analiz Edildiği Gaz Kromatografisi Kütle Spektroskopisi (GC-MS) Cihazı..... 33

Şekil 4.1: ZrO_2 Katalizörünün XRD Deseni..... 36

Şekil 4.2: %4 Cu/ZrO_2 Katalizörünün XRD Deseni..... 37

Şekil 4.3: %8 Cu/ZrO_2 Katalizörünün XRD Deseni..... 37

Şekil 4.4: %12 Cu/ZrO_2 Katalizörünün XRD Deseni 38

Şekil 4.5: %16 Cu/ZrO_2 Katalizörünün XRD Deseni 38

Şekil 4.6: %12 Cu/ZrO_2 Katalizörünün Reaksiyon Öncesi ve Beşinci Kullanım Sonrası XRD Desenleri 39

Şekil 4.7: %3,9 $Co-Cu/ZrO_2$ Katalizörünün XRD Deseni 40

Şekil 4.8: %7,9 $Co-Cu/ZrO_2$ Katalizörünün XRD Deseni 40

Şekil 4.9: %11,8 $Co-Cu/ZrO_2$ Katalizörünün XRD Deseni 41

Şekil 4.10: %15,7 $Co-Cu/ZrO_2$ Katalizörünün XRD Deseni 41

Şekil 4.11: %11,8 $Co-Cu/ZrO_2$ Katalizörünün Reaksiyon Öncesi ve Beşinci Kullanım Sonrası XRD Desenleri 42

Şekil 4.12: %12 Cu/ZrO_2 Katalizörünün Cu XPS Sonucu 43

Şekil 4.13: %12 Cu/ZrO_2 Katalizörünün Beşinci Kullanım Sonrası Cu XPS Sonucu 43

Şekil 4.14: %11,8 $Co-Cu/ZrO_2$ Katalizörünün Co XPS Sonucu 44

Şekil 4.15: %11,8 $Co-Cu/ZrO_2$ Katalizörünün Beşinci Kullanım Sonrası Co XPS Sonucu 45

Şekil 4.16: %11,8 $Co-Cu/ZrO_2$ Katalizörünün Cu XPS Sonucu 46

Şekil 4.17: %11,8 $Co-Cu/ZrO_2$ Katalizörünün Beşinci Kullanım Sonrası Cu XPS Sonucu 46

Şekil 4.18: %8 $Cu-ZrO_2$ Katalizörüne Ait TPR Sonucu 47

Şekil 4.19: 11,8 $Co-ZrO_2$ Katalizörüne Ait TPR Sonucu 48

Şekil 4.20: 11,8 $Co-Cu-ZrO_2$ Katalizörüne Ait TPR Sonucu 48

Şekil 4.21: Cu/ZrO_2 Katalizörünün TEM Çekimi 49

Şekil 4.22: $Co-Cu/ZrO_2$ Katalizörünün TEM Çekimi 49

Şekil 4.23: Farklı Cu Oranlarının % Furfural Dönüşümü ve % Ürün Verimleri Üzerine Etkisi 51

Şekil 4.24: Basınç Değişiminin % Furfural Dönüşümü ve % Ürün Verimleri Üzerinde Etkisi 52

Şekil 4.25: Katalizör Miktarlarındaki Değişimin % Furfural Dönüşümü ve % Ürün Verimleri Üzerinde Etkisi 53

Şekil 4.26: Farklı Sıcaklıklarda % Furfural Dönüşümü ve % Ürün Verimlerinin Değişimi 54

Şekil 4.27: Farklı Reaksiyon Sürelerinde Furfural Dönüşümü ve ÜrünVerimlerinin Değişimi 55

Şekil 4.28: %12 Cu/ZrO_2 Katalizörünün Tekrarlanabilirlik Reaksiyonları ile % Furfural Dönüşümü ve % Ürün Verimlerinin Değişimi..... 56

Şekil 4.29: Farklı Co Miktarları ile Furfural Dönüşümü ve % Ürün Verimlerinin Değişimi 58

Şekil 4.30: Basıncın % Furfural Dönüşüm ve % Ürün Verimleri Üzerindeki Etkisi 59

Şekil 4.31: Farklı Miktardaki Katalizörlerin % Furfural Dönüşümü ve % Ürün Verimleri Üzerindeki Etkisi..... 60

Şekil 4.32: Reaksiyon Sıcaklığının Değişiminin % Furfural Dönüşümü ve % Ürün Verimleri Üzerindeki Etkisi..... 61

Şekil 4.33: Reaksiyon Süresinin Değişiminin % Furfural Dönüşümü ve % Ürün Verimlerine Etkisi 62

Şekil 4.34: %11,8 Co-Cu/ZrO_2 Katalizörünün Tekrarlanabilirlik Reaksiyonları ile % Furfural Dönüşümü ve % 2-MF Veriminin Değişimi..... 63

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Lignoselülozik Biyokütle Çeşitleri ve Kimyasal Bileşenleri (Işıkgor ve Becer, 2015)..... 4

Tablo 2.2: Furfural'ın Dünya Çapındaki Yıllık (2003-2008 yılları arasında) Üretimi (Mamman ve diğ., 2008). 7

Tablo 2.3: Furfural'ın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri (Yan ve diğ., 2014). 8

Tablo 2.4: Farklı Firmaların Furfural Üretim Prosesleri (Dumesic ve diğ., 2012). 10

Tablo 2.5: 2-MF ve 2-MTHF'ın Yakıt Bileşenleri ile Fiziksel Özelliklerin Karşılaştırılması (Yan ve diğ., 2014). 15

Tablo 2.6: Furfuril Alkol'ün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri 18

Tablo 2.7: 2-MF'ın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri (Castellazzi, 2014-2015). 22

Tablo 2.8: Çalışılan Yakıtların Özellikleri (Wang ve diğ., 2012). 23

Tablo 2.9: Farklı Katalizörler ile Furfural Dönüşümü ve 2-MF Verimi Sonuçları (Zhang ve diğ., 2017). 26

Tablo 3.1: Denemelerde kullanılan kimyasal malzemelerin listesi. 27

Tablo 4.1: Taze ve beşinci kullanım sonrası katalizörlerin BET yüzey alanları 35

Tablo 4.2: Farklı Katalizörler ile Gerçekleştirilen Hidrojenasyon Reaksiyonlarının Sonuçları 50

Tablo 4.3: Cu/ZrO_2 Katalizörünün Farklı Cu Oranlarında Gerçekleştirilen Reaksiyonların Sonuçları 51

Tablo 4.4: Farklı Basınçlar Altında Gerçekleştirilen Reaksiyonların Sonuçları 52

Tablo 4.5: Farklı Katalizör Miktarlarında Gerçekleştirilen Reaksiyonların Sonuçları 53

Tablo 4.6: Farklı Sıcaklıklarda Yapılan Reaksiyonların Sonuçları 54

Tablo 4.7: Farklı Reaksiyon Sürelerinin Dönüşüm ve Verim Üzerinde Etkisi 55

Tablo 4.8: %12 Cu/ZrO_2 Katalizörünün Tekrarlanabilirlik Sonuçları 56

Tablo 4.9: Katalizördeki Co Miktarının Değişiminin Reaksiyon Üzerinde Etkisi 57

Tablo 4.10: Farklı Basınçlarda Gerçekleştirilen Reaksiyonların Sonuçları 58

Tablo 4.11: %11,8 Co-Cu/ZrO_2 Katalizörünün Farklı Miktarları ile Yapılan Reaksiyonların Sonuçları 59

Tablo 4.12: Sıcaklığın Değişimi ile Reaksiyon Üzerinde Etkisi 60

Tablo 4.13: Sürenin Reaksiyon Üzerinde Etkisi 61

Tablo 4.14: %11,8 Co-Cu/ZrO_2 Katalizörünün Tekrarlanabilirlik Reaksiyonları 62

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
ºC	: Derece Santigrat
ml	: Mililitre
g	: Gram
mg	: Miligram
kg	: Kilogram
dk	: Dakika
Kj	: Kilojoule
atm	: Atmosfer
Mj	: Megajoule
MPa	: Mega Paskal
L	: Litre
rpm	**:** Devir/Dakika
kV	: Kilovolt
cm^3	: Santimetreküp
m^2	: Metrekare
eV	: Elektronvolt
mA	: Miliamper
psi	: Basınç Birimi
Á	: Angström

Kısaltmalar	Açıklama
2-MF	: 2-Metilfuran
FA	: Furfuril Alkol
HMF	: 5-Hidroksimetilfurfural
GVL	: γ-Valerolakton
THF	: Tetrahidrofuran
2-MTHF	: 2-Metiltetrahidrofuran

THFA : Tetrahidrofurfuril Alkol

İPA : İzopropil Alkol

DMSO : Dimetilsülfoksit

TEOS : Tetraetilortosilikat

ÖZET

FURFURAL'İN KATALİTİK HİDROJENASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Serap ALGORABİİ

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Solmaz AKMAZ

Son yıllarda fosil kökenli yakıtların tükenmekte olması ve artan enerji talebi, alternatif enerji arayışlarına neden olmuştur. Yenilenebilir bir kaynak olması bakımından biyokütlenin yararlanılabilir değerli maddelere dönüştürülebilmesi enerji ve kimya sektörü açısından oldukça önemlidir. Bu çalışmanın amacı biyokütle kaynaklı furfuralın hidrojenasyon reaksiyonlarıyla yakıt katkı maddesi olarak kullanılabilen değerli furan yapılarına dönüştürülmesidir. Furfural'ın katalitik hidrojenasyon reaksiyonlarıyla furfuril alkol (FA) ve 2-metilfuran (2-MF) gibi birçok kullanım alanı olan çok değerli furan yapıları sentezlenebilmektedir. Bu doğrultuda farklı katalizör çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Cu ve Co metalleri ile ZrO_2 destekli katalizörler sol-gel yöntemi ile hazırlanmıştır. Gerçekleştirilen reaksiyonlarda, sıcaklık, hidrojen basıncı, süre ve katalizör miktarı gibi

parametreler üzerinde değişiklikler yapılarak en iyi ürün verimlerinin elde edilmesi hedeflenmiştir. Cu/ZrO_2 katalizörü ile en yüksek % 79,8 FA verimi, $Co\text{-}Cu/ZrO_2$ katalizörü ile en yüksek % 94,1 2-MF verimi elde edilmiştir.

Reaksiyon ürünleri Gaz kromatografisi-Kütle spektrometresi (GC-MS) ile belirlenmiştir. Etkinliği yüksek olan katalizörlerin karakterizasyonları BET analizi, X-Ray Kırınımı (XRD), Geçirgenlik Elektron Mikroskobu (TEM), X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ve Sıcaklık Programlamalı İndirgeme (TPR) analizleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Günümüzde önemi büyük olan yenilenebilir kaynaklı değerli kimyasalların elde edilmesi ve seçimliliklerinin arttırılması üzerine yapılan çalışmalar hem bilimsel hem de ekonomik yönden önemlidir. Bu çalışma ile de bu alanda yapılan çalışmalara katkı sağlanılacağı düşünülmektedir.

Kasım 2019, 99 sayfa.

Anahtar kelimeler: Furfural, Furfuril alkol, 2-Metilfuran, katalizör, biyoyakıt,

SUMMARY

CATALYTIC HYDROGENATION OF FURFURAL

M.Sc. THESIS

Serap ALGORABİ

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Solmaz AKMAZ

Co-Supervisor : Academic Title Name SURNAME

In recent years, the depletion of fossil-based fuels and the increased demand for energy have led to the search for alternative energy sources. The ability to convert biomass to valuable materials in terms of being a renewable resource is very important in terms of energy and chemistry sector. The aim of this study is to convert biomass derived furfural into valuable furan structures which can be used as fuel additive by hydrogenation reactions. By the catalytic hydrogenation reactions of furfural, valuable structures with many uses such as Furfuryl Alcohol (FA) and 2-Methylfuran (2-MF) can be synthesized. In this respect, catalytic studies were performed.

Cu and Co metals on ZrO_2 supported catalysts were prepared by sol-gel method. In the

reactions carried out, it was aimed to obtain the best results by making changes on parameters such as temperature, hydrogen pressure, reaction time and amount of catalyst. The highest FA 79,8% yield with Cu/ZrO_2 catalyst, the highest 94,1% 2-MF yield with Co-Cu / ZrO_2 catalyst was obtained.

Reaction products were determined by Gas Chromotography-Mass Spectrometry (GC-MS). BET analysis, X-ray Diffraction (XRD) analysis, Transmission Electron Microscopy (TEM), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Temperature Programmed Reduction (TPR) techniques were used to characterization of highly effective catalysts.

Nowadays, studies on obtaining renewable valuable chemicals and increasing their selectivity are of great importance both scientifically and economically. It is thought that this study will contribute to the studies in this area.

November 2019, 99. pages.

Keywords: Furfural, Furfuryl alcohol, 2-Methylfuran, catalyst, biofuel

1. GİRİŞ

21.yüzyılda, nüfus artışı ve teknolojik gelişimle birlikte daha fazla enerji talebi ile karşı karşıya kalınmıştır. Kolaylıkla erişilebilen petrol kaynakları gün geçtikçe azalmakta ve fosil yakıtlardan kaynaklanan CO_2 emisyonları dünyanın iklimini olumsuz etkilemektedir. Bu nedenle, fosil olmayan ve çevreye zararı olmayan yeni enerji kaynakları araştırılmakta ve bu kaynakların geliştirilmesi yönünde çalışmalar yapılmaktadır. Biyoyakıtlar, taşıma sektöründe büyük önem kazanan yeni enerji kaynaklarındandır (Lange ve diğ., 2012). İnsanlık tarihi boyunca biyokütle, birincil endüstriyel ve tüketici hammaddelerinden olmuştur. Sadece son 150 yılda, enerji ve kimyasal kaynak olarak; kömür, doğal gaz ve petrol baskın rol oynamıştır. Günümüzde bu fosil kaynaklar, enerjinin yaklaşık %86'sını ve organik kimyasalların %95'ini sağlamaktadır (Binder ve Raines, 2009).

Biyoyakıtların alternatif enerji kaynağı olması yanında, bu enerji kaynağı yerel olarak üretildiğinde, yerel enerji arzını güvence altına alarak tarımsal ekonomiyi de desteklemektedir (Lange ve diğ., 2012). Farklı biyokütle türevli bileşiklerin katalitik dönüşümleri ile ilgili araştırmalar artmıştır. Özellikle lignoselüloz potansiyel olarak sürdürülebilir ve yenilenebilir bir organik karbon kaynağıdır (Hernandez ve diğ., 2014).

2000 yılında biyokütle enerjisi, fosil yakıtlar dışındaki kaynaklardan gelen enerjinin üçte birini oluşturmaktadır. Bu da yaklaşık olarak dünyadaki birincil enerji tüketiminin %7'sini teşkil etmektedir (Field ve diğ., 2007). Birleşik Çevre Gelişimi Konferansı (UNCED) tarafından yapılan bir analiz, biyokütlenin 2050 yılında dünyadaki birincil enerji tüketiminin yaklaşık yarısını potansiyel olarak karşılayacağını tahmin etmektedir (Demirbaş, 2001).

Son yıllarda furfural, biyoyakıt ve biyokimyasal üretimi için potansiyel bir platform kimyasal olarak göz önünde olmuştur. ABD Enerji Bakanlığı tarafından desteklenen bir çalışmada furfural, biyokütleden yapılabilecek ilk 30 platform kimyasallarından biri olarak seçilmiştir. 1921'den itibaren Quaker Oats şirketi tarafından yulaf kabuğu, mısır koçanı ve şeker kamışı küspesi gibi tarım ürünleri kullanılarak endüstriyel furfural üretilmiştir (Cai ve diğ., 2014, Yan ve diğ., 2014). Ancak talep azlığı ve yüksek bakım maliyetleri nedeniyle verim ve üretim yöntemlerinde 1980 yılından bu yana önemli bir iyileşme gözlemlenilmemiştir. Halen yılda yaklaşık 300-700 kton furfural üretilmektedir ve bu üretimin büyük çoğunluğu Çin tarafından

gerçekleştirilmektedir. furfural ve türevlerinin petrol bazlı ürünlerle rekabet edebilmesi için hem üretim yöntemlerinde hem de verim üzerinde önemli çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır (Cai ve diğ., 2014).

Furfural molekülünden yola çıkılarak, kimya endüstrisinde kullanılan önemli birçok kimyasal üretilebilmektedir. Bunların başında furfuralın hidrojenasyon reaksiyonu sonucu oluşan 2-metilfuran (2-MF) ve furfuril Alkol (FA) gelmektedir. 2-MF, yüksek oktan sayısı ve suda çözünmeme özelliğiyle, benzinle karışabilen bir çözücü ve biyoyakıt bileşeni olarak nitelendirilen kimyasal özelliklere sahip bir maddedir (Estrup, 2015). Ayrıca, kimyasal madde üretiminde çözücü ve ara madde olarak kullanılmaktadır (Castellazzi, 2014-2015, Zheng ve diğ., 2006). FA, furfural hidrojenasyon reaksiyonu sonucu üretilen en yaygın kimyasaldır. Yıllık üretilen furfuralın yaklaşık %62'si FA üretimi için kullanılmaktadır (Yan ve diğ., 2014). FA; çeşitli sentetik lifler,kauçuklar,reçineler ve çiftlik kimyasalları üretmek için yaygın olarak kullanılır (Chen ve diğ., 2002, Nagaraja ve diğ., 2007). Ayrıca furan reçinesi ve pigment için iyi bir çözücü olarak ve roket yakıtı olarak da kullanılır (Chen ve diğ., 2002).

Bu çalışma kapsamında, furfuralın hidrojenasyon reaksiyonları için soy metal içermeyen, tekrar kullanılabilir uygun katalizörler hazırlayarak furfuril alkol ve 2-metilfuranın, sentezlenmesi hedeflenmiştir. Sıvı fazda katalitik hidrojenasyon reaksiyonları basınç, sıcaklık, süre gibi farklı parametreler altında gerçekleştirilmiş ve Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopi (GC-MS) cihazında analiz edilmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1.BİYOKÜTLE

Biyokütle, dünyada en bol miktarda bulunan yenilenebilir enerji kaynağıdır (Yan ve Chen, 2013). Alternatif sıvı yakıtlar için yapılan araştırmalar, son yıllarda önemli ölçüde artmıştır. Avrupa'da Yenilenebilir Enerji Direktifi (RED) tarafından 2020 yılına kadar toplam enerjinin, %20'sinin ve ulaştırma enerjisinin %10'unun yenilenebilir enerji kaynakları ile oluşturulması hedeflenmiştir (O'Driscoll ve diğ., 2016, O'Driscoll ve diğ., 2017). Bu hedeflere etik, çevre dostu ve ekonomik açıdan sürdürülebilir bir şekilde ulaşmak ve ikinci nesil biyoyakıt üretimi için lignoselülozik biyokütle veya atık biyokütle kullanılması önerilmiştir (O'Driscoll ve diğ., 2017).

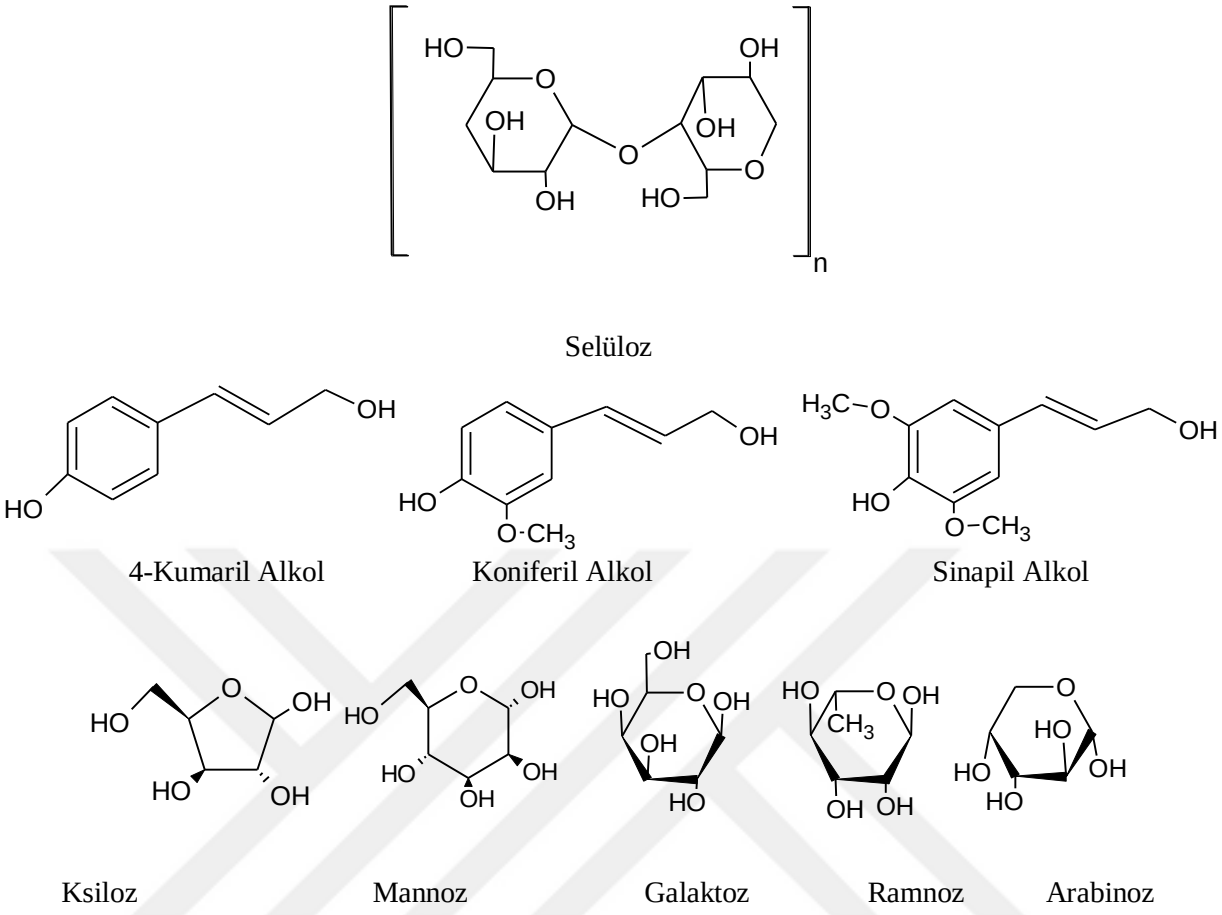
Her yıl dünya genelinde tonlarca yiyecek ve içecek atık olarak atılmaktadır. 2009 yılında İngiltere'de gıda firmaları tarafından yılda 3 milyon ton yiyecek ve içeceğin atık olarak atıldığı belirtilmiştir. Birçok atık maddeden biyogaz veya biyodizel gibi yenilenebilir enerji kaynakları elde edilebilmektedir (Elçiçek ve Tanyıldızı, 2015).

ABD Biyokütle Enerji Ofisi Dairesi, 2030 yılına kadar motor benzin talebinin %30'unu biyoyakıtla sağlama planı hazırlamıştır. Aynı şekilde Avrupa Birliği, kendisinin ulaştırma yakıtlarının %25'inin 2050 yılına kadar biyoyakıtlardan elde edilmesini hedeflemiştir (Himmel ve diğ., 2007).

2.1.1. Lignoselülozik Biyokütle

Ekinlerden üretilen biyoyakıtlar, yenilenebilir enerjilerdeki itici güç olmuştur. 21.yüzyılın başlarında, gıda ve akaryakıt tartışmalarına odaklanılmıştır. Küresel tartışmalardan yola çıkılarak, insan tüketimi için kullanılmayan hammaddelerden ikinci nesil biyoyakıt adı verilen sıvı biyoyakıt üretimini teşvik etmek için çalışmalar düzenlemiştir (Valdivia ve diğ., 2016).

Sıvı biyoyakıt üretimi için, dünya çapında en fazla yenilenebilir kaynak olarak, lignoselülozik biyokütle kullanılmıştır. Lignoselüloz biyokütlesinde, selüloz ve hemiselüloz kuru ağırlığın %60'ını ve %20-25'ini ise lignin oluşturur (Ge ve diğ., 2017). Lignoselülozik biyokütlenin temel bileşenleri Şekil 2.1'de gösterilmektedir (Bajpai, 2016).



Şekil 2.1: Lignoselülozik Biyokütlenin Yapıtaşları (Bajpai, 2016).

Lignoselülozik biyokütlenin ana bileşeni selülozdur. Biyosferdeki organik karbonun yaklaşık yarısı selüloz formunda bulunduğundan, selülozun yakıtlara ve değerli kimyasallara dönüştürülmesi büyük önem taşır. Lignoselülozik biyokütle çeşitleri ve kimyasal bileşenleri Tablo 2.1'de yer almaktadır (Işıkgor ve Becer, 2015).

Tablo 2.1: Lignoselülozik Biyokütle Çeşitleri ve Kimyasal Bileşenleri (Işıkgor ve Becer, 2015).

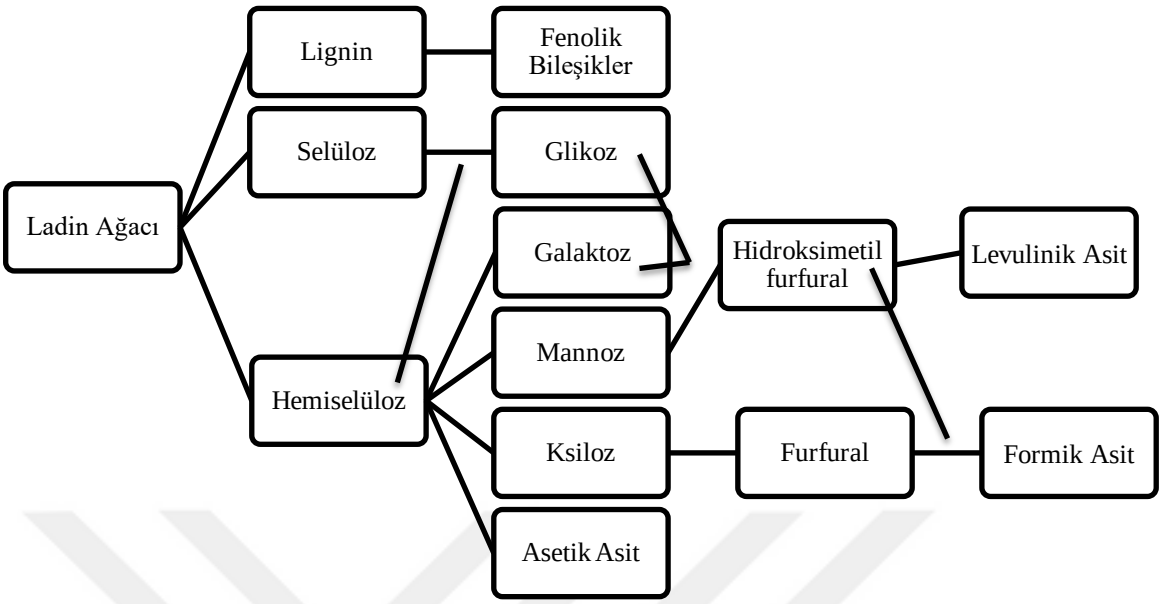
Biyokütle	Çeşitleri	Selüloz (%)	Hemiselüloz (%)	Lignin (%)
	Kavak	50,8-53,3	26,2-28,7	15,5-16,3
Sert Ağaç	Meşe	40,4	35,9	24,1
	Çam	42-50	24-27	20
Yumuşak Ağaç	Ladin	45,5	22,9	27,9
	Buğday Samanı	35-39	23-30	12-16
Tarımsal Atık	Pirinç Samanı	29,2-34,7	23-25,9	17-19
	Mısır Koçanı	33,7-41,2	31,9-36	6,1-15,9
	Mısır Sapları	35-39,6	16,8-35	7-18,4
Otlar	Otlar	25-40	25-50	10-30

2.1.2. Lignoselülozik Biyokütlenin Değerli Kimyasallara Dönüşümü

Avrupa Birliği, biyoyakıt üretiminde alternatif biyokütle kullanımı ve yüksek enerjili yakıtların eldesi için yeni çalışmaların yapılmasını teşvik etmiştir. Bunun üzerine biyoyakıt üretiminde kullanılan yenilenebilir nişasta ve trigliseritler yerine yaygın olarak bulunan biyokütle hammaddelerinin kullanılması için çalışmalar başlatılmıştır. Biyoyakıtlar için en iyi biyoyakıt kaynağı lignoselülozdur. Çünkü dünyada en bol ve yaygın olarak bulunan biyokütle kaynağıdır ve temin edilmesi kolaydır (Morales ve diğ., 2014).

Lignoselülozik malzemelerin işlenme teknolojisi henüz tam olarak kurulamamıştır. İlk ticari tesislerin işletmeye alma işlemleri tamamlanmış ve son birkaç yıl içinde çalışmaya başlamıştır. Bu yönde pek çok gelişme sağlanmış olmasına rağmen, ikinci nesil biyo-rafineri tesislerinin gelecek on yılda olgun ve rekabetçi bir teknoloji haline gelmesi için üstesinden gelinmesi gereken zorluklar olacaktır. Lignoselülozdan alkol eldesi için izlenmesi gereken prosedür temel olarak dört işleme ayrılır:1) lignoselülozun selüloz ve hemiselülozunun erişilebilir olduğu ön hazırlık, 2) biyokütlenin uygun enzimlerin ilave edilmesi ile şekere dönüştürüldüğü enzimatik hidroliz, 3) fermentasyon, burada alkol C_5 ve C_6 monomerlerinden üretilir. Son olarak 4) saflaştırılmış bir sıvı yakıt üretmek için damıtma işlemidir (Valdivia ve diğ., 2016).

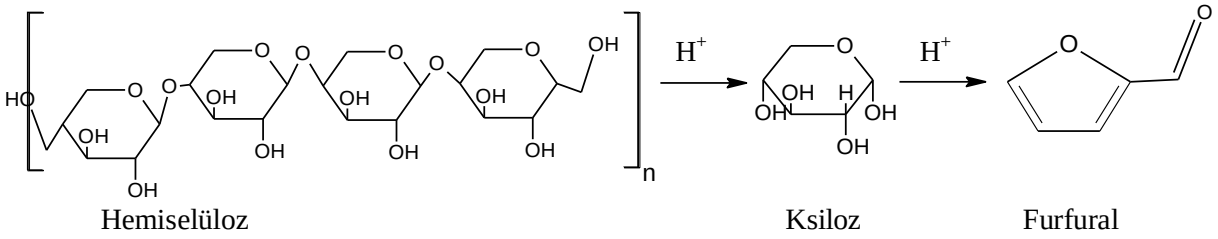
Lignoselülozdan alkol elde edilebildiği gibi Şekil 2.2'de de görüldüğü gibi furfural yapılarının sentezlenmesi de mümkündür (Palmqvist ve Hahn-Hägerdal, 2000).



Şekil 2.2: Lignoselülozik Biyokütlenin Hidrolizi Sonucu Oluşan Kimyasallar (Palmqvist ve Hahn-Hägerdal, 2000).

Hidrokarbon yakıtlardaki enerji yoğunluğunu ve karışabilirliği arttırmak için furanik biyoyakıtlara deoksijenasyon işlemi ve yüksek kaynama noktalı dizel bileşenleri sağlamak için zincir uzatma işlemi uygulanması gereklidir. Ayrıca; yükseltgeme, hidrojenleme, yeniden düzenleme, C-C bağlanma ve bunların isteğe bağlı kombinasyonlarını içeren reaksiyonlara da ihtiyaç duyulabilir (Lange ve diğ., 2012).

Furfural, son zamanlarda en umut verici platform kimyasallarından biri olarak tanımlanmıştır. Hemiselülozdan elde edilen 5 karbonlu şekerlerin dehidrasyon ürünüdür (Yan ve diğ., 2014).



Şekil 2.3: Hemiselülozdan Furfural Oluşumu (Yan ve diğ., 2014).

2.2.FURFURAL

Furfural, hidrokarbonun asit katalizli dehidrasyonu sonucu oluşan beş karbonlu yapıdır. Bir furan halkası ve aldehit grubundan oluşur (Yan ve diğ., 2014). Furfural, yakıt olarak kullanılabilir kimyasallar ve birçok alanda kullanılabilecek değerli maddelerin sentezi için önemli bir ara üründür. Fosil kaynaklı yakıtlara göre kolay elde edilmesi ve ekonomik açıdan uygun olması bakımından, günümüzde tercih edilen ve üzerinde birçok çalışma yapılan yenilenebilir kaynaklardandır (Bhogeswararao ve Srinivas, 2015). İlk olarak 1832 yılında J.W. Döbereiner tarafından izole edilmiştir (Peleteiro ve diğ., 2016). Endüstriyel üretimi ise 1921 yılında Quaker Oats Şirketi tarafından gerçekleştirilmiştir (Binder ve diğ., 2010). ABD Enerji Bakanlığı (DOE) tarafından en büyük 12 katma değer üründen biri olarak tanımlanan furfural, yılda yaklaşık 300.000 ton dünya pazarına sahip değerli bir üründür (Luo ve diğ., 2019).

Furfural'ın dünya çapındaki 2003-2008 yılları arasında yıllık üretim verileri Tablo 2.2'de listelenmiştir (Mamman ve diğ., 2008).

Tablo 2.2: Furfural'ın Dünya Çapındaki Yıllık (2003-2008 yılları arasında) Üretimi (Mamman ve diğ., 2008).

Ülke	Ana Hammadde	Üretim (ton/yıl)
Çin	Mısır Koçanı	200.000
Tayland	Mısır Koçanı	8.500
Dominik Cumhuriyeti	Küspe	32.000
Güney Afrika	Küspe	20.000
İspanya	Mısır Koçanı	6.000
Diğer Ülkeler	Mısır Koçanı/ Küspe	<15.000
Rusya(sadece dahili kullanım)	Mısır Koçanı	Bilinmiyor
Toplam		>280.000

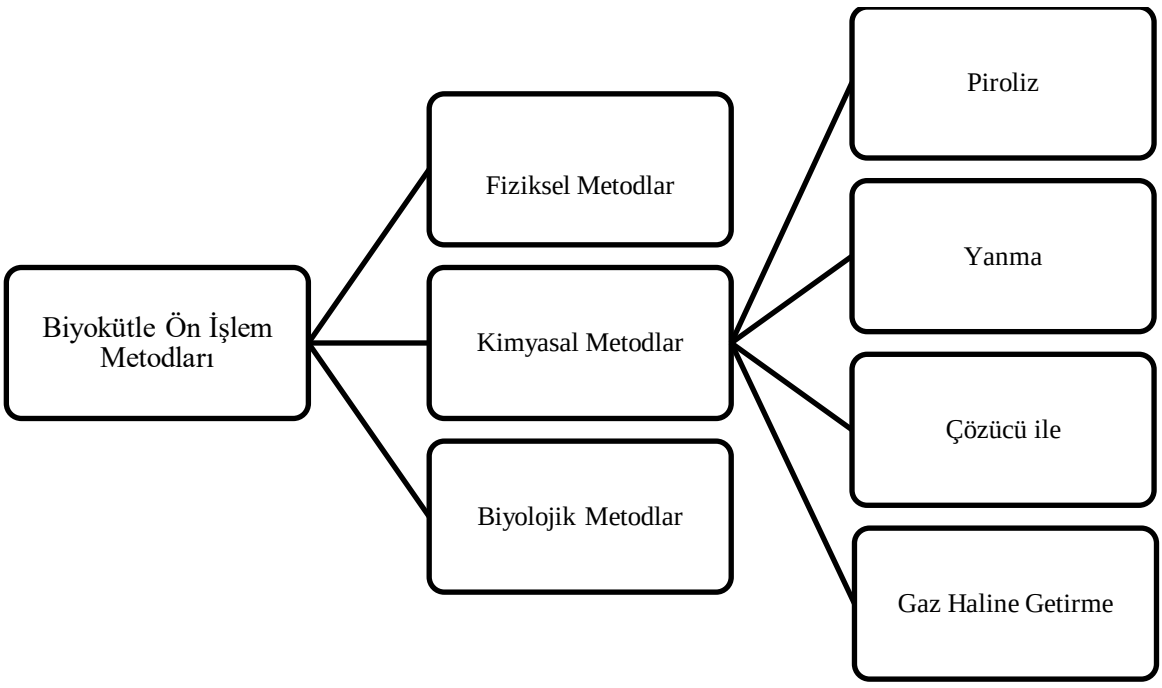
2.2.1. Furfural'ın Yapısı ve Sentezi

Furfural, 2-furaldehit veya furfuraldehit olarak da adlandırılır. Aromatik bir kokuya sahiptir. Karakteristik fiziksel özelliklere sahip olması, bu heteroaromatik aldehit yapıyı seçici kılmaktadır (Yan ve diğ., 2014). Tablo 2.3'te furfuralın fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir (Yan ve diğ., 2014).

Tablo 2.3: Furfural'ın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri (Yan ve diğ., 2014).

Kimyasal Adı	Furfural
Kimyasal Formülü	$C_5H_4O_2$
Molekül Ağırlığı	96,08 g/mol
Yoğunluğu (25 °C)	1,16 g/cm^3
Kaynama Noktası	161,7 °C
Donma Noktası	-36,5 °C
Alevlenme Noktası	61,7 °C
Çözünürlük	Etanol, asetonda çok iyi çözünür. Su, benzen, kloroform, eter ve 2-propanolde iyi çözünür. Etil eter ile karışabilir.

Furfural üretimi genellikle, hemiselülozdan elde edilmiş olan pentozanların monomerik pentozlara hidrolizi ve ardından asitle katalizlenmiş dehidrasyon reaksiyonlarının sonucunda oluşur (Yan ve diğ., 2014). Lignoselülozun karmaşık yapısını parçalamak ve bu yapıdan hemiselüloz eldesi ve hemiselülozun çözünmesi için yüksek sıcaklık, yüksek basınç ve uzun reaksiyon süresi gibi sert koşullar altında ön işlemler gerekebilir (Carvalheiro ve diğ., 2008). Bu ön işlemler Şekil 2.4'te gösterilmiştir (Taherzadeh ve Karimi, 2007).



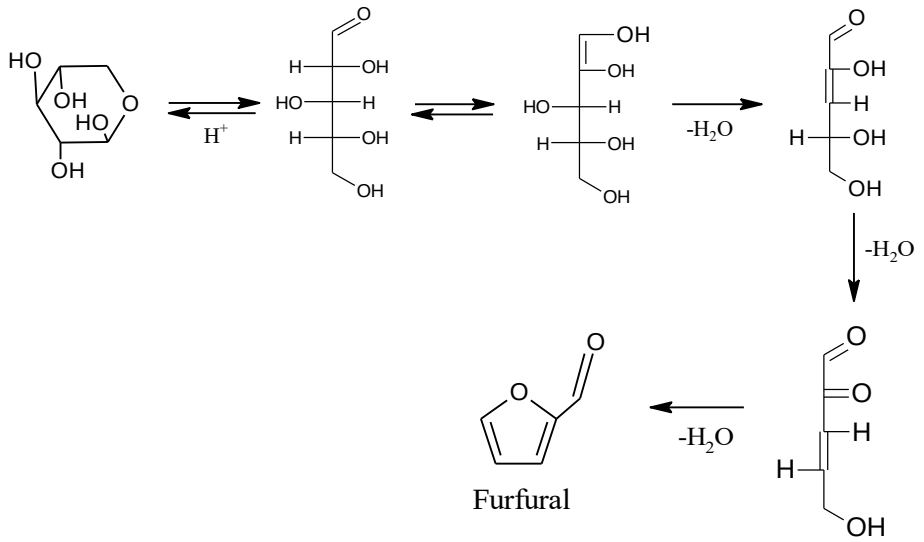
Şekil 2.4: Biyokütle Ön İşlem Metodları (Taherzadeh ve Karimi, 2007).

Ancak bu yöntemler karmaşık ve yüksek enerji harcamalarına sebep olmaktadır (Luo ve diğ., 2019).

Biyokütleden furfural eldesinde katalizörlerin eklenmesi, hemiselülozun seçici çözünmesi ve furfurala dönüşümünü kolaylaştırmaktadır. Katalizörlerin eklenmesi ayrıca aşağıdaki etkiler yoluyla furfural oluşumunu desteklemektedir:

1) Furfural oluşturmak üzere ksiloz ve/veya ksiloz oligomerlerinin kimyasal bağ açılmasının artması,
2) Farklı türlerin yeniden düzenlenerek furfurala dönüşmesi,
3) Seçiciliğin furfural yönünde arttırmasıdır. Bu nedenle, katalizörler hemiselülozun furfurala dönüşümünde önemli rol oynar (Karinen ve diğ., 2011).

Hemiselülozdan furfural eldesinde katalizör kadar çözücü de büyük önem taşır. Furfural oluşum reaksiyonlarında kullanılan bazı çözücüler; su, GVL (γ-Valerolakton), 2-MTHF (2-Metiltetrahidrofuran) ve DMSO (Dimetil sülfoksit)'tir (Lange ve diğ., 2012). Bu çözücüler arasında GVL, biyokütleden türetilmiş bir doğa dostu çözücü olarak kabul edilmekte ve hemiselüloz dönüşümünde suya kıyasla etkili bir çözücü olarak tanımlanır (Mellmer ve diğ., 2014). Şekil 2.5'te ksilozdan furfural oluşum kademeleri görülmektedir.



Şekil 2.5: Ksilozdan Furfural Eldesi (Machado ve diğ., 2016).

Bazı firmaların, farklı asit katalizör ve sıcaklık altında furfural üretim prosesleri Tablo 2.4'te verilmiştir (Dumesic ve diğ., 2012).

Tablo 2.4: Farklı Firmaların Furfural Üretim Prosesleri (Dumesic ve diğ., 2012).

Proses	Reaksiyon Tipi	Reaksiyon Koşulları
Quaker Oats	Kesikli Reaktör	Seyreltik sülfürik asit, 153 ^{o}C
Quaker Oats	Sürekli Reaktör	Seyreltik sülfürik asit, 184 ^{o}C
Chinese	Kesikli Reaktör	Seyreltik sülfürik asit, 160 ^{o}C
Agrifurane	Kademeli Reaktörler	%1 Sülfürik asit, 160-177 ^{o}C
Rosenlew	Sürekli Reaktör	Asetik asit ve formik asit varlığında katalitik hidroliz
Escher Wyss	Sürekli Reaktör	Sülfürik, asetik ve formik asit varlığında katalitik hidroliz
Natta	Kesikli Reaktör	Normal basınç (15 ^{o}C) altında hidroklorik asit (HCl)
Wastpro-Huaxia Tech.	Sürekli Reaktör	Sülfürik asit
Supra yield	Sürekli Reaktör	Sülfürik asit, 240 ^{o}C

Ksiloz'un furfurala dönüşüm reaksiyonunda, sıcaklık ve reaksiyon süresi büyük önem taşır. Örneğin; 160 ^{o}C'de 4 saat reaksiyon sonucu ksiloz dönüşümü %26 iken furfural seçimliliği %8'dir (Karinen ve diğ., 2011). Bir başka örnekte ise; 140 ^{o}C'de 24 saat reaksiyon sonucunda ksiloz dönüşümü %84 iken furfural seçimliliği %27'dir (Dias ve diğ., 2005-a). Bunun yanı sıra kullanılan çözücü türü ve çözücü miktarı da önemlidir. Çözücü olarak toluen-su karışımı, katalizör olarak sülfürik asit ve destekçi olarak NaCl kullanıldığında; hacimce toluen:su oranı 100:77 iken furfural verimi %14, bu oran 100:10 olduğunda verim %21, 150:10 oranında %33 ve son olarak 175:10 oranında verim %43'tür (Rong ve diğ., 2012). Burada görüldüğü gibi toluen hacmi arttıkça furfural veriminde bir artış gözlemlenilmiştir. Aynı reaksiyon destekçi olarak NaCl yerine $FeCl_3$ kullanıldığında, 150:10 oranında elde edilen %33'lük verim %46'ya yükselmektedir (Rong ve diğ., 2012). İlk ticari furfural üretimi yapan Quaker Oats Şirketi'nin, kesikli reaktör sistemi kullanılarak sülfürik asit varlığında elde edilen furfural verimi %40-50 (Estrup, 2015, Morales ve diğ., 2014) iken sürekli reaktör sisteminde verim %55'lere kadar yükselmiştir. Bir diğer furfural üretimi yapan firma Supra Yield ise Tablo 2.4'te verilen koşullar altında furfural verimini %50-70 olarak elde etmiştir (Cai ve diğ., 2014). Quaker Oats Şirketi ve diğer furfural üreten şirketler, kesikli ve sürekli reaktör sistemlerinde tek fazlı mineral asitleri kullanmışlardır. Bu da furfural ve mineral asidinin geri kazanılmasını zorlaştırmakta ve furfural verimini sınırlayan yan ürünler meydana getirmektedir. Bu nedenle furfural verimini arttırmak ve reaksiyon koşullarını optimize etmek

için üretim proseslerinde birçok çalışmalar yapılmıştır. Bunların başında katı asit katalizör kullanımı ve bifazik ortamda gerçekleştirilen reaksiyonlar gelmektedir (Morales ve diğ., 2014).

1920 yılındandan bu yana furfural, endüstriyel tesislerdeki tarımsal organik atıklardan üretilmiştir. Furfural'ın seçiciliğini arttırmak için mineral asitler kullanılmıştır. Başlıca, sülfürik asit (Sangarunlet ve diğ., 2007), hidroklorik asit, trifloroasetik asit, nitrik asit ve fosforik asit gibi kimyasallar katalizör görevi görmüştür (Kim ve diğ., 2011). Her ne kadar mineral asitleri furfural verimini arttırmak için uygun görülseler de, bu homojen katalizörleri endüstriyel işlemlerde yüksek toksisite ve aşındırıcılıklarından dolayı kullanmak zordur. Bunu önlemek adına mineral asitleri nötralize etmek için su kullanılmalıdır, bu da büyük miktarda atık su oluşmasına sebep olur (Lima ve diğ., 2010). Bu mineral asitlerin dezavantajlarını önlemek için 1-alkil-3-metilimidazolium iyonik sıvıları (Lima ve diğ., 2009) ve keggin tipi heteropoliasitler (Dias ve diğ., 2005-b) gibi çeşitli homojen ve heterojen katalizörler önerilmiştir.

Homojen katalizörler ile heterojen katalizörler karşılaştırıldığında, heterojen katalizörlerin kolay ayrılma ve güvenlik açısından sağladıkları avantajlar nedeniyle kullanılması daha uygun görülmüştür. Çözünemeyen heteropoliasitler (Dias ve diğ., 2006-a), mesoporoz silika destekli 12-tungstofosforik asit (Dias ve diğ., 2006-b), sülfatlanmış zirkonya (Dias ve diğ., 2007), sülfonik asit ile fonksiyonelleştirilmiş MCM-41 (Dias ve diğ., 2005-a), niyobyum silikatlar (Dias ve diğ., 2006-c), katmanlı metal oksitler (titanyum, niyobatlar ve titanyum-niyobatlar) (Dias ve diğ., 2006-d), zeolit (Kim ve diğ., 2011) ve silikoalüminofosfat (Lima ve diğ., 2010) gibi çeşitli katı asit katalizörlerinin kullanımı incelenmiştir.

Lima ve diğ. tarafından 2009 yılında 1-etil-3-metilimidazolium hidrojen sülfat ([EMIM][HSO_4]) katalizörü üzerinde çalışmalar yapılmış ve bu çalışmalar sonucunda en yüksek %96 ksiloz dönüşümü ve %87,5 furfural seçimliliği 100 ^oC'de, 6 saat sonunda ve toluen çözücüsü kullanılarak elde edilmiştir (Lima ve diğ., 2009).

Dias ve diğ. 2005 yılında heteropoliasitler üzerinde çalışmalara başlamıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda 140 ^oC'de, 24 saat reaksiyon süresinde, toluen/su karışımında %77 ksiloz dönüşümü ve %68 furfural seçimliliği elde edilmiştir (Dias ve diğ., 2005-b). Dias ve diğ., bu çalışmalarını farklı katalizör ve koşullarda denemeye devam etmişlerdir. Aynı yıl bir

başka katı asit katalizör olan MCM-41-SO_3H üzerinde çalışmalara başlamışlar ve bu katalizör ile 140 ^oC'de, 24 saat reaksiyon süresinde, toluen/su karışımında %72 ksiloz dönüşümü ve %96 furfural seçimliliği elde etmişlerdir (Dias ve diğ., 2005-a). 2006 yılında ise Dias ve diğ., niyobyum silikat ve katmanlı metal oksitler üzerinde çalışmalarını sürdürmüşlerdir. Bu çalışmalar sonucunda ulaşılan dönüşüm %80 iken, %56'dan yüksek seçimlilik elde edilememiştir (Dias ve diğ., 2006-d).

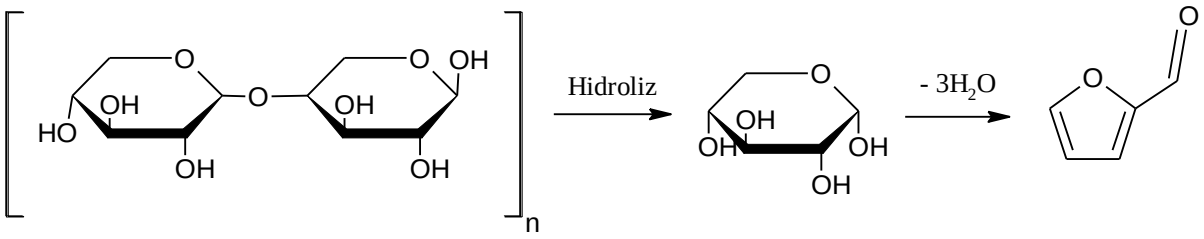
2007 yılında ise Dias ve diğ., farklı bir katalizör üzerinden çalışmalara devam etmişlerdir. Sülfatlanmış zirkonya katalizörünü kullanarak ksiloz dönüşümü ve furfural seçimliliği üzerindeki değişimi gözlemlemişler,160 ^oC'de, toluen/su karışımında ve 4 saatlik reaksiyon sonucunda %86 ksiloz dönüşümü ile %43 furfural seçimliliği elde etmişlerdir (Dias ve diğ., 2007).

2010 yılında Lima ve diğ. silikoalüminofosfat katalizörünü kullanarak 170 ^oC'de 16-24 saat reaksiyon sonucu %100 ksiloz dönüşümünde %58-65 furfural seçimliliği elde etmişlerdir (Lima ve diğ., 2010).

2016 yılında Zhang ve diğ. biyokütle kaynaklı bir çözücü olan GVL ile ksilozdan furfural elde etmek için denemeler yapmışlardır. Çözücü olarak GVL kullanmalarının avantajlarını, oluşan furfural kaybı olmadan reaksiyon hızını arttırması, biyokütle kaynaklı olduğu için toksik olmaması ve en önemlisi reaksiyon sonunda oluşan furfuraldan kolaylıkla destilasyon ile ayrılabilir olması şeklinde açıklamışlardır. Bu çalışmada, yukarıda adı geçen heterojen katalizörlerden farklı olarak karbon bazlı katı asit katalizör kullanılmıştır. Karbon, yüksek katalitik ve yüzey aktivitesine sahip olması ve dehidrasyon reaksiyonunun gerektirdiği yüksek sıcaklıklar altındaki termal stabilitesi nedeniyle tercih edilen bir katalizör desteğidir. Sülfonatlı karbon kaplı alümina katalizörü hazırlanarak yapılan deney sonucunda; 170 ^oC'de ve 30 dakikada, GVL çözücüsü kullanılarak %100 ksiloz dönüşümü ve %78,5 furfural seçimliliği elde edilmiştir (Zhang ve diğ., 2016).

Yapılan son çalışmalarda grafen oksit üzerinde denemeler yapılmıştır. 2019 yılında Upare ve diğ. sülfonatlı grafen oksit katalizörü hazırlayarak geçmiş yıllarda elde edilen furfural verimini arttırmayı hedeflemişlerdir (Upare ve diğ., 2019). Grafen oksit (GO); hidroksil, karboksil ve epoksi grupları gibi yüksek yoğunluklu hidrofilik fonksiyonel gruplar içeren grafen tabakalarına sahiptir (Novoselov ve diğ., 2004). Bu hidrofilik fonksiyonel gruplar,

sülfonik asit gruplarını dahil etmek için aşılama bölgeleri sağlar. Şekil 2.6'da ksilanın furfurala dönüşümü gösterilmektedir (Binder ve diğ., 2010).



Ksilan Ksiloz

Furfural

Şekil 2.6: Ksilanın Furfural'e Dönüşümü (Binder ve diğ., 2010).

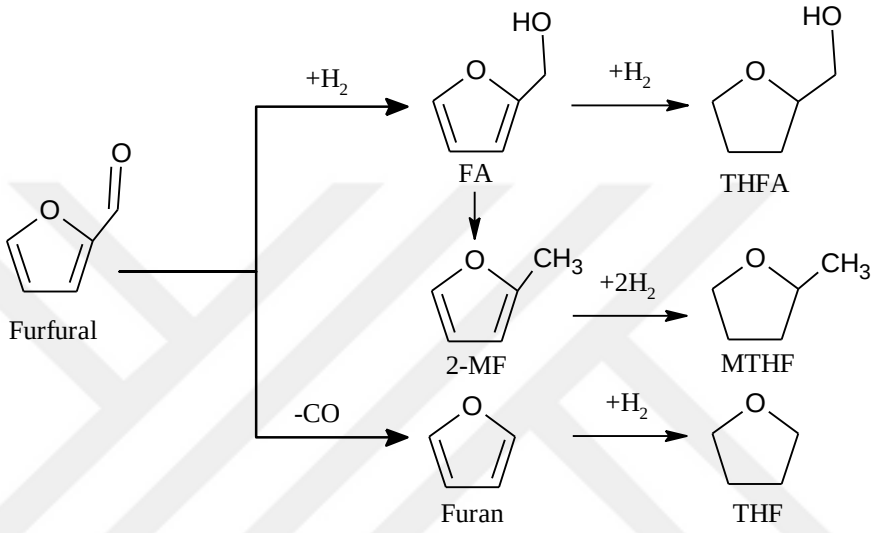
Upare, bu çalışmasında ksilandan doğrudan furfural eldesi için denemeler yapmıştır. 190 ^{o}C'de ve 1,5 saat reaksiyon sonucunda %100 ksilan dönüşümü ile %86 furfural seçimliliği elde etmiştir (Upare ve diğ., 2019).

2.2.2. Furfural'ın Değerli Kimyasallara Dönüşümü

Furfural, biyokütleden üretilebilecek en yüksek katma değerli kimyasallardan biridir. 1980'lere kadar furfural veriminde önemli bir gelişme kaydedilememiştir. Şu sıralar dünya pazarında en çok furfural üretimi Çin'de gerçekleştirilmektedir (Eseyin ve Steele, 2015). Biyoyakıt üretimi için yapılan araştırmaların çoğunda furfural, önemli bir ara ürün olarak tanımlanır (Sitthisa ve diğ., 2011). Çünkü furfural, yakıtlar ve kimyasal maddeler için yapı taşı olarak ümit verici platform kimyasallardan biridir (Hernandez ve diğ., 2014). Ayrıca biyokütlenin hızlı pirolizinden meydana gelen biyo-yağda yaygın olarak bulunan önemli bir oksijenli bileşiktir (Panagiotopoulou ve Vlachos, 2014).

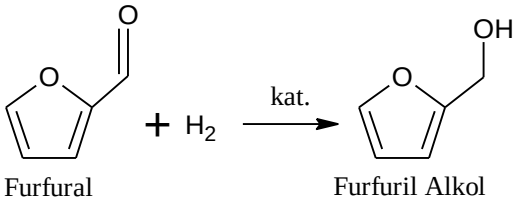
Daha önce de belirtildiği gibi furfural, çok yönlü bir kimyasaldır. Gübrelerin, plastiklerin ve boyaların üretimi için geçerli bir biyo-temelli alternatif olup, en önemlisi de yakıtların ve kimyasalların sürdürülebilir üretimi için umut verici bileşiklerden biri olduğu kabul edilmiştir (Castellazzi, 2014-2015). Furfural'ın hidrojenasyon reaksiyonlarıyla birçok değerli kimyasal elde edilir (Şekil 2.7). Bunlardan biri furfuril alkol (FA)'dür. FA; asit, baz ve çeşitli çözücülere karşı dirençli koyu termostatik reçinelerin üretiminde kullanılır. Ayrıca, sıvı reçineleri ve seramikleri güçlendirmek için kullanılır. Aynı zamanda bir çözücü olarak da yaygın olarak kullanılır (Kijenski ve diğ., 2002, Zheng ve diğ., 2006). Bir diğer önemli bileşik

ise; 2-metilfuran (2-MF)'dır. 2-MF, özellikle tıbbi malzemelerin ve parfüm üretiminde kullanılan ara maddelerin sentezinde kullanılır (Zheng ve diğ., 2004). Bir başka önemli kimyasal ise tetrahidrofuran (THF), spandeks elyafları ve poliüretan elastomerleri için hammadde olarak ve bir çözücü olarak kullanılır (Zheng ve diğ., 2006). Ayrıca, 2-metiltetrahidrofuran (2-MTHF), tetrahidrofurfuril alkol (THFA) ve furan gibi değerli kimyasalların sentezi için furfural önemli bir kimyasaldır.



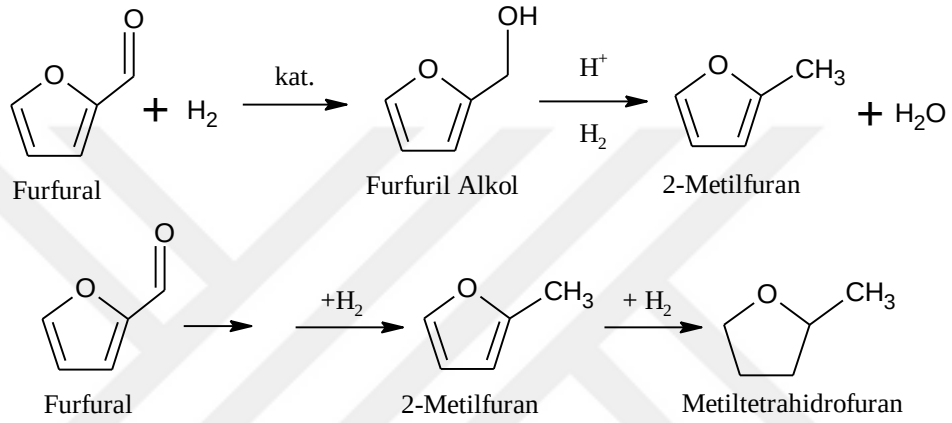
Şekil 2.7: Furfural'ın Hidrojenasyon Reaksiyonları (Yan ve Chen, 2013).

Furfuril alkol, furfuralın hidrojenasyon ürünlerinden en yaygın olanıdır (Şekil 2.8). Yaklaşık olarak her yıl furfuralın %62'si furfuril alkol olarak dönüşmektedir. Çeşitli sentetik elyafların, lastiklerin, reçinelerin ve çiftlik kimyasalların üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır (Bauer ve diğ., 2001). Ayrıca furan reçinesi, pigment ve vernik için iyi bir çözücüdür ve en önemlisi roket yakıtı olarak da kullanılmaktadır (Chen ve diğ., 2002).



Şekil 2.8: Furfural'dan Furfuril Alkol Eldesi (Yan ve diğ., 2014).

Şekil 2.9'da da görüldüğü gibi 2-metilfuran ve 2-metiltetrahidrofuran, furfuralın hidrojenasyon reaksiyonları ile elde edilmektedirler. Her iki bileşik de renksiz ve yüksek çözücü gücüne sahiptir. Son zamanlarda, benzinle karıştırılabilir olmaları nedeniyle ümit vaat eden biyoyakıt bileşenleri olarak önerilmektedir. Ayrıca bazı fiziksel özellikleri biyoyakıt etanol ve GVL ile karşılaştırılmaktadır. Ayrıca 2-MF, antimalaral ilaçların (klorokin), metilfurfural, azot ve kükürt heterosiklerinin üretimi için çözücü olarak kullanılır (Xiu ve Shahbazi, 2012).



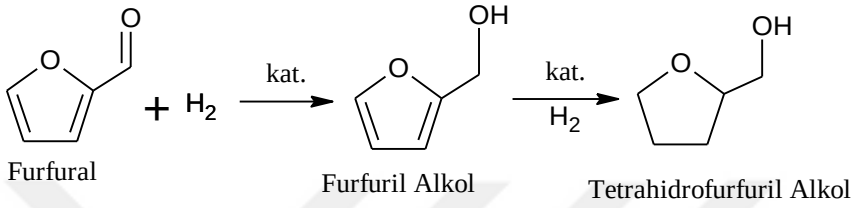
Şekil 2.9: 2-Metilfuran ve 2-Metiltetrahidrofuran Oluşumu (Yan ve diğ., 2014).

Tablo 2.5'te 2-metilfuran ve 2-metiltetrahidrofuran'in yakıt bileşenleri ile bazı fiziksel özelliklerin karşılaştırılması yer almaktadır (Yan ve diğ., 2014).

Tablo 2.5: 2-MF ve 2-MTHF'ın Yakıt Bileşenleri ile Fiziksel Özelliklerin Karşılaştırılması (Yan ve diğ., 2014).

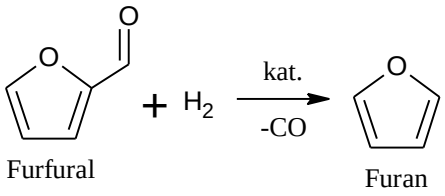
Fiziksel Koşul	Etanol	2-MF	GVL	MTHF
Molekül Ağırlığı (g/mol)	46,07	82,10	100,12	86,13
Karbon (% kütle)	52,2	73,15	60	69,72
Hidrojen (% kütle)	13,1	7,37	8	11,70
Oksijen (% kütle)	34,7	19,49	32	18,58
Kaynama Nok. (°C)	78	64	207	80,3
Erime Nok. (°C)	-114	-89	-31	-136
AlevlenmeNok.(°C)	13	-22	96	-12
Yoğunluk (g/ml)	0,789	0,91	1,046	0,854
Suda Çözünürlük (mg/ml)	karıştırılabilir	3	>=1	150
Buharlaşma Entalpisi (kj/kg)	912	357	442,36	364,43

Tetrahidrofurfuril Alkol, şeffaf, yüksek kaynama noktalı ve suyla tamamen karışabilen sıvı bir bileşiktir. Tarımsal uygulamalarda, baskı mürekkeplerinde, endüstriyel ve elektronik temizleyicilerde kullanılan yeşil bir çözücü olarak kabul edilir. THFA, doğrudan furfural veya furfuril alkolden üretilebilir. Ancak genellikle üretimi iki kademeli olup, furfuralın katalitik hidrojenasyonu ile oluşan ara ürün furfuril alkol üzerinden gerçekleşmektedir (Şekil 2.10) (Yan ve diğ., 2014).



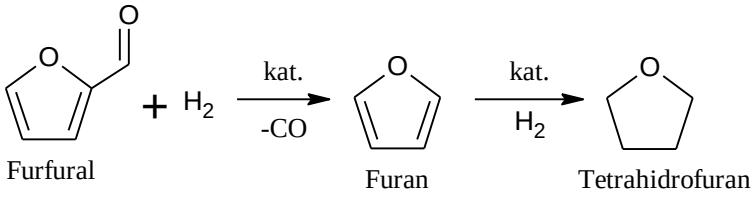
Şekil 2.10: Tetrahidrofurfuril Alkol Oluşumu (Yan ve diğ., 2014).

Şekil 2.11'de de görüldüğü gibi, furfuralın yüksek sıcaklıkta katalitik dekarbonilasyonu sonucu furan bileşikleri elde edilir. Furan en çok tetrahidrofuran gibi önemli bir çözücü olarak kullanılmaktadır (Yan ve diğ., 2014).



Şekil 2.11: Furfural'den Furan Eldesi (Yan ve diğ., 2014).

Tetrahidrofuran (THF), furfuraldan elde edilen furanın hidrojenasyonu ile iki kademede sentezlenir (Şekil 2.12). THF, çok sayıda kromatografik tekniklerde, karmaşık katalizörler ve Grignard reaktifleri içeren özel sentezler için bir çözücü olarak kullanılır. THF, ayrıca anyonik polimerizasyon için tercih edilen bir öncüdür. Örneğin, üretan elastomerleri ve elyafları üretmek için kullanılan politetrametilen eter glikol bileşiğini oluşturmak için kuvvetli asidik ortamda THF polimerize edilir. Ayrıca yapıştırıcı, PVC çimentolar, vinil filmler ve selofan olarak da kullanılmaktadır (Yan ve diğ., 2014).



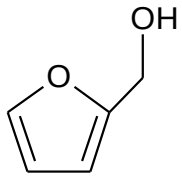
Şekil 2.12: Tetrahidrofuran Oluşumu (Yan ve diğ., 2014).

2.2.3. Furfuril Alkol

Son yıllarda artan enerji talebi, çevresel kaygılar ve petrol kaynaklarının azalması ile yeni enerji kaynakları bulma ihtiyacı ile karşı karşıya kalınmıştır. Bu anlamda, geliştirilen teknolojiden yararlanmak için alternatif karbon kaynaklarının keşfedilmesine yönelik araştırmalara dikkat edilmektedir. Farklı biyokütle türevli bileşiklerin katalitik oluşumlarına ilişkin araştırmalar aktif durumdadır (Hernandez ve diğ., 2014). Furfural, yakıtlar ve kimyasallar için yapı taşı olarak gelecek vaat eden bir platform kimyasalıdır (Lange ve diğ., 2012). Önemli kimyasallardan biri olan furfuril alkol, furfuralın C=O hidrojenasyonu sonucu oluşur (Bhogeswararao ve Srinivas, 2015).

Furfuril alkolün oluşumu tek kademeli proses ile meydana gelir ve en popüler furfural dönüşüm reaksiyonudur. Yaklaşık olarak furfuralın %62'si furfuril alkol olarak her yıl dönüşmektedir. FA ayrıca, ince kimyasallar (sınırlı miktarda üretilen karmaşık, tek ve saf kimyasal maddeler) ve ilaç endüstrisindeki diğer birçok faydalı bileşeğin kimyasal yapı taşıdır (Taylor ve diğ., 2017).

Furfuril alkol veya furanol olarak adlandırılan bu bileşik, $C_6H_5O_2$ molekül formülüne, furan halkası ve hidroksimetil grubuna sahiptir (Şekil 2.13). Furfural gibi, saf olduğunda şeffaf ancak havaya maruz kaldığında sarı rengine dönüşür. Hafif yanma kokusuna sahiptir, suyla tamamen karışabilir ve yaygın çözücülerde çözünür (Castellazzi, 2014-2015).



Şekil 2.13: Furfuril Alkol Kimyasal Yapısı (Castellazzi, 2014-2015).

Tablo 2.6'da furfuril alkolün genel özellikleri yer almaktadır;

Tablo 2.6: Furfuril Alkol'ün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri [1]

Kimyasal Adı	Furfuril Alkol
Kimyasal Formülü	$C_6H_5O_2$
Molekül Ağırlığı	98,10 g/mol
Yoğunluğu (25 °C)	1,135 g/cm^3
Kaynama Noktası	170 °C
Erime Noktası	-29 °C
Alevlenme Noktası	65 °C
Çözünürlük	Suda karışabilir, alkol, benzen ve kloroformda çözünür, dietil eterde iyi çözünür.

Furfuril alkolün kullanım alanlarından biri de roket yakıtına katkı sağlamasıdır. Furalin denilen roket yakıtı; % 41 furfuril alkol, % 18 metanol ve % 41 dimetil anilin bileşiğinden oluşmaktadır. 1940'lı yılların başlarında Almanya, furalin bileşiğini kendi füzelerinde kullanmışlardır. Ayrıca furalin Rus, Amerikan ve Fransız füze ve roketlerinde yakıt olarak kullanılmıştır.[2]

2.2.3.1. Furfuril Alkol Sentezi

Furfuril alkol (FA), furfuralın katalitik hidrojenasyonu ile oluşur. Hidrojenasyon, pi-bağı boyunca bir moleküle hidrojenin eklenmesidir, eğer sigma-bağı boyunca hidrojen eklenirse hidrojenoliz olarak adlandırılır. Bu reaksiyonlar genellikle bir katalizör varlığına ihtiyaç duymaktadır. Ticari olarak temin edilen hidrojen, moleküler formda (H_2) olduğundan reaktivitesi düşüktür (Augustine, 1995).

Furfuralın hidrojenasyon reaksiyonları sıvı ve gaz fazında gerçekleştirilebilmekte fakat gaz fazı reaksiyonlarda daha fazla miktarda yan ürün oluşmakta ve furfuralın buharlaştırılması gerekeceğinden daha çok enerji tüketimi gerektirmektedir (Chen ve diğ., 2016). Hidrojenasyon reaksiyonları için değişik katalizörler geliştirilmiş ve ağırlıklı olarak Cu temelli katalizörler hazırlanmıştır. Cu içerikli katalizörler furfural yapısındaki C-O bağının ayrılması ile furfuril alkol oluşumunu ya da furan halkanın hidrojenasyonunu sağlar. Yapılan çalışmalarda Cu temelli katalizörlerde Cu^o ve/veya Cu^+ aktif merkezlerde furfuralın

[1] https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product
[2] https://dalinyebo.com/furfural-science-behind-rockets

hidrojenasyonunun gerçekleştiği ifade edilmiştir (Yan ve Chen, 2014, Deutsch ve Shank, 2012, Rao ve diğ., 1997).

Sitthisa ve ark (2011), % 10 (w) Cu/SiO_2 katalizörü ile 290 ^oC, 1 atm H_2 basıncı altında piston akışlı reaktörde ve 4 saat süren reaksiyon sonucunda % 65 furfural dönüşümü, % 60 furfuril alkol (FA) ve % 15 2-metilfuran (2-MF) verimi elde etmişlerdir. Bu çalışmada, Langmuir–Hinshelwood reaksiyon kinetiği uygun görülmüştür. 200 ^oC 'de Cu kullanımı, FA seçimliliği üzerinde büyük etkiye sahiptir (Sitthisa vd., 2011). Yapılan çalışmalarda katalizördeki metal yapısının arttırılması ile katalitik etkinin arttığı sonucuna varılmış ve çoğu çalışmada bimetalik katalizörler hazırlanarak hidrojenasyon reaksiyonlarında uygulanmıştır (Zhang ve diğ., 2017, Chen ve diğ., 2015, Khromova ve diğ., 2016). Bir başka önemli katalizör ise Cu/Zn/Al/Ca/Na karışımından elde edilen katalizördür. Bu katalizör karışımı ile gaz fazında, 250 ^oC ve H_2/N_2 basıncı altında ve sabit yataklı reaktörde gerçekleşen reaksiyon sonucunda % 99,7 furfural dönüşümü, % 87 MF ve % 5 FA verimi elde edilmiştir. Ancak aynı koşullar altında katalizör karışımının değişimi ile 2-MF verimi düşmektedir. İkinci katalizör karışımı Cu/Cr/Ni/Zn/Fe karışımı katalizördür. Burada 2-MF verimi % 36'ya kadar düşmektedir. Bunun sebebi ise Ni esaslı katalizörde furfuralın büyük çoğunluğunun furan bileşiğine dönüşme eğilimi göstermesidir (Zheng ve diğ., 2006). Son zamanlarda çok kullanılan bir diğer katalizör ise MgO destekli katalizörlerdir. Burada Cu/MgO katalizörü ile, gaz fazında, 180 ^oC'de, 1 MPa basınç altında, sabit yataklı reaktörde ve 4 saat süren reaksiyon sonucunda % 98 furfural dönüşümü, %98 FA seçimliliği elde edilmiştir. Bu çalışmada katalizör, emdirme, katı-katı ıslatma ve birlikte çöktürme yöntemleri ile hazırlanarak furfural dönüşümünün ve FA seçimliliğinin artışı sağlanmıştır (Nagaraja ve diğ., 2007). Birçok değerli katalizör yanında Platin gibi önemli katalizör üzerinde de çalışılmıştır. Pt/TiO_2 destekli katalizör ile 120 ^oC'de kesikli reaktörde, 1 Torr basınç altında 8 saat süren reaksiyon sonucunda % 90 FA seçimliliği elde edilmiştir (Baker ve diğ., 2012).

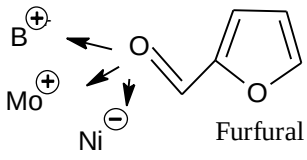
Chen ve diğ. (2016), yılında furfuralın furfuril alkole hidrojenasyonu için grafitik karbon nitrid (C_3N_4) nanotabakalar ile desteklenmiş Pt katalizörü suda kullanmışlar, % 99'dan fazla furfuril alkol seçimliliği elde etmişlerdir (Chen ve diğ., 2016).

Kijenski ve diğ. (2002), FA sentezi için geçiş metal oksit ile kaplı desteklenmiş platin katalizörü üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Farklı geçiş metal oksit ve destek bileşikleri kullanılarak furfural dönüşümünü ve FA seçimliliğini incelemişlerdir. Örneğin $Pt\text{-}TiO_2\text{-}SiO_2$

katalizörü ile; atmosfer basıncı altında ve 150 ºC'de yapılan reaksiyon sonucu %68,3 furfural dönüşümü ve %93,3 FA seçimlilik elde edilmiştir. Bir diğer katalizör ise, Pt-V_2O_5-SiO_2 katalizörü ile aynı koşullar altında furfural dönüşümü %14 ve FA seçimliliği %84,3'tür. Başka katalizör ise Pt-ZrO_2-TiO_2'dir. Bu katalizör ile dönüşüm %61,5 iken FA seçimliliği %96,3'tür. Son olarak Pt-TiO_2-V_2O_5-SiO_2 katalizörü ile yapılan reaksiyon sonucunda, %87,3 furfural dönüşümü ile %91,1 FA seçimlilik elde edilmiştir. Bu çalışmadan çıkarılan sonuç, FA seçiciliğinin yüksek olduğu ancak furfural dönüşümünün düşük olduğudur (Kijenski ve diğ., 2002).

2010 yılında Vetere ve diğ., bimetalik katalizörler ile sıvı faz hidrojenasyonu üzerinde çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Heterojen katalizörler kullanılan seçici hidrojenasyon reaksiyonlarında, aktif metalin seçimi önemli bir faktördür. Çünkü metalin, elde edilen aktivite veya seçicilik üzerindeki etkisi iyi bilinmektedir. İkinci bir metalin eklenmesi, istenilen ürünün daha verimli elde edilmesini sağlamaktadır. Reaksiyon; 1 MPa hidrojen basıncı altında, 100 ºC'de, isopropanol çözücüsü kullanılarak ve 8 saat süresince gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada Pt, Pt-Sn, Rh, Rh-Sn, Ni ve Ni-Sn katalizörleri üzerinde denemeler yapılmıştır. Bu reaksiyonlar sonucunda, %100 furfural dönüşümü ile %96 FA seçimliliği sağlayan, Pt-Sn katalizörü olmuştur (Vetere ve diğ., 2010).

Wei ve diğ. (2011), furfural hidrojenasyonu için NiMoB/γ-Al_2O_3 katalizörü üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Bu gibi amorf alaşım yapılar mükemmel katalitik performansa sahiptirler. Desteklenen amorf alaşımlı katalizörler, katalizörün geri dönüşümüne ve ürün saflaştırılmasına izin vermekle birlikte, aynı zamanda yüksek yüzey alanı ve dağılma etkisi nedeniyle yüksek aktivite ve termal stabiliteye sahiptir. Şekil 2.14'te katalizörün furfurala elektronik etkisi gösterilmektedir (Wei ve diğ., 2011).



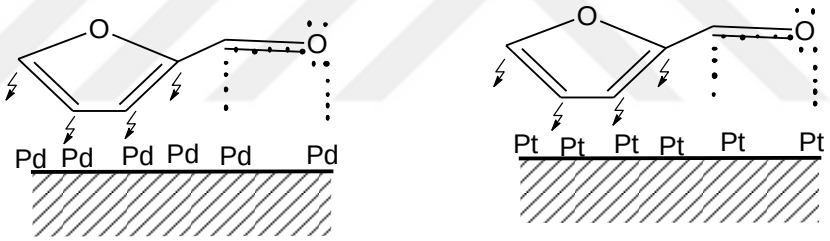
Şekil 2.14: Katalizörün Furfural Yapısına Elektronik Etkisi (Wei ve diğ., 2011).

NiMoB/Al_2O_3 katalizörü ile sıvı fazında, metanol içinde, 80 ºC'de, 5MPa basınç altında ve 3 saat süren reaksiyon sonucunda % 99 furfural dönüşümü ve % 91 FA verimi elde edilmiştir.

Bu yöntemde NiB/Al_2O_3 katalizörü üzerine birçok metal takviyesi yapılmıştır. Ce, Cu ve Fe metalleri olumsuz etki göstermişlerdir, Co metali az bir olumlu etki göstermiştir. Ancak en iyi sonucu Mo metali sağlamıştır. Furfural dönüşümünü % 20'den % 99'a ve FA verimini % 91'e kadar yükseltmeyi başarmıştır (Wei ve diğ., 2011).

2014 yılında Hernandez ve diğ., FA üretimi için SBA-15 üzerinde desteklenmiş Cu katalizörü ile çalışmalarını sürdürmüşlerdir. Gaz fazı hidrojenasyon sisteminin avantajının, reaksiyonun atmosfer basıncında gerçekleşmesi olduğunu savunmuşlardır. Yapılan reaksiyonla, 170 ^oC'de ve 1 saatlik sürenin sonunda %91,5 furfural dönüşümü ile %93,1 FA seçimliliği elde edilmiştir (Hernandez ve diğ., 2014).

Bhogeswararao ve Srinivas (2015), alümina destekli Pt ve Pd katalizörleri ile düşük sıcaklık ve yüksek basınç altında bir takım denemeler gerçekleştirmişlerdir. Şekil 2.15'te Bhogeswararao ve Srinivas tarafından önerilen furfural molekülünün Pt ve Pd üzerinde adsorplanma mekanizması görülmektedir.



Şekil 2.15: Furfural Molekülünün Pt ve Pd Üzerinde Adsorplanması (Bhogeswararao ve Srinivas, 2015).

Ağırlıkça %5'i Pt olan $Pt-Al_2O_3$ katalizörü ile 25 ^oC'de, 20 bar basınç altında, isopropanol çözücüsü ile 8 saat süren reaksiyonun sonucunda, %30 furfural dönüşümü ve %99,1 FA seçimliliği elde edilmiştir. Aynı koşullar ve ağırlıkça %5 Pd olan $Pd-Al_2O_3$ katalizörü ile reaksiyon yapıldığında, %48,5 furfural dönüşümü ve %20,9 FA seçimliliği elde edilmiştir. Ancak en yüksek %95,5 furfural dönüşümü ve %95 FA seçimliliği, 120 ^oC'de, 20 bar basınç altında, isopropanol çözücüsü ortamında ve 10 saat sonunda %5'lik $Pt-Al_2O_3$ katalizörü ile yapılan reaksiyon sonucu elde edilmiştir (Bhogeswararao ve Srinivas, 2015).

2.2.4. 2-Metilfuran

2-metilfuran (2-MF), günümüzde azalmakta olan fosil kaynaklı yakıtlar için iyi bir alternatiftir. Yüksek oktan sayılı yapısı ile yakıtlarda katkı maddesi olarak kullanılabilecek

değerli kimyasallardan biridir (Lange ve diğ., 2012). 2-MF ilk olarak furfuraldan furfuril alkolün buhar fazı üretimi sırasında istenmeyen bir yan ürün olarak keşfedilmiştir. Üretimi, katalizör incelemeleri ve kinetik hipotezleri ile ilgili araştırmalar ilk olarak 1940'lı yıllarda yapılmıştır. Ticari olarak geçerli bir üretim prosesi sayesinde, 2-MF önem kazanmış ve birçok uygulamada kullanılmaktadır. Özellikle bir çözücü olarak ve kimyasalların üretimi için bir ara madde olarak kullanılmaktadır (Castellazzi, 2014-2015).

2-MF'nin enerji yoğunluğu, kaynama noktası, oktan sayısı ve hidrofobik özellikleri sayesinde, benzin için bir katkı maddesi olarak gelecek için umut vaat eden bir sıvı yakıttır (Castellazzi, 2014-2015). Tablo 2.7'de 2-MF'ın özellikleri yer almaktadır.

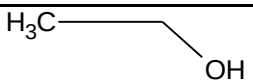
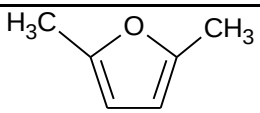
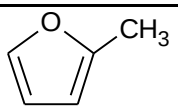
Tablo 2.7: 2-MF'ın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri (Castellazzi, 2014-2015).

Kimyasal Adı	2-Metilfuran
Kimyasal Formülü	C_5H_6O
Molekül Ağırlığı	82,1 g/mol
Yoğunluğu (25 ^oC)	0,927 g/cm^3
Kaynama Noktası	63,2 ^oC
Donma Noktası	-88,7 ^oC
Alevlenme Noktası	-27 ^oC
Suda çözünürlük (25 ^oC)	< 0,3(0,3g/100ml H_2O)

2.2.4.1. 2-MF Sentezi

2009 yılında gelişmiş 2-MF üretim yöntemleri keşfedilmiştir (Wang ve diğ., 2012). Dumesic ve diğ., fruktozdan 2-MF elde etmek için çalışmalar yapmıştır (Dumesic ve diğ., 2007). Seçici oksijen giderimi ile iki kademede fruktozdan 2-MF üretimi gerçekleştirmişlerdir. İlk kademede, 3 oksijen atomu uzaklaştırılarak gerçekleşen dehidrasyon sonucu 5-Hidroksimetilfurfural (HMF) elde edilir, ikinci kademede de ise iki oksijen atomu uzaklaştırılarak 2-MF üretimi için hidrojenoliz gerçekleşir (Leshkov, 2009). Fruktoz, bol miktarda bulunur ve yenilenebilirdir. Bu nedenle, bu metodla üretilen 2-MF yenilenebilir yakıt olarak kabul edilir. Tablo 2.8'de 2-MF ve bazı yakıt katkı maddesi olarak kullanılan kimyasallar arasında karşılaştırma yer almaktadır (Wang ve diğ., 2012)

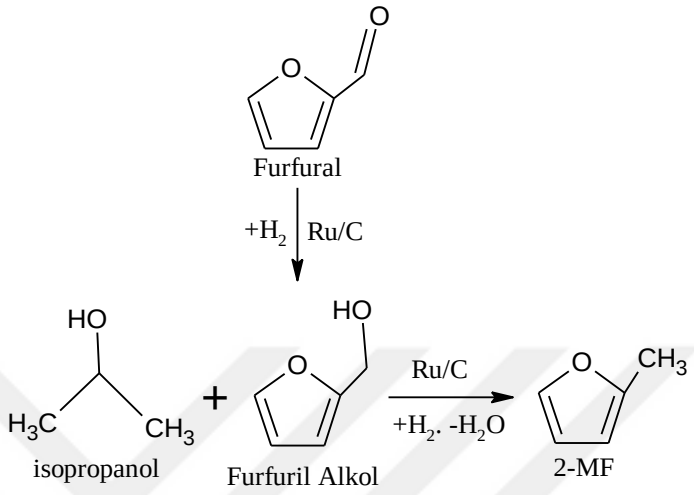
Tablo 2.8: Çalışılan Yakıtların Özellikleri (Wang ve diğ., 2012).

	Benzin	Etanol	DMF	2-MF
Kimyasal Formül	C_2-C_{14}			
H/C Oranı	1,795	3	1,333	1,2
O/C Oranı	0	0,5	0,167	0,2
Gravimetrik Oksijen İçeriği(%)	0	34,78	16,67	19,51
Yoğunluk (20°C)(g/cm^3)	0,7446	0,7909	0,8897	0,9132
Araştırma Oktan Sayısı (RON)	96,8	107	101,3	103
Motor Oktan Sayısı (MON)	85,7	89	88,1	86
Stokiyometrik hava-yakıt oranı	14,46	8,95	10,72	10,05
LHV (MJ/kg)	42,9	26,9	32,89	31,2
LHV (MJ/L)	31,9	21,3	29,3	28,5
Buharlaşma Isısı(kj/kg)	373	R_4	332	358,4
Kaynamaya Başlama Noktası(°C)	32,8	78,4	92	64,7

2-MF üretimi için ilk başlarda furfuralın buhar fazı hidrojenasyon reaksiyonları denenmiştir. Ancak yüksek sıcaklıklarda meydana gelen katalizörlerin hızlı deaktivasyonu, buhar fazı hidrojenasyonun ana problemlerinden biridir. Bu nedenle, son yıllarda sıvı faz hidrojenasyon reaksiyonları ile düşük sıcaklıkta 2-MF üretimi üzerinde çalışmalar yapılmıştır. (Castellazzi, 2014-2015).

Sıvı faz hidrojenasyonu için birçok katalizör üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Yaygın hidrojenasyon katalizörleri genellikle karbon, alümina ve silika üzerinde desteklenen Pt, Ru, Rh, Cu, Ni ve Fe'dir (Gowda ve diğ., 2012). Ayrıca iki metalin katalitik aktivitesini aynı katalizör üzerinde birleştirmek mümkündür. Örneğin, bimetalik Ni-Fe gibi katalizörler ve bu katalizörlerin, muhtemel metal elektron yoğunluğundaki artış veya yeni aktif alanların oluşmasından dolayı furfural molekülünde C=O bağını kırma olasılığı yüksektir. Ayrıca karbon destekli palladyum katalizörün 2-MF verimi üzerinde etkisi vardır. Katalizör seçimi kadar reaksiyonda kullanılacak çözücü seçimi de oldukça önemlidir (Castellazzi, 2014-2015).

Panagiotopoulou ve Vlachos (2014), furfuralın sıvı faz hidrojenasyon reaksiyonlarını gerçekleştirmek için Ru-C katalizörü üzerinden ilerlemişlerdir. Şekil 2.16'da furfuralın hidrojenasyon reaksiyonu gösterilmiştir.



Şekil 2.16: Furfural'ın Ru/C katalizörü ile Hidrojenasyon Reaksiyonu (Panagiotopoulou ve Vlachos, 2014).

Burada çözücü olarak isopropanol kullanılmasının nedeni, reaksiyon ortamında H_2 ihtiyacını karşılamaktır. Kendisi dehidrojenasyona uğrayarak sahip olduğu hidrojeni furfuralın aldehit grubuna aktarır. 180 ^oC'de ve 10 saat süren reaksiyon sonucunda, %95 furfural dönüşümü ile %61 2-MF verimi elde edilmiştir (Panagiotopoulou ve Vlachos, 2014).

2006 yılında Zheng ve diğ., buhar fazı hidrojenasyonu kullanarak iki farklı katalizör kombinleri ile 2-MF üretimi üzerinde çalışmalar yapmışlardır (Zheng ve diğ., 2006). Cu-Cr esaslı katalizörün furfural hidrojenasyon reaksiyonunda etkin olduğunu, mükemmel 2-MF verimi sağladığını ve uzun ömürlü olduğunu savunmuşlardır (Zheng ve diğ., 2004). Bir diğer katalizör ise Cu-Zn esaslı katalizördür. Genel olarak metanol sentezinde kullanılsa da Castiglioni ve diğ. (1996), hidrojenasyon reaksiyonlarında kullanmışlardır (Castiglioni ve diğ., 1996). Zheng ve diğ. de 2003-2004 yılında Cu-Zn katalizörü ile hidrojenasyon çalışmaları yapmışlar ve Cu-Zn esaslı katalizör kullanarak, atmosfer basıncı altında 250 ^oC sıcaklıkta en yüksek % 99,7 furfural dönüşümü ve %87 2-MF verimi elde etmişlerdir. Cu-Cr katalizörü ile aynı koşullar altında elde edilen sonuçlar ise %99,6 furfural dönüşümü ve %67 2-MF verimidir. Zheng ve diğ., furfuralın hidrojenasyonunun yanı sıra furfuril alkol hidrojenasyon reaksiyonlarını da denemişlerdir. Aynı koşullar altında Cu-Zn ile yapılan reaksiyon sonucu %98,1 FA dönüşümü ve %92,7 2-MF verimi elde etmişlerdir. Cu-Cr

katalizörü ile %96,6 FA dönüşümü ve %70,9 2-MF verimi sağlamışlardır (Zheng ve diğ., 2006).

2014 yılında Wang ve diğ. farklı bir katalizör üzerinde denemeler yapmıştır. Çok duvarlı karbon nanotüp destekli Pt katalizörü kullanarak furfural hidrojenasyon reaksiyonu üzerinde elde edilen sonuçları incelemişlerdir. Kesikli reaktörde gerçekleştirilen reaksiyon; düşük sıcaklık (150 ^{o}C), 20 atm H_2 basıncı altında isopropanol çözücüsü ve 5 saat devam etmiştir. Reaksiyon sonunda yüksek furfural dönüşümü (%94,4) sağlanırken düşük 2-MF verimi (%15,3) elde edilmiştir (Wang ve diğ., 2014).

2017 yılında Fu ve diğ. alümina destekli Cu, Ni ve Cu-Ni katalizörleri ile furfural dönüşümü ve 2-MF verimi üzerinde çalışmalar yapmıştır. Fu, bu çalışmasında hidrojen verici olarak formik asit kullanmış, değişik katalizör bileşikleri ve çözücüler ile denemeler yapmıştır. Formik asit ve çözücü olarak isopropanol kullanarak %10Ni-%10Cu-Al_2O_3 katalizörü ile 210 ^{o}C'de, 4 saat sonunda en yüksek %97,4 furfural dönüşümü ve %75,6 2-MF verimi elde etmişlerdir. Farklı çözücüler üzerinde deneme yapmak için aynı koşullar altında ve en iyi sonucu sağlayan katalizör ile reaksiyonlar gerçekleştirmişlerdir. İsopropanol, dimetilsülfoksit (DMSO), toluen, tetrahidrofuran (THF) ve su çözücü olarak kullanılmıştır. DMSO çözücüsü ile yapılan reaksiyon sonucunda %64 furfural dönüşümü ve %10,2 2-MF verimi elde edilmiştir. Toluen ile %78,6 furfural dönüşümü ve %57 2-MF verimi, THF ile %83,6 furfural dönşümü ve %60 2-MF verimi ve son olarak su ile %79,4 furfural dönüşümü ve %3,1 2-MF verimi elde edilmiştir. Bu denemeler sonucunda katalizör ve çözücüyü belirledikten sonra Fu ve diğ. farklı süreler deneyerek 2-MF verimi üzerinde artış sağlamak istemişlerdir. Böylece 1-7 saat arasında farklı reaksiyonlar sonucunda, 7 saat reaksiyonun sonunda %100 furfural dönüşümü ve %92'lik 2-MF verimi elde etmişlerdir (Fu ve diğ., 2017).

Zhang ve diğ. 2017 yılında bimetalik katalizörler üzerinde bir takım denemeler yapmışlardır. Silika destekli Ni-Pt, Cu-Pt, Ni ve Pt katalizörlerini kullanarak furfural dönüşümünü ve 2-MF verimini takip etmişlerdir. Sıvı faz hidrojenasyon ile yüksek sıcaklıkta (250 ^{o}C), H_2 basıncı (6,9 bar) altında isopropanol çözücüsü ve 1,5 saat süren reaksiyon sonucunda hem furfural dönüşümünde hem de 2-MF veriminde istenilen sonuç elde edilmemiştir. Tablo 2.9'da katalizör değişimi üzerinden dönüşüm ve verimdeki değişiklikler yer almaktadır (Zhang ve diğ., 2017).

Tablo 2.9: Farklı Katalizörler ile Furfural Dönüşümü ve 2-MF Verimi Sonuçları (Zhang ve diğ., 2017).

Katalizör	Furfural Dönüşümü	2-MF Verimi
Ni-SiO_2	%9,6	%1,4
Ni-Pt-SiO_2	%44,1	%0,6
Cu-SiO_2	%14,2	%1,1
Cu-Pt-SiO_2	%16,4	%1,9
Pt-SiO_2	%12,5	%1,1

Tabloda 2.9'da görüldüğü gibi bu çalışmada dönüşüm ve verim yönünden iyi bir sonuç alınamamıştır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1.MALZEME

Çalışmalar sırasında kullanılan kimyasal maddelerin listesi ve kullanım amaçları Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1: Denemelerde kullanılan kimyasal malzemelerin listesi.

Malzeme Adı	Saflık Derecesi (%)	Markası	Kullanım
Furfural	99	Sigma-Aldrich	Reaksiyon için ana madde
İzopropil Alkol (İPA)	HPLC	Sigma-Aldrich	Reaksiyon çözücüsü
Zirkonyum Propoksit	%70 wt. propanol'de	Sigma-Aldrich	Katalizör Hazırlığı
Bakır (II) nitrat trihidrat	>98	Sigma-Aldrich	
Kobalt (II) nitrat hekzahidrat	>98	Sigma-Aldrich	
Etilasetoasetat	>98	Merck Co. Ltd.	
2-Metilfuran (2-MF)	99	Sigma-Aldrich	GC-MS Standardı
Furfuril Alkol (FA)	99	Sigma-Aldrich	
Furfural	99	Sigma-Aldrich	
n-Dekan	>95	Merck	Referans Madde

3.2. YÖNTEM

3.2.1. Furfural'dan Furfuril Alkol (FA) Eldesi için Kullanılan Katalizörlerin Hazırlanması

Furfuril alkol eldesi için hidrojenasyon reaksiyonlarında etkinliği iyi olan Cu içeren katalizörler kullanılmıştır. Cu içerikli katalizörler, ZrO_2 destekli olacak şekilde sol-gel yöntemine göre hazırlanmıştır.

Cu/ZrO_2 katalizörünün kullanılmasında en büyük avantaj, düşük sıcaklık ve basınçlarda etkinliğinin yüksek olmasıdır. Farklı oranlarda CuO içeren katalizörler hazırlanarak etkinlik ve verim üzerinde katkısı gözlemlenmiştir.

3.2.1.1. Cu/ZrO_2 Katalizörünün Sol-Gel Yöntemi ile Hazırlanılması

Sol-Gel yöntemi ile farklı oranlarda Cu içeren katalizörler hazırlanmıştır. Ağırlıkça %4, %8 %12 ve %16 Cu içeren katalizörlerden örnek olarak %8'lik Cu içeren Cu/ZrO_2 katalizörünün hazırlanışı anlatılmıştır.

Öncelikle behere, 3,2 g %70'lik Zirkonyum propoksit ve 6 ml (hacimce 1:2) İPA katılır ve oda sıcaklığında 30 dakika karıştırılır. Üzerine, etilasetoasetat 1 ml (hacimce 1:1) olacak şekilde ilave edilir, karıştırmaya devam edilir. Ardından 0,3 g bakır(II)nitrat trihidrat, 0,5 ml ultra saf suda çözülerek karışmakta olan çözeltiye ilave edilir. Sıcaklık 60 ^oC 'a getirilerek çözelti jel olana kadar karıştırmaya devam edilir. Çözelti jelleştikten sonra etüvde 80 ^oC'de bir gece boyunca kurutmaya bırakılır. Ertesi gün, kurutulan katalizör öğütülerek 500 ^oC'de 4 saat boyunca kalsinasyon fırınında tutulur. Kalsinasyon işleminden sonra katalizör öğütülerek kullanılır hale getirilir.

3.2.2. Furfural'dan 2-Metilfuran (2-MF) Eldesi için Kullanılan Katalizörlerin Hazırlanması

2-MF eldesi için hidrojenasyon reaksiyonlarında kullanılan önemli metallerden biri olan Co ile çalışılmıştır.

Co katalizörleri, ZrO_2/SiO_2 bileşikleri ile destekli olacak şekilde sol-gel yöntemine göre hazırlanmıştır. Destekli bimetalik katalizörler, seçimlilik ve katalizör aktifliği bakımından

kendini kanıtlamıştır. Yüksek yüzey alanına sahip bu katalizörlerin en büyük avantajı, bir metalin diğer bir metali katalitik özelliklere göre etkinliğini değiştirebilir (Reddy ve diğ., 2007). Bu nedenle, Co/ZrO_2 katalizörü yanı sıra ilave Cu katılarak $Co\text{-}Cu/ZrO_2$ ve $Co\text{-}Cu/SiO_2$ katalizörler hazırlanmış, dönüşüm ve verim üzerindeki etkinliği incelenmiştir.

3.2.2.1. Co/ZrO_2 Katalizörünün Sol-Gel Metodu Kullanılarak Hazırlanması

Katalizörün ağırlıkça %7,9'u Co içerecek şekilde hazırlanmıştır. 1 g katalizör için öncelikle behere, 3,4 g %70'lik Zirkonyum propoksit ($Zr(OCH_2\ CH_2\ CH_3)_4$) ve üzerine 9 ml (hacimce, zirkonyum propoksit/izopropil alkol 1:2 oranında) İPA (izopropil alkol) katılır ve oda sıcaklığında 30 dakika karıştırılır. Ardından ligand görevi gören etilasetoasetat 1,3 ml (hacimce zirkonyum propoksit/etilasetoasetat 1:1 oranında) olacak şekilde ilave edilir ve karıştırmaya devam edilir. Ardından 0,39 g kobalt (II) nitrat hekzahidrat, 0,75 ml (molce zirkonyum propoksit/ultra saf su 1:4) ultra saf suda çözülerek karışmakta olan çözeltiye ilave edilir. Sıcaklık 60 ^oC 'a getirilerek çözelti jel olana kadar karıştırmaya devam edilir. Çözelti jelleştikten sonra etüvde 80 ^oC'de bir gece boyunca kurutmaya bırakılır. Ertesi gün, kurutulan katalizör öğütülerek 500 ^oC ve 4 saat boyunca kalsinasyon fırınında tutulur. Kalsinasyon işleminden sonra katalizör öğütülerek kullanılır hale getirilir.

3.2.2.2. $Co\text{-}Cu/ZrO_2$ Katalizörünün Hazırlanması

Sol-Gel yöntemi kullanılarak ağırlıkça %8 Cu ve farklı oranlarda Co içeren katalizörler hazırlanmış ve etkinlikleri incelenmiştir. Katalizörlerde ağırlıkça %8 Cu miktarı sabit tutularak Co miktarı %3,9, %7,9, %11,8 ve %15,7 olacak şekilde 4 farklı katalizör kullanılmıştır. Örnek olarak %7,9'luk Co içeren katalizörün hazırlanışı anlatılmıştır.

Co/ZrO_2 katalizörünün hazırlanışında izlenilen yol aynı şekilde $Co\text{-}Cu/ZrO_2$ katalizörü için de uygulanır. Ek olarak kobalt(II)nitrat hekzahidrat ile birlikte bakır(II) nitrat trihidrat ultra saf suda çözünür ve çözeltiye eklenerek jelleşme meydana gelmesi beklenir.

3.2.2.3. $Co\text{-}Cu/SiO_2$ Katalizörünün Hazırlanması

Katalizördeki ZrO_2 destek yapısının etkinliğini karşılaştırmak için SiO_2 destekli sol-jel katalizör hazırlanmıştır. Katalizör, ağırlıkça %7,9 Co ve %8 Cu içerecek şekilde hazırlanır. Öncelikle (0,4 g) kobalt(II)nitrat hekzahidrat ile birlikte (0,3 g) bakır(II) nitrat trihidrat,

etanolde çözünür ve 30 dakika karıştırmaya bırakılır. Ardından 0,0133 mol (2,8 g) TEOS (Tetraetilortosilikat) ilave edilerek 60 ºC'de 1 saat karıştırmaya bırakılır. Molce TEOS: etanol: su = 1:4:16'dır. 1 saat karıştırmanın ardından su, etanol ve 2-3 damla asetik asit ilavesi yapılır. Toplam kullanılan etanol miktarı başlangıcın 2 katıdır. Karıştırma, çözeltinin jel hale gelmesiyle sonlandırılır. Ardından 80 ºC'de bir gece boyunca etüvde kurutulmaya bırakılır. Kurutulan katalizör öğütülerek 500 ºC'de 4 saat boyunca kalsinasyon fırınında tutulur. Kalsinasyon işlemi sonrası katalizör öğütülerek kullanılır hale getirilmiştir.

3.2.3. Katalizör Karakterizasyonu

Katalizörlerin yüzey alan ölçümleri Yüzey Karakterizasyon Cihazı, mevcut faz yapı tanımlaması X-ray Kırınım (XRD) Cihazı, metal dağılım görüntüleri Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM), katalizör yüzeyinde yer alan elementlerin elektron yük durumları X-Ray Fotoelektron Spektroskopi (XPS) cihazları ile incelenmiştir. Katalizördeki metal oksitlerin metalik yapıya indirgendiği sıcaklıklar Sıcaklık Programlamalı İndirgeme (TPR) analizi ile belirlenmiştir.

3.2.3.1. BET Metodu

Katalizörlerin yüzey alanlarının ölçümü için Orta Doğu Teknik Üniversitesi (ODTU) Merkez Laboratuarına gönderilen numunler, Quantachrome Corporation, Autosorb-6 cihazı ile analiz edilmiştir. Analizler, 300 °C sıcaklıkta vakum altında 3 saat ısıl işlemden geçirildikten sonra ölçüm işlemi azot gazı altında gerçekleşmiştir.

3.2.3.2. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi

X-Işını Kırınımı (XRD) analizleri, İstanbul Üniversitesi Teknoloji Transfer Merkezi Merkez Laboratuvarı (MERLAB)'da bulunan Cu kaynaklı (A4 1L-Cu / 40 kV, 30mA) X ışını tüpü ve monokromatize X-ışını elde edilmesini sağlayan Grafit Monokromatör bölümlerini içeren Rigaku D/Max-2200/PC XRD cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Numuneler Cu Kα ışınımı (1.54056 Á) ile 2θ 10-80° arasında çekilmiştir.

3.2.3.3. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Analizi

TEM çekimleri TÜBİTAK bünyesinde yer alan 200 kV'da, JEOL JEM 2100 HRTEM mikroskobunda gerçekleştirilmiştir (LaB_6 filaman). Etil alkol içerisine alınan numuneler

ultrasonik banyoda karıştırıldıktan sonra HC300-Cu delikli karbon ızgara üzerine damlatılarak gece boyunca kurumaları sağlanmış ve kuruyan numunelerin mikroskobik çekimleri yapılmıştır.

3.2.3.4. X-Işını Fotoelektron (XPS) Spektroskopisi

Analizler, Boğaziçi Üniversitesi İleri Teknolojiler AR-GE Merkez Laboratuarı'nda yer alan Thermo Scientific K-Alpha X-ray Fotoelektron Spektrometresi kullanılarak yapılmıştır. Tüm bağlanma enerjileri için C1S hattı referans alınmıştır.

3.2.3.5. Sıcaklık Programlamalı İndirgeme (TPR) Analizi

Analizler için, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Hiden marka CATLAB mikroreaktör sistemi kullanılmıştır. Numuneler, 20 ml/dk hızla geçen %5 H_2/N_2 gazı ortamında 20 °C/dk ısıtma hızıyla 900 °C sıcaklığa ısıtılmıştır. Harcanan H_2 miktarı sisteme bağlı Hiden marka QIC-20 MS, kütle spektrometresi ile belirlenmiştir.

3.2.4. Furfural'ın Hidrojenasyon Reaksiyonları

Hazırlanan her bir katalizörün hidrojenasyon reaksiyonları üzerindeki etkinliği yüksek sıcaklık ve basınca dayanıklı reaktör sisteminde incelenmiştir.

3.2.4.1. Reaksiyonlarda Kullanılan Reaktör Düzeneği ve Çalışma Sistemi

Furfural'ın hidrojenasyon reaksiyonları için 100 mL hacimli Parr 4598 model yüksek sıcaklık ve basınca dayanıklı reaktör sistemi kullanılmıştır. Şekil 3.1'de de görüldüğü gibi sistemde reaksiyonun gerçekleştiği ana bölüm ve sıcaklık, karıştırıcı hızı ve basınç göstergelerinin bulunduğu kontrol paneli bulunmaktadır. 100 ml hacmindeki çelik reaktör kabı, karıştırıcı ve basınç giriş çıkışlarını kontrol eden valflerin bulunduğu sabit düzeneğe çelik kelepçeler yardımıyla tutturulur. Bu sabit düzenek, kontrol paneline bağlıdır ve panel üzerinden sıcaklık, basınç ve karıştırıcı hızı değiştirilebilir. Reaktör ceketli bir sistem ile ısıtılmaktadır. Reaksiyon için belirlenen reaksiyon süresi tamamlandığında sıcaklık kontrolörünün durdurulması ve reaktörün soğutulması ile reaksiyon tamamlanmaktadır.

Hidrojenasyon reaksiyonlarında reaktör kabına her bir reaksiyon için 0,5 g furfural, 0,2 g sentezlenen katalizör, 23 g izopropilalkol (İPA) çözücüsü ve 0,016 g n-dekan (iç standart)

ilave edilir. N-dekan, hidrojenasyon reaksiyonları sonrasında Gaz Kramatografisi Kütle Spektroskopisi (GC-MS) cihazı ile ürün konsantrasyonlarının belirlenebilmesi amacıyla referans madde olarak kullanılmıştır. Bu nedenle reaksiyon kabına her reaksiyon için aynı miktarda n-dekan ilave edilmiştir. Tüm reaktanlar ilave edildikten sonra reaktör kabı tartılarak başlangıç miktarı kaydedilir.

Reaksiyon ortamına istenen basınçta hidrojen gazı verilmeden önce kabın içinde bulunan havanın uzaklaştırılması için 3 defa 5 bar hidrojen gazı basılarak purge işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlemin ardından reaksiyon için belirlenen basınç değerinde hidrojen gazı reaksiyon ortamına verilir. İstenen basınç ve sıcaklık değerleri ayarlandıktan sonra karıştırma işlemi reaksiyon boyunca 470 rpm'de tutulur. Reaksiyon sıcaklığının istenen değere gelmesi ile reaksiyon süresi başlatılır ve reaksiyon süresi bitene kadar basınçtaki değişim kontrol edilir.

Reaksiyonunun istenilen sürede tamamlanmasının ardından oda sıcaklığına gelen reaktör kabı açılarak reaksiyon sonrasında elde edilen ürün reaktör kabından alınır ve katalizöründen ayrılmış çözelti, Gaz Kramatografisi Kütle Spektroskopisi (GC-MS) cihazı ile analiz edilir.



Şekil 3.1: Hidrojenasyon Reaksiyonu için Kullanılan Reaktör Sistemi

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

Furfural'ın hidrojenasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen 2-MF veya FA ürünleri; 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. Cihaz, analiz için uygun sıcaklığa getirildikten sonra reaksiyon sonrası elde edilen ürünler, katalizörden ayrılarak enjektör yardımı ile GC-MS cihazında bulunan enjeksiyon bölümüne enjekte edilir.



Şekil 3.2: Ürünlerin Analiz Edildiği Gaz Kromatografisi Kütle Spektroskopisi (GC-MS) Cihazı

Reaksiyon sonrasında oluşan ürünlerin konsantrasyonları ve furfural dönüşümlerinin belirlenebilmesi amacıyla furfuril alkol, 2-metilfuran ve furfural standartları kullanılarak

kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur. Ürün verimleri ve furfural dönüşümü 3.1, 3.2 ve 3.3 denklemleri kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Furfuril alkol (FA) Verimi (\%)} = \frac{\text{FA (mol)}}{\text{Başlangıç Furfural (mol)}} \text{x } 100 \quad (3.1)$$

$$\text{2-Metilfuran (2-MF) Verimi (\%)} = \frac{\text{2-MF (mol)}}{\text{Başlangıç Furfural (mol)}} \text{x } 100 \quad (3.2)$$

$$\text{Furfural Dönüşümü(\%)} = \frac{\text{Harcanan Furfural (mol)}}{\text{Başlangıç Furfural (mol)}} \text{x } 100 \quad (3.3)$$

4. BULGULAR

4.1. KATALİZÖRLERİN KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI

4.1.1. BET Yüzey Alanı Analizi

Furfuril alkol ve 2-metilfuran sentezi için kullanılan %12 Cu/ZrO_2 ile %11,8 $Co-Cu/ZrO_2$ katalizörlerinin reaksiyon öncesi ve katalizörlerin reaksiyonlarda 5 defa kullanımı sonrasında BET yüzey alanı analizleri gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.1'de analiz sonuçları yer almaktadır.

Tablo 4.1: Taze ve beşinci kullanım sonrası katalizörlerin BET yüzey alanları

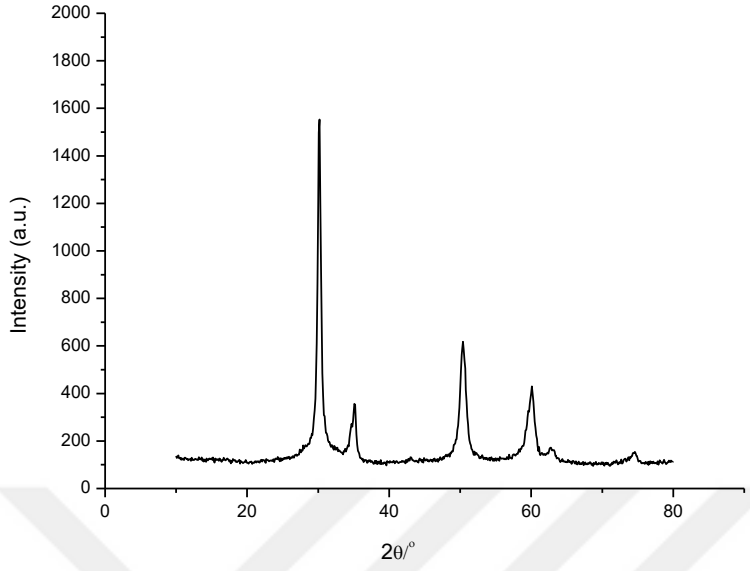
Katalizör	BET alanı (m^2/g)
%12Cu/ZrO_2	68,93
%12Cu/ZrO_2 (kullanılmış)	16,23
%11,8 $Co-Cu/ZrO_2$	61,18
%11,8 $Co-Cu/ZrO_2$ (kullanılmış)	42,33

Tablo 4.1'de de görüldüğü gibi reaksiyon öncesi katalizörlerin yüzey alanları birbirlerine yakındır. Reaksiyon sonrası %11,8 $Co-Cu/ZrO_2$ katalizörünün yüzey alanı çok fazla değişmezken, %12 Cu/ZrO_2 katalizörünün yüzey alanında büyük bir azalma gözlemlenmiştir.

4.1.2. X-Işını Kırınım (XRD) Analizi

ZrO_2, %4 $Cu-ZrO_2$, %8 Cu/ZrO_2, %12 Cu/ZrO_2, %16 Cu/ZrO_2, %3,9 $Co-Cu/ZrO_2$, %7,9 $Co-Cu/ZrO_2$, %11,8 $Co-Cu/ZrO_2$ ve %15,7 $Co-Cu/ZrO_2$ katalizörlerinin X-Işınımı Kırınım (XRD) analizleri yapılmıştır.

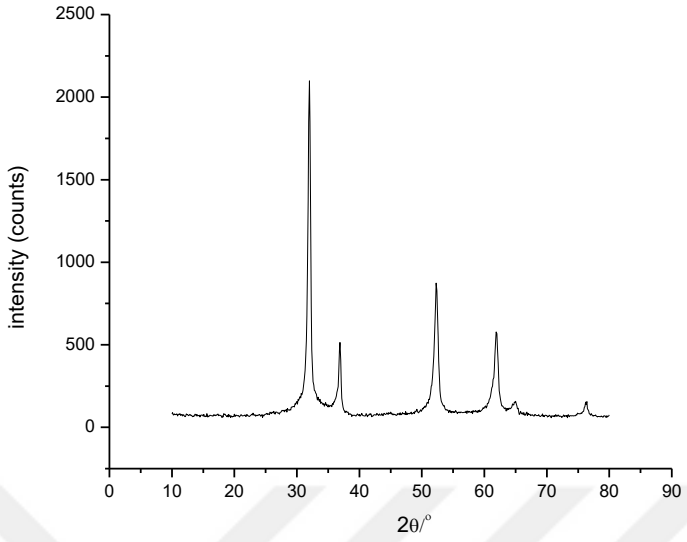
Şekil 4.1'de görülen ZrO_2 katalizörüne ait XRD deseninde 30,3°, 35,2°, 50,5°, 60,2° (JCPDS Card No: 80-0965, Basahel ve diğ., 2015) ve 74.4° (JCPDS Card No: 701769, Esposito ve diğ., 2010) 2θ pikleri ZrO_2'in tetragonal yapıda olduğunu göstermektedir.



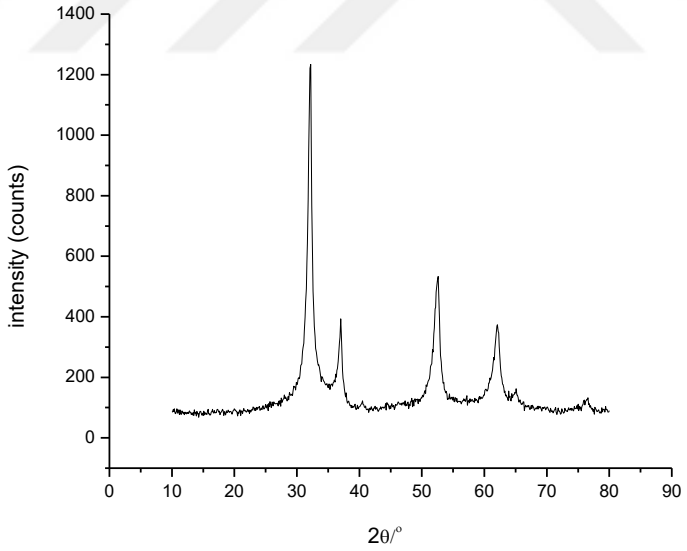
Şekil 4.1: ZrO_2 Katalizörünün XRD Deseni

Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te görülen %4 Cu/ZrO_2, %8 Cu/ZrO_2, %12 Cu/ZrO_2 katalizörlerine ait XRD desenlerindeki ZrO_2'ye ait 2θ piklerinin 32,2°, 37,2°, 52,4°, 62° ve 76,4°'ye kaydığı görülmüştür. Pikler, tetragonal yapıdaki ZrO_2'i temsil etmektedir. XRD desenlerinde CuO'ya ait herhangi bir pike rastlanmamıştır.

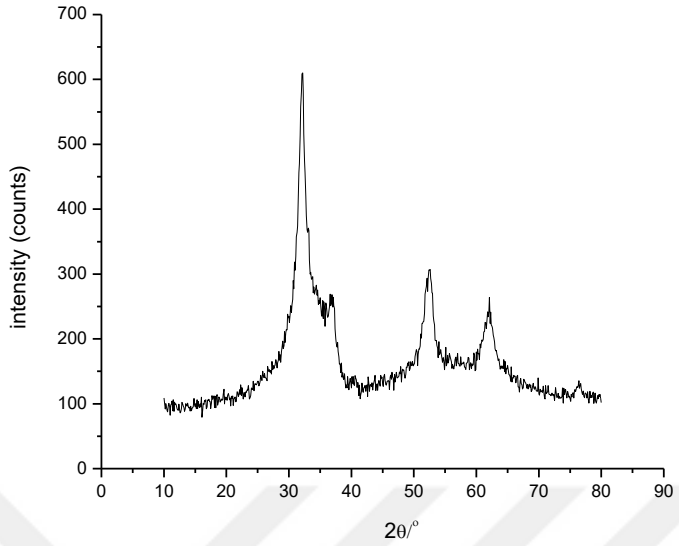
Şekil 4.5'te %16 Cu/ZrO_2 katalizörüne ait XRD deseni görülmektedir. 2θ 30,3°, 35,3°, 50,6 ve 60,1° (JCPDS Card No:701769) pikleri tetragonal yapıda ZrO_2'i ifade etmektedir. En fazla Cu içeriğine sahip olan %16 Cu/ZrO_2 katalizörünün XRD deseninde görülen 2θ 38,4° (JCPDS Card No:45-0937) piki CuO'yu temsil etmektedir. Cu içeriği arttıkça ZrO_2 piklerinin şiddeti azalmaktadır.



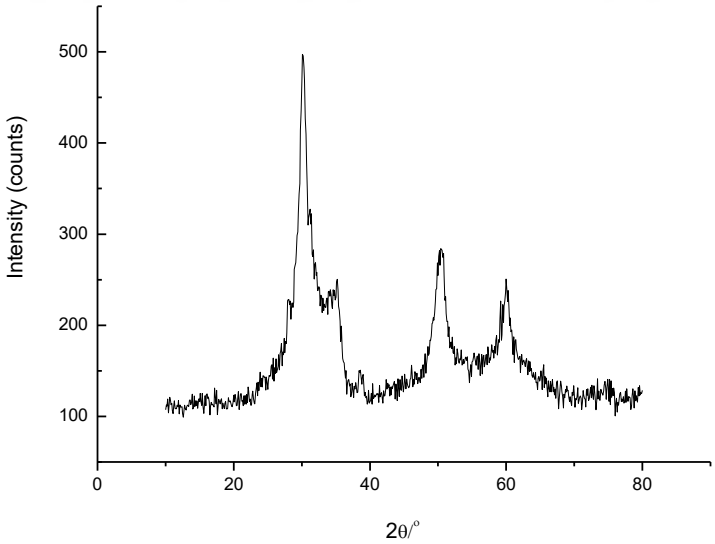
Şekil 4.2: %4 Cu/ZrO_2 Katalizörünün XRD Deseni



Şekil 4.3: %8 Cu/ZrO_2 Katalizörünün XRD Deseni



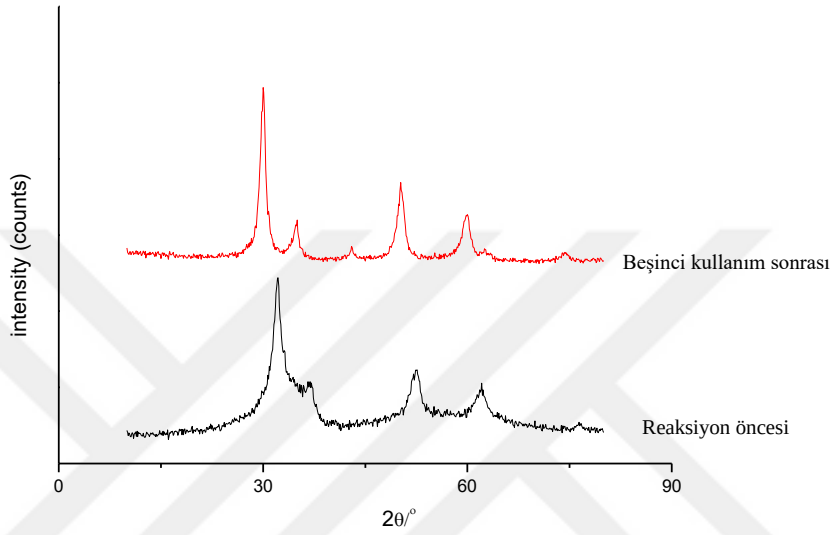
Şekil 4.4: %12 Cu/ZrO_2 Katalizörünün XRD Deseni



Şekil 4.5: %16 Cu/ZrO_2 Katalizörünün XRD Deseni

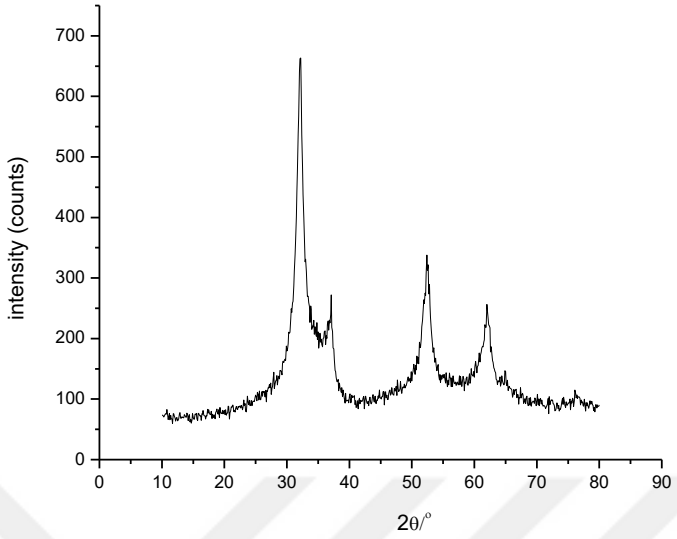
Şekil 4.6'da görüldüğü gibi %12 Cu/ZrO_2 katalizörünün reaksiyon öncesi XRD deseninde piklerde kayma olduğu ancak beşinci kullanım sonrası katalizörün XRD deseninde piklerde

kayma gözlemlenilmemiştir. Katalizörünün beşinci kullanım sonrası XRD deseninde 2θ 43,0° (JCPDS Card No: 04-0836) piki Cu metalini temsil etmektedir. Cu^{o} metalinin kullanılmış katalizörde bulunması, hidrojenasyon reaksiyonu sırasında CuO fazının Cu metaline indirgenmiş olduğunu göstermektedir.

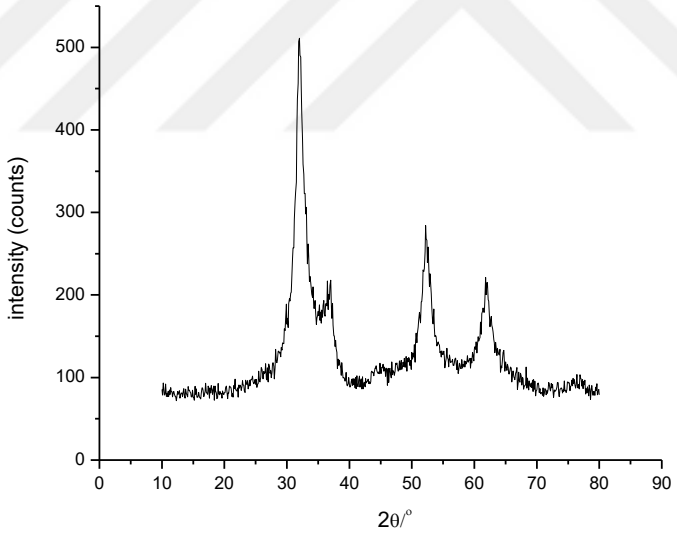


Şekil 4.6: %12 Cu/ZrO_2 Katalizörünün Reaksiyon Öncesi ve Beşinci Kullanım Sonrası XRD Desenleri

Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de %3,9 $Co\text{-}Cu/ZrO_2$ ve %7,9 $Co\text{-}Cu/ZrO_2$ XRD desenlerinde ZrO_2'ye ait 2θ piklerinin 32,2°, 37,1°, 52,4°, 62° ve 76,1° 'ye kaymış olduğu görülmektedir. Burada pikler tetragonal yapıdaki ZrO_2'i göstermektedir. XRD desenlerinde CuO ve Co_3O_4 yapılarını temsil eden herhangi bir pike rastlanmaması, bu yapıların ZrO_2 içinde iyi dağılmış olduğunu göstermektedir.



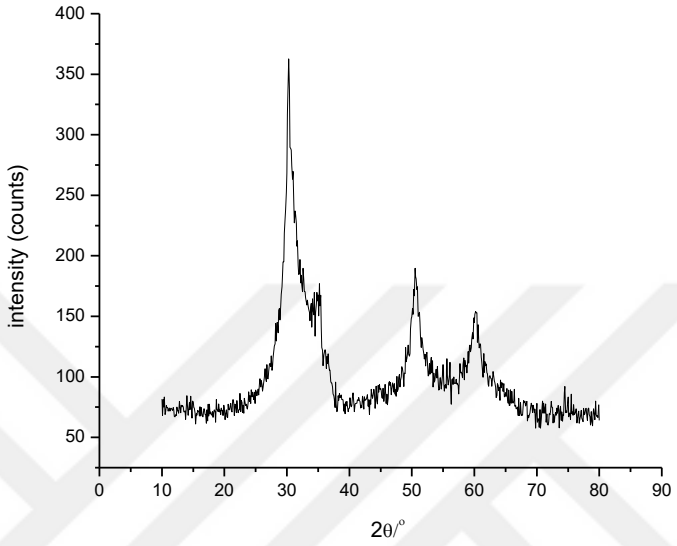
Şekil 4.7: %3,9 Co-Cu/ZrO_2 Katalizörünün XRD Deseni



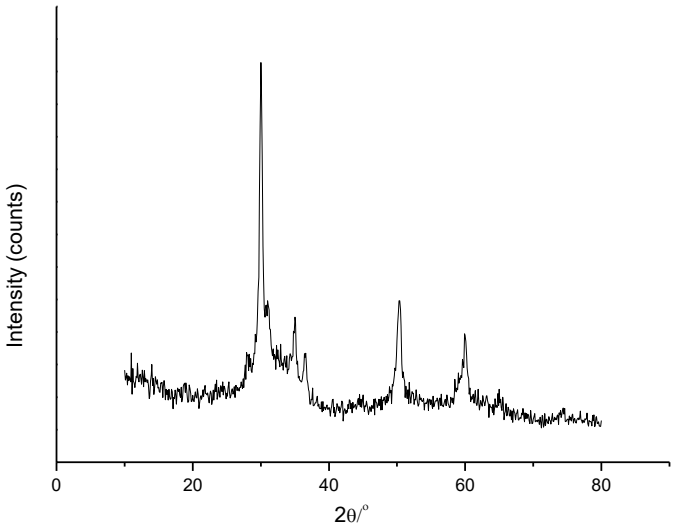
Şekil 4.8: %7,9 Co-Cu/ZrO_2 Katalizörünün XRD Deseni

Şekil 4.9'da %11,8 Co-Cu/ZrO_2 katalizörüne ait XRD deseni, Şekil 4.10'da ise %15,7 Co-Cu/ZrO_2 katalizörüne ait XRD deseni görülmektedir. XRD desenlerinde tetragonal yapıdaki ZrO_2'e ait olan 30,3°, 35,2°, 50,5° ve 60,2° 2θ açıları tespit edilmiştir. Co-Cu/ZrO_2 katalizörünün içindeki Co yüzdesi arttıkça, ZrO_2 pik şiddeti azalma gözlemlenmiştir.

Şekil 4.10'da en yüksek Co miktarını içeren %15,7 Co-Cu/ZrO_2 katalizörüne ait XRD deseninde Co_3O_4 yapısını tepsil eden 31º, 36,6º ve 65º (JCPDS Card No: 090418) 2θ pikleri görülmektedir.

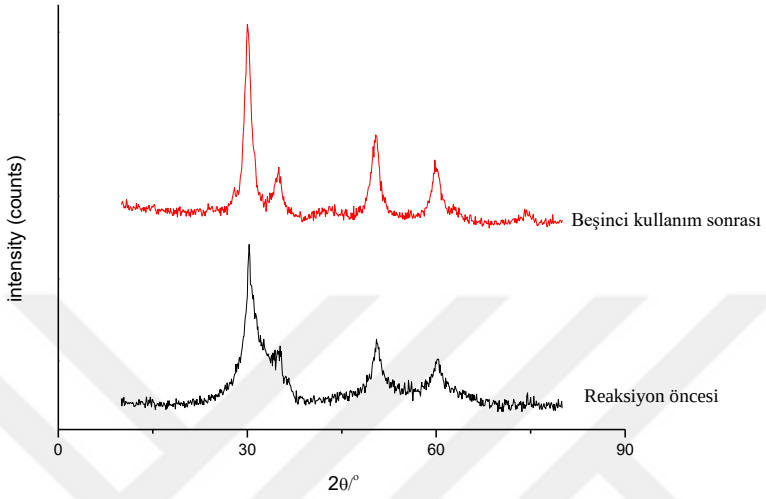


Şekil 4.9: %11,8 Co-Cu/ZrO_2 Katalizörünün XRD Deseni



Şekil 4.10: %15,7 Co-Cu/ZrO_2 Katalizörünün XRD Deseni

Şekil 4.11'de %11,8 Co-Cu/ZrO_2 katalizörünün reaksiyon öncesi ve beşinci kullanım sonrası XRD desenleri karşılaştırıldığında ZrO_2 piklerinin kullanılmış katalizörde daha belirgin olduğu görülmektedir.



Şekil 4.11: %11,8 Co-Cu/ZrO_2 Katalizörünün Reaksiyon Öncesi ve Beşinci Kullanım Sonrası XRD Desenleri

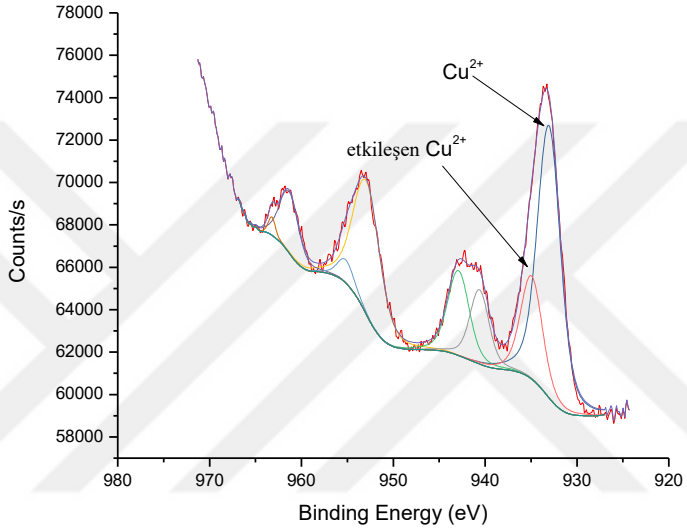
4.1.3. X-Işını Fotoelektron (XPS) Analiz Sonuçları

Reaksiyonlarda en iyi aktivite gösteren %12 Cu/ZrO_2 ve %11,8 Co-Cu/ZrO_2 katalizörlerine XPS analizleri yapılmıştır.

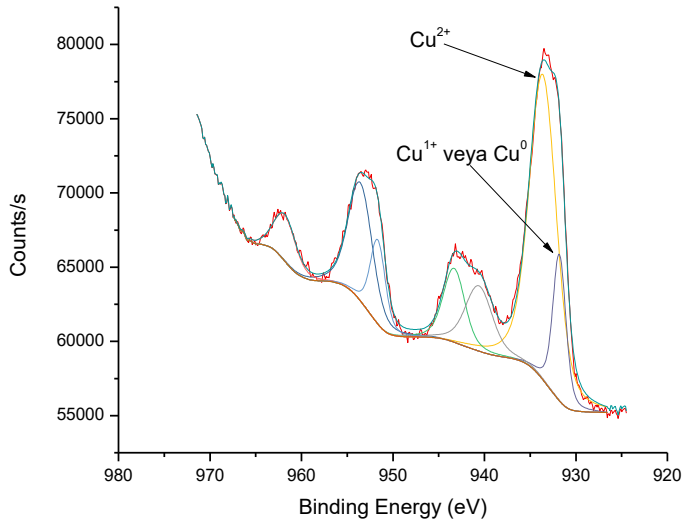
Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'de %12 Cu/ZrO_2 katalizörünün reaksiyon öncesi ve beşinci kullanım sonrası için Cu XPS sonuçları yer almaktadır.

Reaksiyon öncesinde katalizörün $Cu2p_{3/2}$ orbitalinin 933,1 eV piki Cu^{+2} varlığını işaret etmekte ve uydu pikleri olan 940,6 eV ve 942,8 eV de CuO'nun olduğunu desteklemektedir. 935.0 eV'de bir pik daha gözlenmiştir (Liu ve diğ., 2005, Wang ve diğ., 2007, Nguyen-Huy ve diğ., 2019). Gaudin ve diğ., bu pikin Cu/SBA-15 katalizörlerinde yüksek oranda dağılmış Cu^{+2}-O-Si'den kaynaklı olabileceğini belirtmiştir (Gaudin ve diğ., 2016). Benzer şekilde, Auroux ve diğ. ve Bennici ve diğ., $Cu2p_{3/2}$ pikinin daha yüksek bağlama enerjilerine kaymasının, metal iyonları ve destek arasında güçlü bir etkileşime işaret ettiğini

bildirmişlerdir (Auroux ve diğ., 1999, Bennici ve diğ., 2003). Bu nedenle, 935,1 eV'deki bu pik, alkoksit bazlı sol-gel kimyasının homojen yapısından dolayı güçlü etkileşimli Cu-O-Zr türlerine bağlanabilir. Kullanılmış katalizörde ise 933,7 eV'de Cu^{2+} piki ve 931,8 eV'de Cu^{0} veya Cu^{+} tespit edilmiştir. 935.0 eV'deki pik burada görülmemiş ve Cu^{0} veya Cu^{+} 'ye karşılık gelen 931,8'deki $Cu2p_{3/2}$ piki, kullanılmış katalizörde ortaya çıkmıştır. Cu^{+}ve Cu^{0} piklerini XPS ile ayırt etmek mümkün değildir (Liu ve diğ. 2017).



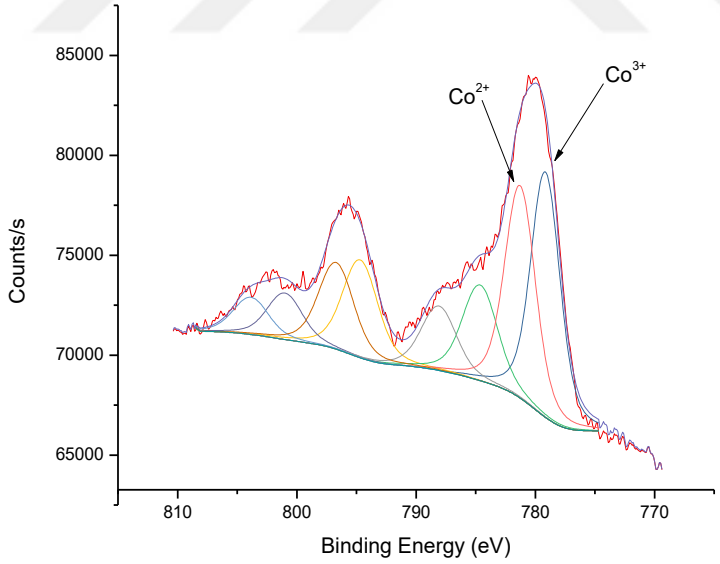
Şekil 4.12: %12 Cu/ZrO_2 Katalizörünün Cu XPS Sonucu



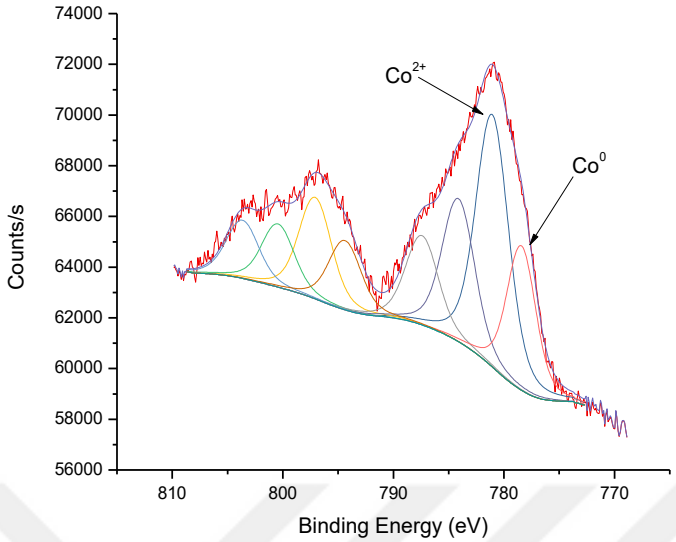
Şekil 4.13: %12 Cu/ZrO_2 Katalizörünün Beşinci Kullanım Sonrası Cu XPS Sonucu

Şekil 4.14'te %11,8 Co-Cu/ZrO_2 katalizörünün Co yapısı için XPS sonuçları yer almaktadır. $Co2p_{3/2}$ orbitalinin 779,2 eV ve 781,3 eV pikleri sırasıyla Co^{+3} ve Co^{+2} 'yi temsil etmektedir. 784,7 eV ve 788,2 eV uydu pikleri de kobalt iyonlarının varlığını desteklemektedir. Co^{+3} ve Co^{+2} piklerinin, kalsinasyon sırasında hava ile oksidasyonu nedeniyle oluşabilen Co_3O_4'den kaynaklı olduğu düşünülmektedir. $Co2p_{1/2}$ orbitalinde bulunan 794,8 eV ve 796,8 eV pikleri de sırasıyla Co^{+2} ve Co^{+3}'ü temsil etmektedir (Liu ve diğ., 2015, Bianchi ve diğ., 2001, Tan ve diğ., 2015).

Şekil 4.15'te ise beşinci kullanım sonrası katalizörün Co XPS sonuçları yer almaktadır. Co^{+3}'ü temsil eden 779,2 eV piki burada görülmemiştir. Co^0'i temsil eden $Co2p_{3/2}$ orbitalinin 778,5 eV piki ortaya çıkmıştır (Lukashuk ve diğ., 2016). Co^{+3}'ün kayboluşu ve Co^0'ın oluşumunun, H_2 basıncı altında meydana gelen reaksiyonlarda katalizörün kısmi indirgenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.14: %11,8 Co-Cu/ZrO_2 Katalizörünün Co XPS Sonucu



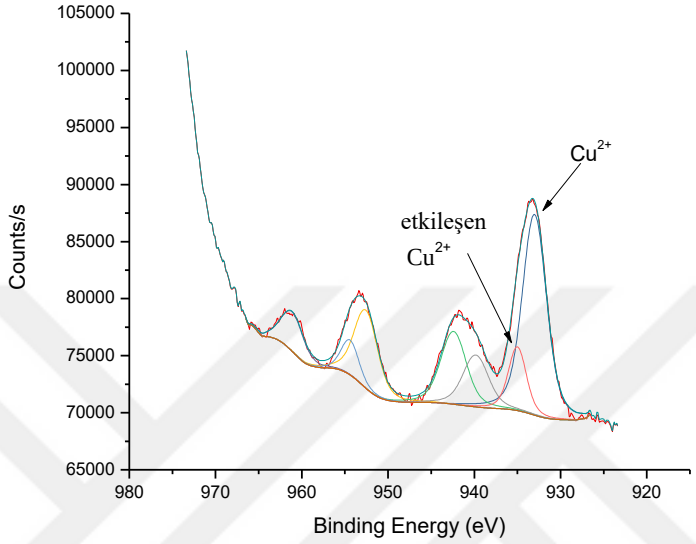
Şekil 4.15: %11,8 Co-Cu/ZrO_2 Katalizörünün Beşinci Kullanım Sonrası Co XPS Sonucu

Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'de Co-Cu/ZrO_2 katalizörünün reaksiyon öncesi ve beşinci kullanım sonrası Cu XPS sonuçları yer almaktadır.

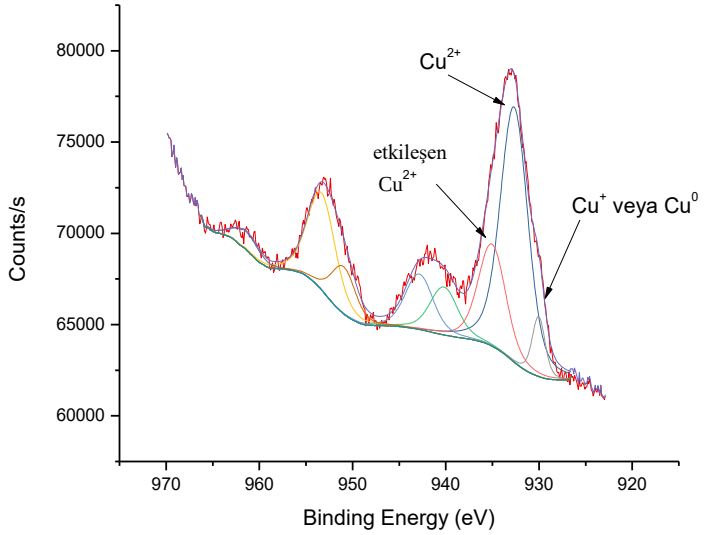
$Cu2p_{3/2}$ orbitalinin 933,1 eV piki Cu^{+2}'yi temsil etmektedir (Liu ve diğ., 2005, Wang ve diğ., 2007, Nguyen-Huy ve diğ., 2019). 939.8 ve 942,5 eV'deki iki kuvvetli uydu piki de CuO oluşumunu desteklemektedir. Co-Cu/ZrO_2 katalizöründe de Cu/ZrO_2 katalizöründe olduğu gibi 935,1 eV'deki pik tespit edilmiştir. Burada da 935,1 eV'deki bu pikin, güçlü bir etkileşimi olan Cu-O-Zr türlerinden kaynaklı olabileceği düşünülmektedir.

Şekil 4.17'de görüldüğü gibi, 935,1 eV piki kullanılmış katalizör yapısından da kaybolmamıştır. Beşinci defa kullanılan katalizörde 932,7 eV'de ve 930,1 eV'de olmak üzere iki pik daha gözlenmiştir. Cu^{+2} piki, beşinci kullanımdan sonra 932,7 eV'ye kaymıştır (Wang ve diğ., 2017). Cu^{+} ve Cu^{0} piklerini ayırt etmenin zor olduğu bilinmektedir. Böylece 930,1 eV, Cu^{+} veya Cu^{0} ile ilişkilendirilebilir. Ancak bu değer bilinen değerlerden daha düşüktür (Kim ve diğ., 2012, Jiang ve diğ., 2013,Ling ve diğ., 2018). Cu^{0}, bakır, farklı metal türlerle etkileşime girdiğinde daha düşük bağlanma enerjilerine kayabilir (Qin ve Coulombe, 2007). Bu, 930,1 eV'deki pikin Cu^{0}'a atfedilebileceğini gösterebilir. CuO türlerinin, hidrojenasyon reaksiyon ortamında kısmen Cu^{0}'a indirgendiği ancak güçlü etkileşimli Cu-O-Zr türlerinin indirgenemediği görülmektedir. Üstelik, 935,1 eV'deki pik alanının, reaksiyonda

kullanılmamış ve kullanılmış katalizörler arasında değişmediği görülmüştür. Bununla birlikte, 935,1 eV pikinin 933,1 eV pikine oranı, her iki katalizör arasında 0,72 ila 0,78 arasında değişmektedir. Bu durum, 933,1 eV'de Cu^{+2} 'nin kısmi indirgendiği sonucuna bağlanabilir.



Şekil 4.16: %11,8 Co-Cu/ZrO_2 Katalizörünün Cu XPS Sonucu



Şekil 4.17: %11,8 Co-Cu/ZrO_2 Katalizörünün Beşinci Kullanım Sonrası Cu XPS Sonucu

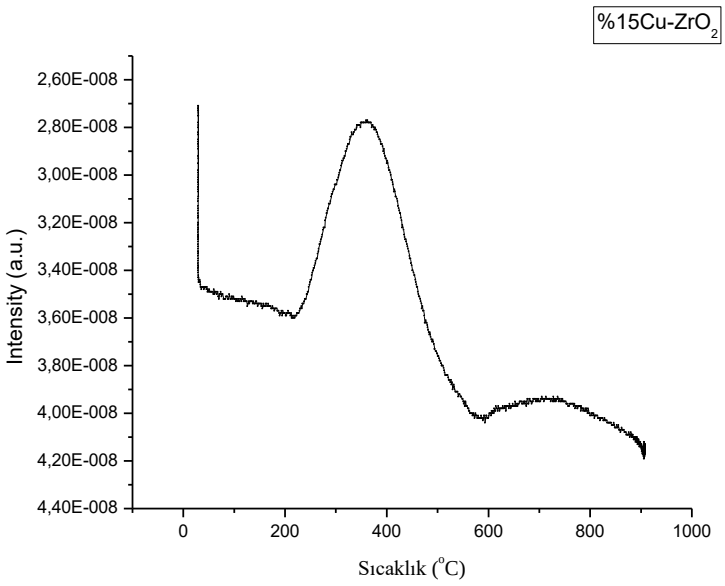
4.1.4. TPR Analiz Sonuçları

Şekil 4.18, Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de %8 Cu/ZrO_2, % 11,8 Co/ZrO_2 ve % 11,8 $Co\text{-}Cu/ZrO_2$, katalizörlerine ait TPR analizi sonuçları yer almaktadır.

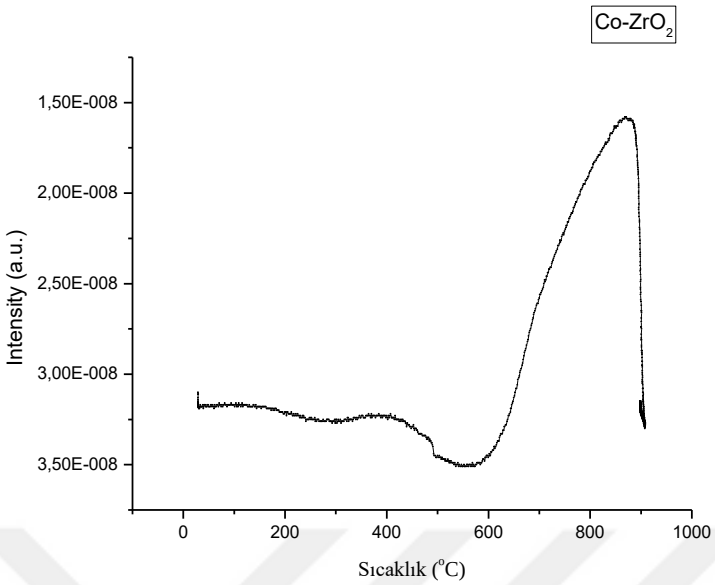
TPR analizi 900 ^oC'de sonlandırılmıştır. Şekil 4.18'de tek bir indirgenme piki görülmektedir. 364 ^oC'de görülen bu pik bakır oksidin metal bakıra indirgenme pikidir (Nguyen-Huy ve diğ., 2019, Villaverde ve diğ., 2013). 580 ^oC'de başlayan pik güçlü etkileşime giren Cu-O-Zr türleri ile ilişkilendirilebilir.

Şekil 4.19'da ilk indirgeme piki yaklaşık 400 ^oC'de görülmektedir. Burada Co^{+3}'ün Co^{+2}'ye indirgendiği düşünülmektedir. Co^{+2}'nin metalik Co'a indirgenmesi 600 ^oC'de başlar 873 ^oC'de maksimum değere ulaşır.

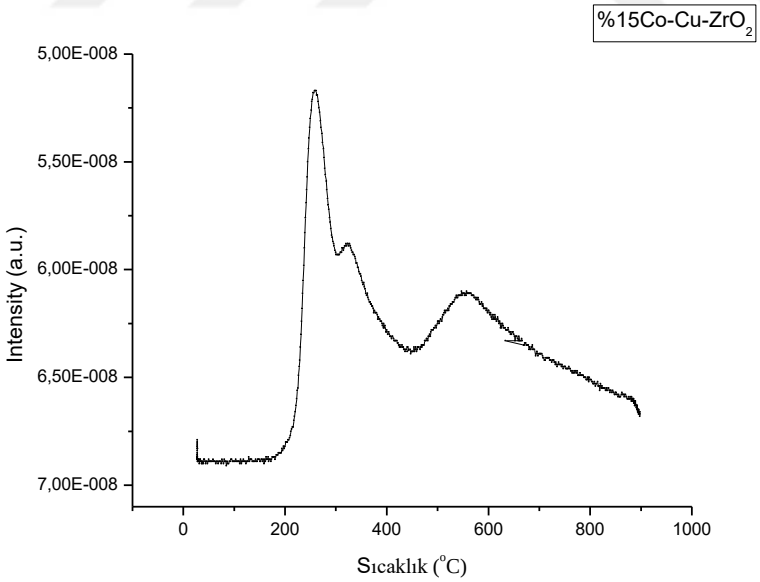
Şekil 4.20'de ise indirgeme pikleri üç noktada görülmektedir. Bu piklerin 262 ^oC, 324 ^oC ve 560 ^oC'de olduğu tespit edilmiştir. İlk pik Cu^{+2}'nin Cu^0'a indirgenmesini, ikinci pik Co^{+3}'ün Co^{+2}'ye indirgenmesini ve son olarak üçüncü pik Co^{+2}'nin Co^0'a indirgenmesini temsil etmektedir. Toplam indirgemenin yaklaşık 600 ^oC'den önce tamamlanmasının sebebinin, indirgeme sırasında metallerden oksit fazlarına hidrojen yayılma (spillover) etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.18: %8 $Cu\text{-}ZrO_2$ Katalizörüne Ait TPR Sonucu



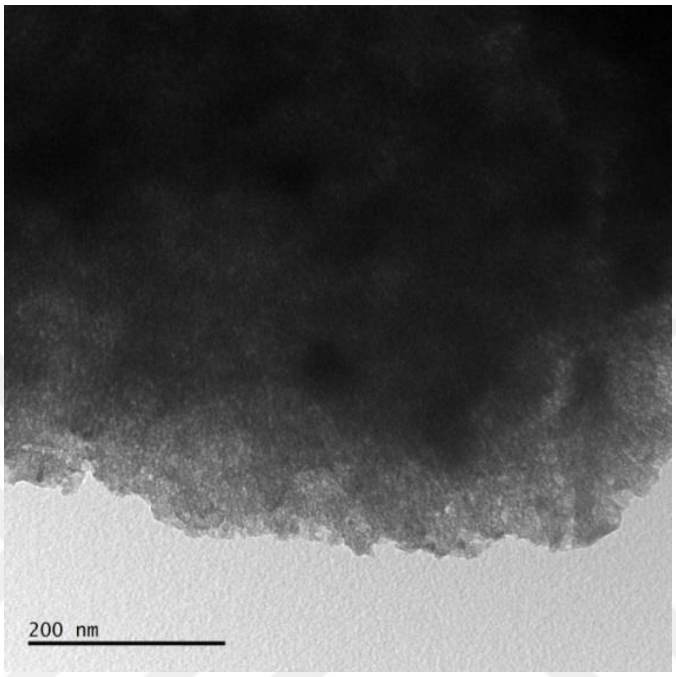
Şekil 4.19: 11,8 Co-ZrO_2 Katalizörüne Ait TPR Sonucu



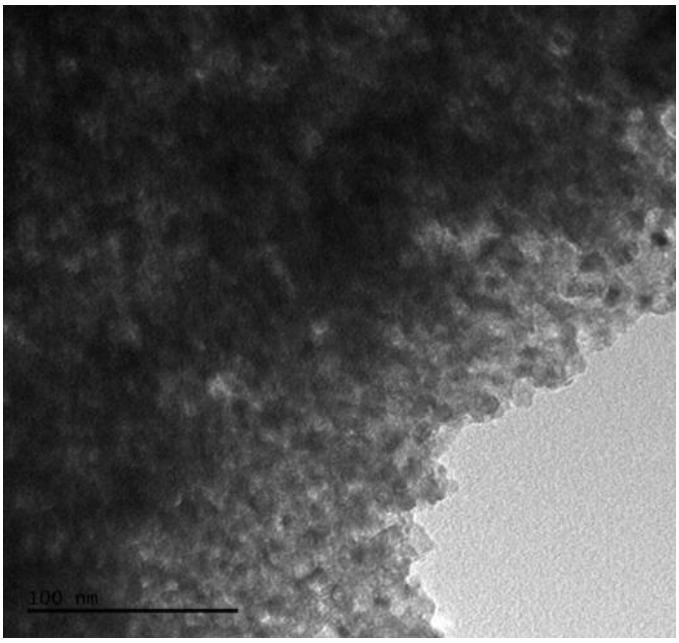
Şekil 4.20: 11,8 Co-Cu-ZrO_2 Katalizörüne Ait TPR Sonucu

4.1.5. TEM Analiz Sonuçları

Şekil 4.21 ve Şekil 4.22'de Cu/ZrO_2 ve $CoCu/ZrO_2$ katalizörlerinin TEM çekimlerinde homojen bir dağılım görülmektedir.



Şekil 4.21: Cu/ZrO_2 Katalizörünün TEM Çekimi



Şekil 4.22: $Co\text{-}Cu/ZrO_2$ Katalizörünün TEM Çekimi

4.2.FURFURAL'IN FARKLI KATALİZÖRLER İLE HİDROJENASYON REAKSİYONLARI

ZrO_2, Cu/ZrO_2, Co/ZrO_2, $Co\text{-}Cu/ZrO_2$ ve $Co\text{-}Cu/SiO_2$ gibi farklı katalizörler kullanarak furfuralın hidrojenasyon reaksiyonları, 200 ^oC'de, 4 saat ve 15 bar başlangıç H_2 basıncı altında gerçekleştilmiştir. Reaksiyon sonucu furfural dönüşümü, furfuril alkol (FA) ve 2-metilfuran (2-MF) verimleri Tablo 4.2'de yer almaktadır.

Tablo 4.2: Farklı Katalizörler ile Gerçekleştirilen Hidrojenasyon Reaksiyonlarının Sonuçları

	Katalizör				
	ZrO_2	Cu/ZrO_2	Co/ZrO_2	$Co\text{-}Cu/ZrO_2$	$Co\text{-}Cu/SiO_2$
%Furfural Dönüşümü	11,5	83,1	42,5	100	82,6
% FA Verimi	14,3	66,3	32,5	16,2	10,2
% 2-MF Verimi	-	9,2	-	77.5	-

Reaksiyon koşulları: 0,2 g katalizör, 23 g İPA, 0,016 g n-dekan (standart) ve 0,5 g furfural

Burada katalizörlerin destek maddesi üzerindeki bakır miktarları ağırlıkça %8, kobalt miktarları ise ağırlıkça %7,9'dur. Tablo 4.2'de görüldüğü gibi en yüksek FA verimi (% 66,3) Cu/ZrO_2 katalizörü kullanılarak elde edilmiştir. En yüksek 2-MF verimi (% 77,5) ise $Co\text{-}Cu/ZrO_2$ katalizörü ile elde edilmiştir. Cu/ZrO_2 katalizörü, furfuralın hidrojenasyon reaksiyonunun FA yönünde ilerlemesini teşvik eder. Co/ZrO_2 katalizörü ile yapılan çalışmada 2-MF verimi elde edilememiş olmasına rağmen, Co ve Cu yapılarının birlikte olduğu katalizörde % 77,5 2-MF verimi elde edilmiştir. Katalizör yapısındaki kobalt, hidrojenasyon reaksiyonunda bakır yardımı ile oluşan FA'nın hidrojenoliz reaksiyonu ile 2-MF'ye dönüşümünü kolaylaştırır. Co-Cu ikili yapısı aynı zamanda $Co\text{-}Cu/SiO_2$ katalizöründe de olmasına rağmen 2-MF verimi elde edilememiş ve FA verimi ise sadece % 10,2'dir. Bu sonuçtan yola çıkılarak, katalizör içeriğindeki metal yapılar kadar, kullanılan destek yapının da ne kadar önemli olduğu anlaşılmaktadır. ZrO_2'in, katalizör aktivitesini FA ve 2-MF oluşumu yönünde doğrudan etkilediği görülmüştür. Bu nedenle, furfuralın FA'ya dönüşümü için yapılan hidrojenasyon reaksiyonlarında Cu/ZrO_2 katalizörü, furfuralın 2-MF'ye dönüşümü için yapılan hidrojenasyon reaksiyonlarında da $Co\text{-}Cu/ZrO_2$ katalizörü kullanılarak çalışmalar detaylı olarak incelenmiştir.

4.3. CU/ZRO$_2$ KATALİZÖRÜ İLE FURFURAL'DAN FURFURİL ALKOL ELDESİ

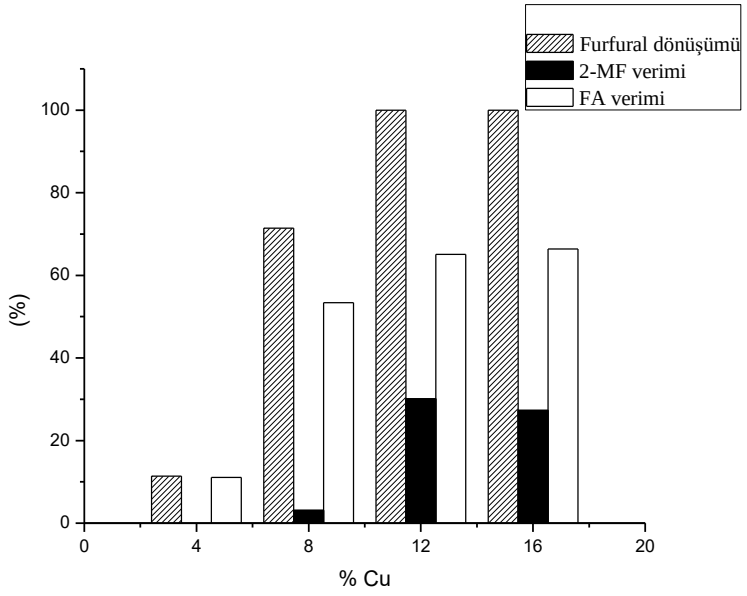
Bu çalışmada, bakırın farklı oranları kullanılarak, ZrO_2 destekli katalizörler sentezlenmiştir. Ağırlıkça %4, %8, %12 ve %16 bakır içerecek şekilde hazırlanan katalizörler, 200 ^oC, 3 saat ve 10 bar başlangıç H_2 basıncı altında gerçekleştirilen reaksiyonlarda kullanılmış ve furfural dönüşümü ile FA verimi sonuçları Tablo 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.3: Cu/ZrO_2 Katalizörünün Farklı Cu Oranlarında Gerçekleştirilen Reaksiyonların Sonuçları

	% Cu			
	% 4	% 8	% 12	% 16
% Furfural Dönüşümü	11,4	71,4	100	100
% FA Verimi	11,1	53,4	65,1	66,4
% 2-MF Verimi	-	3,1	30,1	27,3

Reaksiyon koşulları: 0,2 g katalizör, 23 g İPA, 0,016 g n-dekan (standart) ve 0,5 g furfural

Şekil 4.23'te de görüldüğü gibi, bakır miktarının artması ile furfural dönüşümü artmıştır. Ancak % 12Cu içeriğinden daha yüksek Cu içerikli katalizör kullanıldığında, FA veriminde önemli bir artış gözlenmemiştir. Cu/ZrO_2 katalizörü ile yapılan hidrojenasyon reaksiyonlarının üzerine hidrojen basıncı, katalizör miktarı, sıcaklık ve süre etkisi %12 Cu içerikli katalizör kullanılarak incelenmiştir.



Şekil 4.23: Farklı Cu Oranlarının % Furfural Dönüşümü ve % Ürün Verimleri Üzerine Etkisi

4.3.1. H_2 Basıncının Reaksiyon Üzerine Etkisi

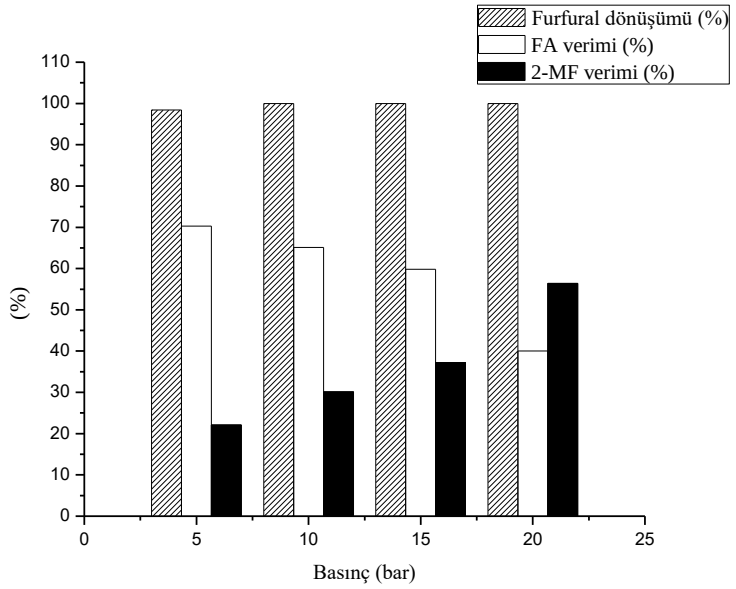
Furfural hidrojenasyon reaksiyonlarında basınç, furfural dönüşümünü ve ürün verimini etkileyen en önemli farktörlerden biridir. Farklı hidrojen basınçları altında denemeler yaparak, basıncın dönüşüm ve verim üzerinde etkisi incelenmiştir. Reaksiyonlar 200 ^oC sıcaklık ve 3 saatlik sürede 5 bar,10 bar,15 bar ve 20 bar başlangıç H_2 basınçları için yapılmıştır. Tablo 4.4'de gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda furfural dönüşümü, FA ve 2-MF verim sonuçları yer almaktadır.

Tablo 4.4: Farklı Basınçlar Altında Gerçekleştirilen Reaksiyonların Sonuçları

	Basınç (bar)			
	5	10	15	20
% Furfural Dönüşümü	98,4	100	100	100
% FA Verimi	70,3	65,1	59,8	40
% 2-MF Verimi	22,1	30,1	37,2	56,4

Reaksiyon koşulları: 0,2 g katalizör, 23 g İPA, 0,016 g n-dekan (standart) ve 0,5 g furfural

Şekil 4.24'te de görüldüğü gibi basınç artışı ile FA veriminde düşme, 2-MF veriminde ise artma meydana gelmiştir. Düşük hidrojen basınçlarında reaksiyonlar FA oluşumu yönünde sonuç vermiştir.



Şekil 4.24: Basınç Değişiminin % Furfural Dönüşümü ve % Ürün Verimleri Üzerinde Etkisi

4.3.2. Katalizör Miktarının Reaksiyon Üzerine Etkisi

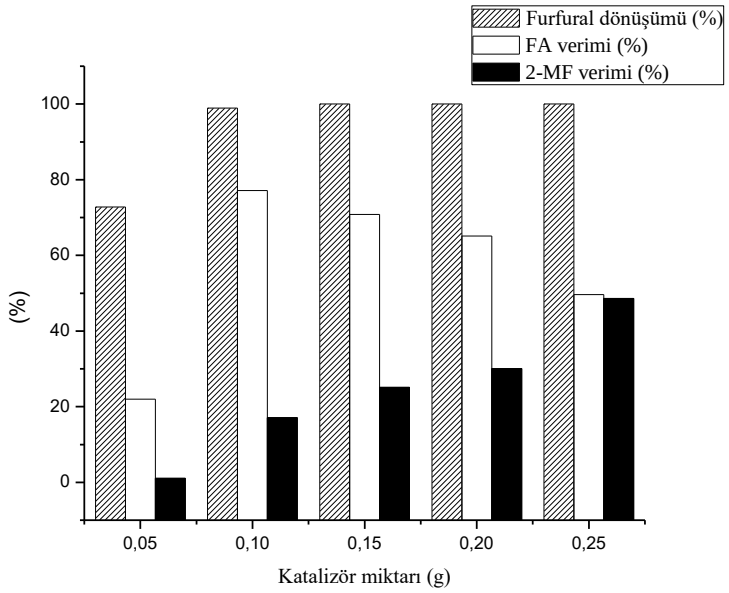
Reaksiyonlarda furfural dönüşümü ve ürün verimlerini etkileyen bir diğer parametre de katalizör miktarıdır. Katalizörün farklı miktarları kullanılarak reaksiyonlar üzerine etkisi incelenmiştir. Reaksiyonlar 200 ºC sıcaklık ve 3 saatlik sürede 10 bar başlangıç H_2 basıncı altında, 0,05 g, 0,1 g, 0,15 g, 0,2 g ve 0,25 g gibi farklı katalizör miktarları ile gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.5'de reaksiyon sonuçları verilmiştir.

Tablo 4.5: Farklı Katalizör Miktarlarında Gerçekleştirilen Reaksiyonların Sonuçları

	Katalizör Miktarı (g)				
	0,05	0,1	0,15	0,2	0,25
%Furfural Dönüşümü	22	98,9	100	100	100
%FA Verimi	20,5	77,1	70,8	65,1	49,6
% 2-MF Verimi	-	17,1	25,1	30,1	48,6

Reaksiyon koşulları: 23 g İPA, 0,016 g n-dekan (standart) ve 0,5 g furfural

Şekil 4.25'te de görüldüğü gibi katalizör miktarının 0,1 g'a kadar artışı furfural dönüşümünü ve FA verimini arttırmış, daha yüksek katalizör miktarı ise FA verimi üzerinde olumsuz etki yaratmıştır. Katalizör miktarındaki artış, reaksiyonların 2-MF oluşumu yönünde ilerlemesine sebep olmuştur.



Şekil 4.25: Katalizör Miktarlarındaki Değişimin % Furfural Dönüşümü ve % Ürün Verimleri Üzerinde Etkisi

4.3.3. Reaksiyon Sıcaklığının Reaksiyon Üzerine Etkisi

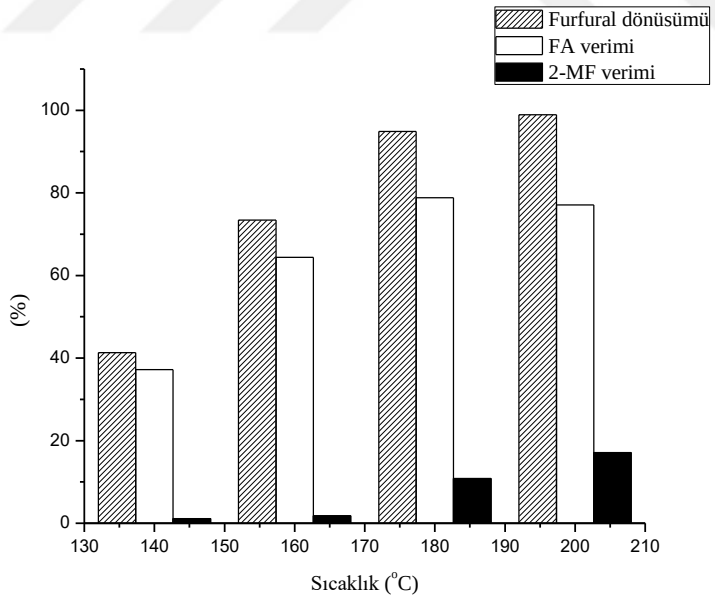
Furfural'ın hidrojenasyon reaksiyonları üzerine sıcaklık etkisini incelemek amacıyla reaksiyonlar, 10 bar başlangıç H_2 basıncı altında 3 saat sürede 0,1 g katalizör miktarı kullanılarak 140 ^oC, 160 ^oC, 180 ^oC ve 200 ^oC gibi farklı sıcaklık koşulları altında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar sonunda furfural dönüşümü, FA ve 2-MF verimleri Tablo 4.6'da verilmiştir.

Tablo 4.6: Farklı Sıcaklıklarda Yapılan Reaksiyonların Sonuçları

	Sıcaklık (^oC)			
	140	160	180	200
%Furfural Dönüşümü	41,3	73,4	94,9	98,9
% FA Verimi	37,2	64,4	78,8	77,1
% 2-MF Verimi	1,1	1,8	10,8	17,1

Reaksiyon koşulları: 0,1 g katalizör, 23 g İPA, 0,016 g n-dekan (standart) ve 0,5 g furfural

Şekil 4.26'da de görüldüğü üzere, sıcaklık artışı ile furfural dönüşümü ve verimler de artmıştır. 180^{o}C'den sonra FA veriminde çok az bir düşme meydana gelmiştir.



Şekil 4.26: Farklı Sıcaklıklarda % Furfural Dönüşümü ve % Ürün Verimlerinin Değişimi

4.3.4. Sürenin Reaksiyon Üzerine Etkisi

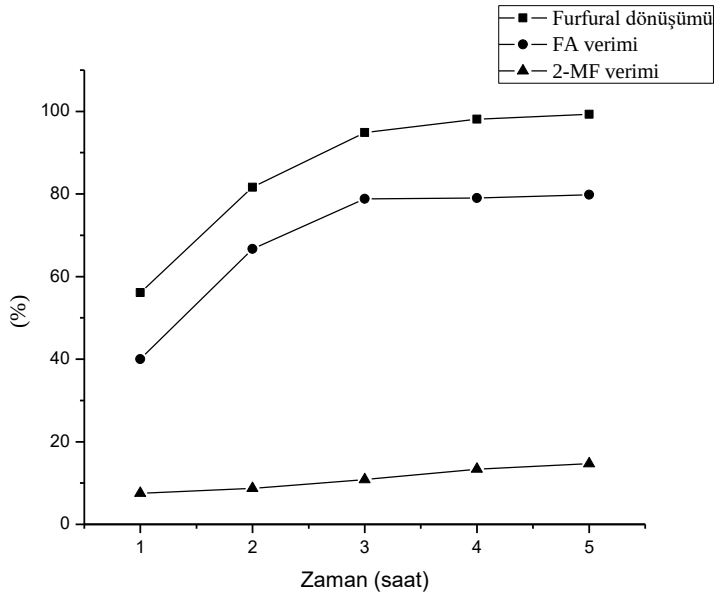
En yüksek FA veriminin 180 ^{o}C'de gerçekleştirilen reaksiyonlar sonunda elde edilmesi üzerine farklı reaksiyon sürelerinin etkisi 180 ^{o}C'de 10 bar başlangıç H_2 basıncı altında 0,1 g katalizör kullanarak 1-5 saat süre aralığında incelenmiştir. Tablo 4.7'de furfural dönüşümü, FA ve 2-MF verim sonuçları verilmiştir.

Tablo 4.7: Farklı Reaksiyon Sürelerinin Dönüşüm ve Verim Üzerinde Etkisi

	Süre (Saat)				
	1	2	3	4	5
%Furfural Dönüşümü	40	81,6	94,9	98,1	99,3
%FA Verimi	37,7	66,7	78,8	79	79,8
% 2-MF Verimi	1,3	8,7	10,8	13,4	14,7

Reaksiyon koşulları: 180 ^{o}C sıcaklık, 0,1 g katalizör, 23 g İPA, 0,016 g n-dekan (standart) ve 0,5 g furfural

Şekil 4.27'de de görüldüğü gibi reaksiyon süresindeki artış, FA verimi ve furfural dönüşümü üzerinde olumlu etki sağlamıştır. 3 saat sonrasında verimde ve dönüşümdeki artış çok az olmuştur.



Şekil 4.27: Farklı Reaksiyon Sürelerinde Furfural Dönüşümü ve ÜrünVerimlerinin Değişimi

4.3.5. Katalizörün Tekrarlanabilirliği

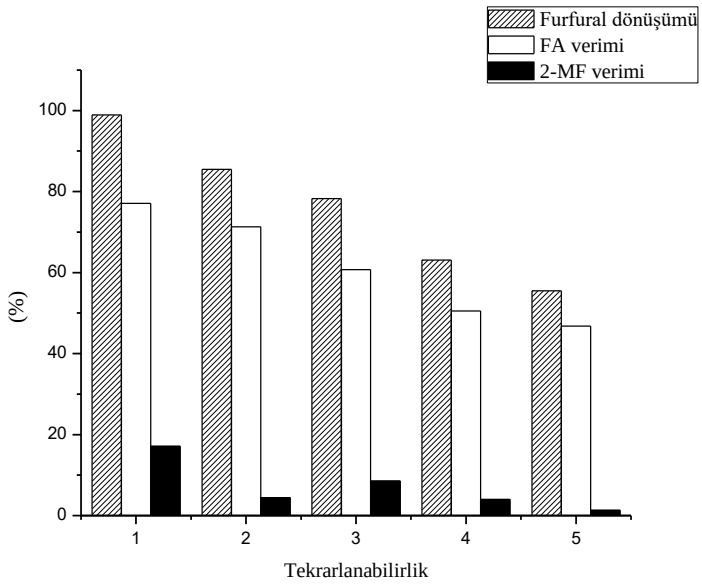
Cu/ZrO_2 katalizörünün tekrar kullanılabilirliğini test etmek amacıyla 200 ^oC'de 10 bar başlangıç H_2 basıncı altında 3 saat süreyle gerçekleştirilen reaksiyon sonunda kullanılan katalizör, santifüjlenerek 3 defa İPA ile yıkandıktan sonra sıvı fazdan ayrılmış, etüvde bir gece boyunca 80 ^oC'de kurutulmaya bırakılmıştır. Ardından kalsinasyon fırınında 500 ^oC'de 4 saat tutularak üzerinde kalmış olabilecek karbon yapıların uzaklaştırılması sağlanmıştır. Kalsinasyon işlemi sonrasında katalizör, aynı reaksiyon koşullarında reaksiyona sokularak katalizörün 5 defa tekrar kullanımı sağlanmıştır. Tablo 4.8'de reaksiyonlar sonucunda elde edilen furfural dönüşümü, FA ve 2-MF verimleri yer almaktadır.

Tablo 4.8: %12 Cu/ZrO_2 Katalizörünün Tekrarlanabilirlik Sonuçları

	Aynı Katalizörün Kullanım Sayısı				
	1	2	3	4	5
%Furfural Dönüşümü	98,9	85,5	78,3	63,1	55,5
%FA Verimi	77,1	71,3	60,7	50,5	46,8
% 2-MF Verimi	17,1	4,4	8,5	4	1,3

Reaksiyon koşulları: 0,1 g katalizör, 23 g İPA, 0,016 g n-dekan (standart) ve 0,5 g furfural

Şekil 4.28'de de görüldüğü gibi Cu/ZrO_2 katalizörünün tekrar kullanımı sonrasında furfural dönüşümlerinde, FA ve 2-MF verimlerinde düşme meydana gelmiştir.



Şekil 4.28: %12 Cu/ZrO_2 Katalizörünün Tekrarlanabilirlik Reaksiyonları ile % Furfural Dönüşümü ve % Ürün Verimlerinin Değişimi

4.4. CO-CU-ZRO$_2$ KATALİZÖRÜ İLE FURFURAL'DAN 2-MF ELDESİ

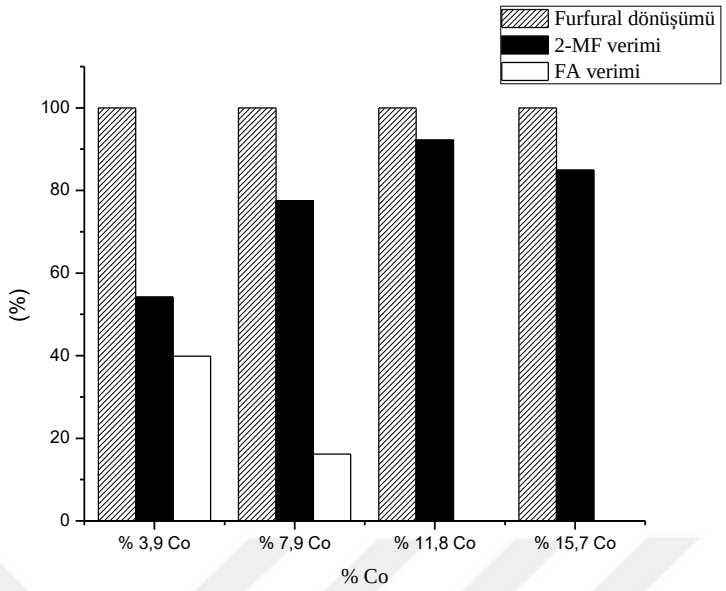
Furfural'ın hidrojenasyon çalışmaları için hazırlanan farklı katalizörler arasında en yüksek 2-MF verimini sağlayan katalizörün Co-Cu/ZrO_2 katalizörü olduğu tespit edilmiştir. Katalizör yapısındaki Co'nun 2-MF verimi üzerinde etkin olduğunun görülmesi üzerine öncelikle Co miktarının katalizör aktivitesi üzerine etkisini incelemek amacıyla farklı Co miktarları içeren katalizörler sentezlenmiştir. Ağırlıkça %3,9, %7,9, %11,8 ve %15,7 Co içerecek şekilde hazırlanan katalizörlerde %8 Cu miktarı sabit tutulmuştur. Hazırlanan katalizörlerin etkinlikleri 200 ^oC, 4 saat ve 15 bar H_2 başlangıç basıncı altında gerçekleşen reaksiyonlarda test edilmiş ve furfural dönüşümü, 2-MF ve FA verimleri Tablo 4.9'da listelenmiştir.

Tablo 4.9: Katalizördeki Co Miktarının Değişiminin Reaksiyon Üzerinde Etkisi

	% Co miktarı			
	3,9	7,9	11,8	15,7
%Furfural Dönüşümü	100	100	100	100
% 2-MF Verimi	54,2	77,5	92,2	84,9
%FA Verimi	39,9	16,2	-	-

Reaksiyon koşulları: 0,2 g katalizör, 23 g İPA, 0,016 g n-dekan (standart) ve 0,5 g furfural

Şekil 4.29 incelendiğinde tüm Co miktarları için furfural dönüşümünün % 100 olduğu görülmüştür. Katalizör yapısındaki Co'nun miktarının artışı ile 2-MF verimi de artmıştır. %15,7 Co içeriği olan katalizör ile elde edilen 2-MF verimi ise düşmüştür. En yüksek 2-MF verimini sağlayan %11,8 Co içerikli katalizör ile furfuralın hidrojenasyon reaksiyonları üzerine farklı reaksiyon koşullarının etkisini incelemek amacıyla denemeler yapılarak 2-MF verimin arttırılması hedeflenmiştir.



Şekil 4.29: Farklı Co Miktarları ile Furfural Dönüşümü ve % Ürün Verimlerinin Değişimi

4.4.1. H_2 Basıncının Reaksiyon Üzerine Etkisi

Furfural hidrojenasyon reaksiyonlarında basınç, dönüşüm ve ürün verimini etkileyen en önemli farktörlerden biridir. Farklı hidrojen basınçları altında denemeler yapılarak furfural dönüşümü, 2-MF ve FA verimleri üzerinde etkisi gözlemlenmiştir. 200 ^oC sıcaklıkta 4 saatlik reaksiyonlar 5 bar, 10 bar, 15 bar ve 20 bar H_2 başlangıç basınçlarında gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.10'da reaksiyonlar sonucunda furfural dönüşümleri ve elde edilen 2-MF ve FA verim sonuçları yer almaktadır.

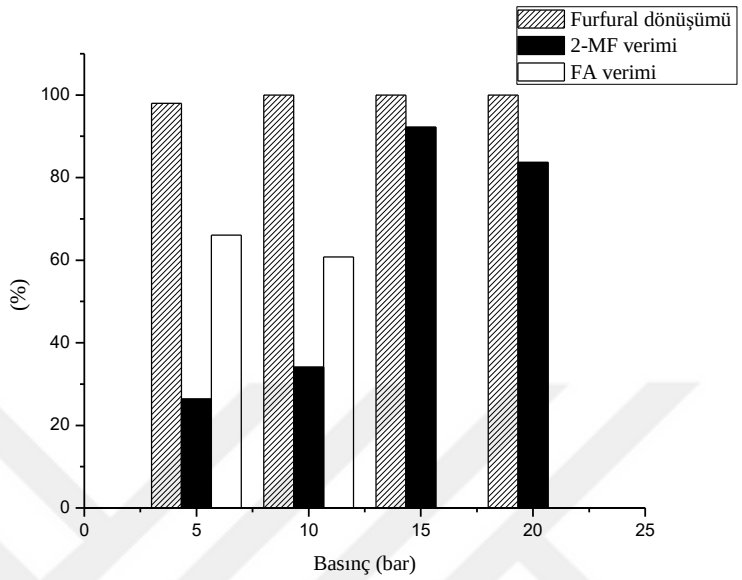
Tablo 4.10: Farklı Basınçlarda Gerçekleştirilen Reaksiyonların Sonuçları

	Basınç (bar)			
	5	10	15	20
%Furfural Dönüşümü	98,0	100	100	100
%2-MF Verimi	26,4	34,1	92,2	83,7
FA Verimi	66,1	60,8	-	-

Reaksiyon koşulları: 0,2 g katalizör, 23 g İPA, 0,016 g n-dekan (standart) ve 0,5 g furfural

Şekil 4.30'da da görüldüğü gibi, FA verimi, basıncın artmasına bağlı olarak düşmüştür. Reaksiyonlarda basınç artışı ile birlikte 2-MF verimi artmış ve en yüksek verim 15 bar basınç kullanıldığında elde edilmiştir. Basıncın 20 bar'a artışı ile verimde bir düşüş meydana gelmiştir. Bu nedenle sonraki reaksiyonlar 15 bar H_2 basıncı altında gerçekleştirilmiştir. 2-MF

verimindeki düşüşün, yüksek basınçlarda reaksiyonun yan ürünlere doğru yönelmiş olabileceğinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.30: Basıncın % Furfural Dönüşüm ve % Ürün Verimleri Üzerindeki Etkisi

4.4.2. Katalizör Miktarının Reaksiyon Üzerine Etkisi

Reaksiyonlarda dönüşüm ve verimi etkileyen bir diğer parametre de katalizör miktarıdır. Katalizörün farklı miktarları kullanılarak reaksiyonlar üzerine etkisi gözlemlenmiştir. Reaksiyonlar 200 ^{o}C sıcaklıkta, 4 saat sürede, 15 bar H_2 başlangıç basıncı altında, 0,1 g, 0,15 g, 0,2 g, 0,25 g ve 0,3 g gibi farklı katalizör miktarları için gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.11'de reaksiyon sonuçları verilmiştir.

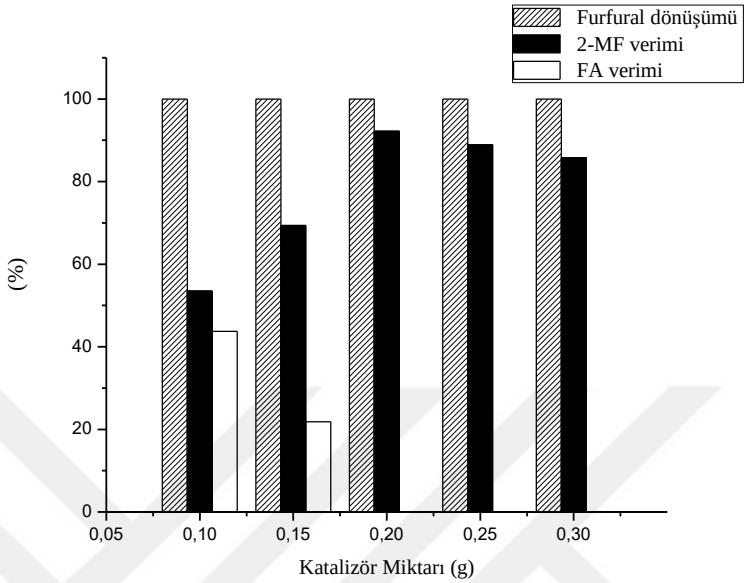
Tablo 4.11: %11,8 Co-Cu/ZrO_2 Katalizörünün Farklı Miktarları ile Yapılan Reaksiyonların Sonuçları

	Katalizör Miktarı (g)				
	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3
%Furfural Dönüşümü	100	100	100	100	100
%2-MF Verimi	53,5	69,4	92,2	88,9	85,8
% FA Verimi	43,7	21,9	-	-	-

Reaksiyon koşulları: 23 g İPA, 0,016 g n-dekan (standart) ve 0,5 g furfural

Şekil 4.31'de de görüldüğü gibi tüm katalizör miktarları için furfural dönüşümü % 100'dür. 2-MF verimi, katalizör miktarının artışı ile artmıştır. 0,2 g'dan sonra 2-MF veriminde düşüş

gözlemlenmiştir. FA verimi ise artan katalizör miktarı ile birlikte azalmış ve katalizör miktarının 0,2 g ve daha fazla olması durumunda FA tespit edilememiştir.



Şekil 4.31: Farklı Miktardaki Katalizörlerin % Furfural Dönüşümü ve % Ürün Verimleri Üzerindeki Etkisi

4.4.3. Reaksiyon Sıcaklığının Reaksiyon Üzerine Etkisi

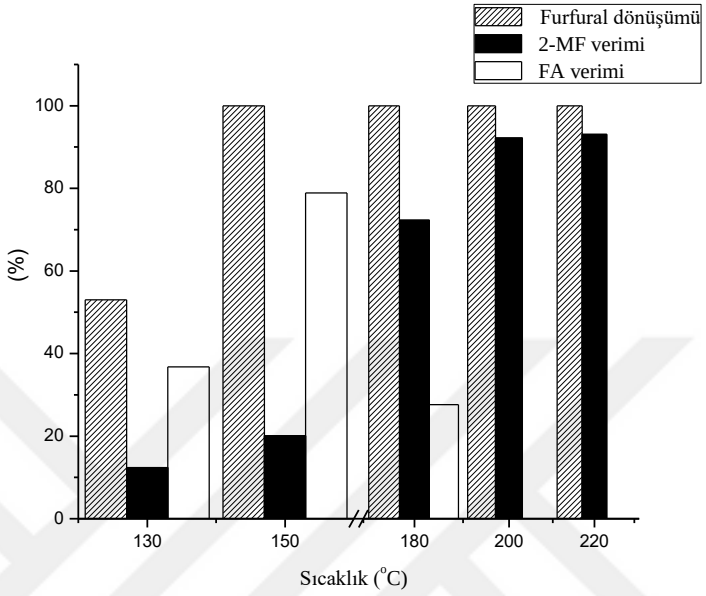
Co-Cu/ZrO_2 katalizörü ile gerçekleştirilen furfuralın hidrojenasyon reaksiyonları üzerine sıcaklık etkisini incelemek amacıyla 15 bar başlangıç H_2 basıncı altında 0,2 g katalizör kullanılarak 4 saat süresince 130 ^oC, 150 ^oC, 180 ^oC, 200 ^oC ve 220 ^oC sıcaklıklarda reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar sonunda furfural dönüşümleri, 2-MF ve FA verimleri Tablo 4.12'de listelenmiştir.

Tablo 4.12: Sıcaklığın Değişimi ile Reaksiyon Üzerinde Etkisi

	Sıcaklık (^oC)				
	130	150	180	200	220
%Furfural Dönüşümü	53	100	100	100	100
%2-MF Verimi	12,4	20,1	72,3	92,2	93,1
% FA	36,7	78,9	27,7	-	-

Reaksiyon koşulları: 0,2 g katalizör, 23 g İPA, 0,016 g n-dekan (standart) ve 0,5 g furfural

Şekil 4.32'de de görüldüğü gibi sıcaklığın artışı ile furfural dönüşümünde ve 2-MF veriminde artış, FA veriminde ise azalma gözlemlenmiştir. 200 ºC'de FA görülmezken 2-MF verimi en yüksek seviyelere ulaşmıştır.



Şekil 4.32: Reaksiyon Sıcaklığının Değişiminin % Furfural Dönüşümü ve % Ürün Verimleri Üzerindeki Etkisi

4.4.4. Sürenin Reaksiyon Üzerinde Etkisi

Farklı reaksiyon sürelerinin furfuralın hidrojenasyon reaksiyonları üzerindeki etkisini incelemek amacıyla reaksiyonlar, 200 ºC'de 15 bar H_2 başlangıç basıncı altında 1, 2, 3, 4, 5, 6 ve 8 saatlik süreler denenmiştir. Tablo 4.13'de furfural dönüşümü, 2-MF ve FA verim sonuçları listelenmiştir.

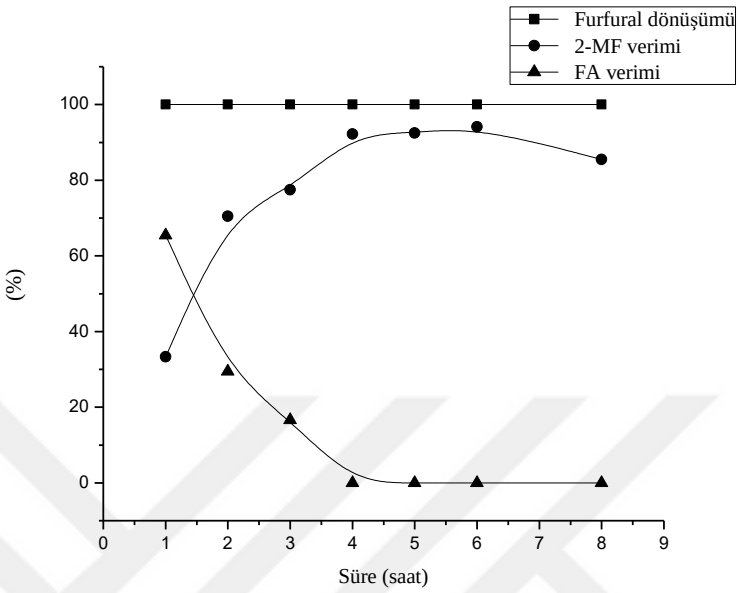
Tablo 4.13: Sürenin Reaksiyon Üzerinde Etkisi

	Süre (saat)						
	1	2	3	4	5	6	8
%Furfural Dönüşümü	100	100	100	100	100	100	100
%2-MF Verimi	33,3	70,5	77,5	92,2	92,5	94,1	85,5
%FA Verimi	65,4	29,5	16,7	-	-	-	-

Reaksiyon koşulları: 0,2 g katalizör, 23 g İPA, 0,016 g n-dekan (standart) ve 0,5 g furfural

Şekil 4.33'te de görüldüğü gibi 200 ºC'de tüm reaksiyon süreleri için furfural dönüşümü % 100 iken 2-MF verimi süre ile artmış en yüksek % 94,1 2-MF verimi 6 saat sonunda elde

edilmiştir. Daha ileri reaksiyon süresinde ise 2-MF verimi düşmüştür. 1. Saatte oluşan FA verimi ise sürenin ilerlemesiyle azalmış, 3 saat sonrasında ise FA'ya rastlanmamıştır.



Şekil 4.33: Reaksiyon Süresinin Değişiminin % Furfural Dönüşümü ve % Ürün Verimlerine Etkisi

4.4.5. Katalizörün Tekrarlanabilirliği

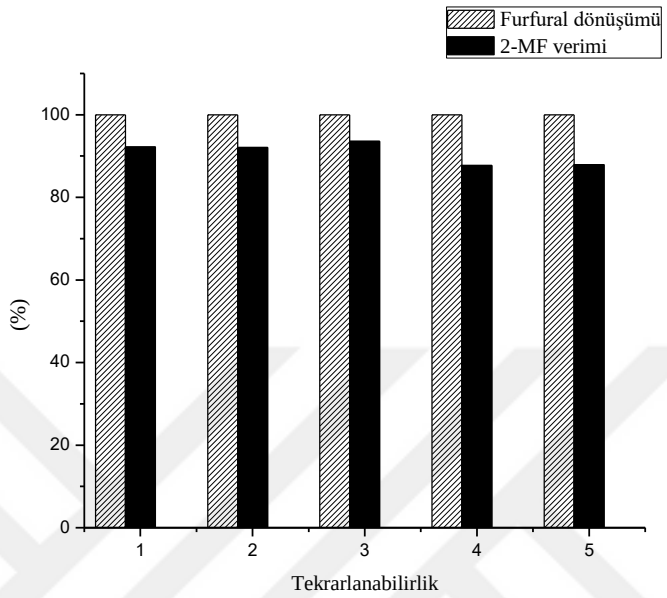
Katalizörün aktivitesinin iyi olmasının yanında katalizörün tekrar tekrar kullanım sonrasında da aktivitesini koruyor olması katalizörün ekonomik olması açısından önemlidir. 200 ºC'de, 4 saat ve 15 bar H_2 başlangıç basıncı altında gerçekleştirilen hidrojenasyon reaksiyonlarında kullanılan $CoCu/ZrO_2$ katalizörü, reaksiyon ortamından ayrılıp 3 defa saf İPA ile yıkama işleminden geçirildikten sonra etüvde bir gece boyunca 80 ºC'de kurutulmaya bırakılmıştır. Kurutma işleminden sonra katalizör kalsinasyon fırınında 500 ºC'de 4 saat tutularak yapısındaki karbon kalıntılarının uzaklaşması sağlanmıştır. Katalizör bu şekilde işlemlerden geçirilerek aynı reaksiyon koşullarında 5 defa kullanılmıştır. Tablo 4.14'te reaksiyon sonuçları yer almaktadır.

Tablo 4.14: %11,8 Co-Cu/ZrO_2 Katalizörünün Tekrarlanabilirlik Reaksiyonları

	Aynı Katalizörün Kullanım Sayısı				
	1	2	3	4	5
%Furfural Dönüşümü	100	100	100	100	100
%2-MF Verimi	92,2	92,1	93,6	87,7	87,9

Reaksiyon koşulları: 0,2 g katalizör, 23 g İPA, 0,016 g n-dekan (standart) ve 0,5 g furfural

Şekil 4.34'te görüldüğü gibi furfural dönüşümünde herhangi bir değişim meydana gelmemiştir. 2-MF veriminde ise ancak 4. ve 5. Kullanım sonrasında ufak bir azalma gözlenmiş, toplamda ise 2-MF veriminde ancak % 4,3 oranında bir düşme meydana gelmiştir.



Şekil 4.34: %11,8 Co-Cu/ZrO_2 Katalizörünün Tekrarlanabilirlik Reaksiyonları ile % Furfural Dönüşümü ve % 2-MF Veriminin Değişimi

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışması kapsamında, furfuralın sıvı faz hidrojenasyon reaksiyonlarıyla yüksek verimlerle furfuril alkol (FA) ve 2-metilfuran (2-MF) üretimlerini sağlayacak etkin ve özgün katalizörlerin sentezlenmesi planlanmıştır. Literatürden Co ve Cu metallerinin furfural hidrojenasyon reaksiyonları üzerinde etkin oldukları bilinmektedir. Bu metallerin gerek tek, gerekse ikili metal ya da oksit formlarının çeşitli destek yapı maddeleri üzerinde hazırlandığı ve farklı reaksiyon koşulları altında etkinliklerinin incelendiği çalışmalar mevcuttur. Karbon, SiO_2, ZnO ve $A1_2O_3$, Cu katalizörler veya diğer metaller için en çok kullanılan destek maddeleridir. Cu/ZrO_2 katalizörü metanol sentezi için CO_2'nin hidrojenasyon reaksiyonlarında yaygın olarak kullanılsa da, Cu/ZrO_2 katalizörünün furfuralın hidrojenasyonu için kullanımı konusunda birkaç çalışmaya rastlanabilmektedir (Samson ve diğ., 2014, Tada ve diğ., 2018). Li ve diğ. (2018), Cu/ZrO_2 katalizörünü emdirme yöntemiyle sentezlemişler, 220 °C'de 2 saat boyunca 6 MPa basınç altında, hidrojen donörü olarak metanol kullanarak test etmişler ve reaksiyon sonrasında % 78 furfural dönüşümü ve % 5.9 FA verimi elde etmişlerdir (Li ve diğ., 2018). Zhang ve diğ. (2018) de furfuraldan siklopentanon sentezi için 500 ºC'de kalsine edilmiş Cu/ZrO_2 katalizörü hazırlamışlar ve 500 °C'lik kalsinasyon sıcaklığının, Cu türleri ve ZrO_2 desteği arasındaki etkileşimlerin bir sonucu olarak Cu^+-O-Zr benzeri yapı oluşumunu önemli ölçüde geliştirebileceği sonucuna varmışlardır (Zhang ve diğ., 2018).

Bu çalışma kapsamında ise farklı olarak ZrO_2, Co/ZrO_2, Cu/ZrO_2, $Co\text{-}Cu/ZrO_2$ ve $Co\text{-}Cu/SiO_2$ katalizörleri sol-jel yöntemiyle sentezlenerek furfural hidrojenasyonu üzerindeki etkinlikleri incelenmiştir. 200 ºC'de 15 bar H_2 basıncı altında 4 saat süren hidrojenasyon reaksiyon sonuçlarına göre en yüksek FA verimini (% 66,3) sağlayan katalizörün Cu/ZrO_2, en yüksek 2-MF verimini (% 77,5) sağlayan katalizörün ise $Co\text{-}Cu/ZrO_2$ katalizörü olduğu tespit edilmiştir. Co/ZrO_2 katalizörü ile yapılan çalışmada 2-MF elde edilememiş olmasına rağmen Co ve Cu yapılarının birlikte olduğu katalizör ile % 77,5 2-MF verimi elde edilmiştir. Katalizör yapısındaki kobalt, bakır yardımı ile oluşan furfural alkolün hidrojenoliz reaksiyonu ile 2-MF'ye ilerlemesini kolaylaştırmaktadır. Co ve Cu yapıları aynı zamanda $Co\text{-}Cu/SiO_2$ katalizöründe de olmasına rağmen 2-MF elde edilememiş ve FA verimi ise sadece % 10,2'dir. Bu sonuç doğrultusunda metal bileşik kadar kullanılan destek yapının da ne kadar önemli

olduğu anlaşılmaktadır. Cu'nun furfural hidrojenasyonunda etkili bir metal olmasının yanı sıra ZrO_2 de Cu için iyi bir destektir. ZrO_2'in tek başına kullanımı ile % 14,3 furfural dönüşümü ve % 11,5 FA verimi sağlanabilmişken ZrO_2 üstünde tek başına Cu olması ya da Cu-Co yapılarının birlikte olmasıyla çok daha yüksek miktarlarda FA ya da 2-MF elde edilebilmektedir. Böylece elde edilen FA ve 2-MF verimlerinin iyileştirilmesi amacıyla Cu/ZrO_2 ve $Co\text{-}Cu/ZrO_2$ katalizörleri ile çeşitli parametre çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Ağırlıkça farklı Cu miktarları içeren (%4, %8, %12 ve %16) Cu/ZrO_2 katalizörleri sentezlenerek furfural dönüşümü ve FA verimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Katalizördeki Cu miktarındaki artış FA verimini ve furfural dönüşümünü arttırmıştır. Bununla birlikte, FA verimi %12 ve 16 Cu içeren Cu/ZrO_2 katalizörler için yakın sonuçlar verdiği için %12 Cu içeren Cu/ZrO_2 katalizörü ile basınç, katalizör miktarının değişimi, sıcaklık ve süre gibi parametre çalışmaları gerçekleştirilerek FA veriminin yüksek olduğu koşullar belirlenmeye çalışılmıştır. Hidrojen basıncı, reaksiyon ürünlerinin verimi üzerinde çok etkilidir. Basınç arttığında, FA veriminde düşme ve 2-MF veriminde artma meydana gelmiştir. Tepkimeler düşük basınçlarda FA oluşumu lehine ilerlemektedir. Yüksek basınçlarda ise oluşan FA'nın 2-MF oluşumu yönünde ilerlediği anlaşılmaktadır. Katalizör miktarının reaksiyonlar üzerine etkisini incelemek amacıyla 0,05-0,25 g aralığında değişen miktarlardaki katalizörlerle reaksiyonlar yapılmıştır. 0,5 g furfuralın hidrojenasyon reaksiyonları için 0,05 g katalizörün oldukça yetersiz olduğu, 0,1 g katalizör ile % 98,9 furfural dönüşümü ve % 77,1 FA'e ulaşıldığı ancak daha yüksek miktarlardaki katalizörler ile tüm furfuralın dönüşümünün sağlanmasına rağmen FA veriminin 2-MF vermek üzere azaldığı görülmüştür. MF verimi, katalizör miktarının 0,1 g'den 0,25 g'ye yükselmesiyle artmıştır. Daha yüksek katalizör miktarı ve aktif bölgesinde artış, 2-MF oluşumu yönüne doğru hidrojenleme/hidrojenoliz reaksiyonlarını kolaylaştırmaktadır. Reaksiyonlar üzerine sıcaklığın etkisi incelendiğinde, hem furfural dönüşümü hem de FA verimi, sıcaklığın 180 ^oC'ye yükselmesi ile artmıştır. En yüksek % 78,8 FA verimi 180 ^oC'de elde edilmiştir. Furfural dönüşümü 200 ^oC'de artmasına rağmen, FA verimi 180 ^oC'den sonra neredeyse sabit kalmıştır. Yüksek sıcaklıklarda yüksek furfural dönüşümüne rağmen FA veriminin değişmemesi, 2-MF verimindeki artıştan kaynaklanmaktadır. Yüksek reaksiyon sıcaklıkları 2-MF oluşumu lehinedir. Sürenin reaksiyonlar üzerine etkisini incelemek amacıyla reaksiyonlar 180 ^oC'de gerçekleştirilmiştir. Furfural dönüşümü ve FA veriminin ilk üç saat içinde arttığı, daha sonraki sürelerde ise 2-MF veriminin arttığı görülmüştür. Bu durum, furfuralın başlangıç reaksiyon sürelerinde FA'ya

dönüştüğü ve ilerleyen sürelerde ise reaksiyonların FA'den 2-MF oluşumu yönünde ilerlediğini göstermektedir. %12 Cu içeren Cu-ZrO_2 katalizörü kullanılarak 180 ^oC reaksiyon sıcaklığında, 10 bar H_2 basıncı altında, 0,5 g furfural, 0,1 g katalizör ve 23 g (30 ml) çözücünün (İPA) kullanıldığı reaksiyon ortamında, 3 saat süreyle % 94,9 furfural dönüşümü ve % 78,8 FA verimi elde edilmiştir. Cu/ZrO_2 katalizörünün yeniden kullanılabilir özelliğini ortaya koymak için 200 ^oC'de 3 saat 10 bar H_2 basıncı altında reaksiyonlar 5 kez tekrarlanmıştır. Furfural dönüşümü, FA ve 2-MF verimlerinde, katalizörün yeniden kullanım sayısı arttıkça azalma meydana gelmiştir. Katalizörün tekrar kullanım sonrasında BET yüzey alanının 68,9'dan 16,2 m^2/g'ye düşmesi, yeniden kullanımdan sonra katalizör aktivitesindeki azalmanın nedeni olabilir. Zhang ve Chen (2017), % 40 H_2/N_2'de aktive edilen Cu_2Al katalizörleri ile benzer bir sonuç gözlemlemişlerdir (Zhang ve Chen, 2017). Katalizörün reaktivasyonu amacıyla kalsinasyonu sırasında katalizör partikülünün sinterlenmesinin yüzey alanında düşüşe yol açtığı sonucuna varmışlardır. Katalizör her kullanım sonrasında kalsine edildiğinden, yüzey alanındaki azalma dolayısıyla, furfural ve katalitik aktif sitenin teması kısmen engellenmiş olabilir.

Cu/ZrO_2 katalizörünün kullanılmasında en büyük avantaj, düşük sıcaklık ve basınçlarda etkinliğinin yüksek olması ve furfuralın hidrojenasyon reaksiyonunu furfural alkol yönünde ilerlemesini teşvik etmesidir. Literatürde, O'Driscoll ve diğ. gerçekleştirdikleri denemelerde Cu/SiO_2 katalizörü kullanarak, 100 ^oC reaksiyon sıcaklığında, 20 bar H_2 basıncı altında, 25 ml (29 g) furfural, 1 g katalizör ve 175 ml çözücü (etanol) kullanıldığı reaksiyon ortamında, 5 saat süreyle % 29 furfural dönüşümü ve %1'in altında FA seçimliliği elde etmişlerdir (O'Driscoll ve diğ., 2017). Fu ve diğ.nın gerçekleştirdiği denemelerde %10Cu/Al_2O_3 katalizörü ile, 210 ^oC reaksiyon sıcaklığında, 2 g formik asit (hidrojen kaynağı), 1 g furfural, 0,15 g katalizör ve 10 g İPA'nın kullanıldığı reaksiyon ortamında, 4 saat süreyle % 31,2 furfural dönüşümü ve % 20,9 FA verimi elde edilmiştir (Fu ve diğ., 2017).

Furfuralın hidrojenasyon reaksiyonunda oluşan FA'nın 2-MF'ye dönüşmesini kolaylaştıran Co-Cu/ZrO_2 katalizörü olup değişik miktarlarda Co içeren katalizörler hazırlanarak 2-MF oluşumu üzerine etkisi incelenmiştir. Ağırlıkça %3,9, %7,9, %11,8 ve %15,7 Co içeren Co-Cu/ZrO_2 katalizörler sentezlenerek 200 ^oC'de 4 saat 15 bar H_2 basıncı altında, furfural dönüşümü ve ürün verimleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Katalizör yapısındaki Co miktarı arttıkça 2-MF verimi de artmış ancak % 15,7 Co içeren katalizör ile 2-MF veriminde düşme görülmüştür. Furfural dönüşümü tüm katalizörler için % 100 olmuş ve % 15,7 Co

içerikli katalizör ile oluşan 2-MF, yan ürünlere dönüşmüştür. En yüksek % 92,2 2-MF verimi %11,8 Co içeren Co-Cu/ZrO_2 katalizörü ile elde edilmiştir. %3,9 Co içeren katalizör ile en yüksek % 39,9 FA verimi elde edilmiş ve artan Co içeriği ile FA verimi azalmış ve %11,8 ve %15,7 Co içeren katalizörler ile FA gözlenmemiştir. Hidrojen basıncı, katalizör miktarı, sıcaklık ve reaksiyon süresinin 2-MF verimi üzerindeki etkileri de %11,8 Co içeren Co-Cu/ZrO_2 katalizörü kullanılarak incelenmiştir. 5 ve 10 bar H_2 basıncı altında sırasıyla % 66,1 ve % 60,8 verim ile FA alkol oluşmuşken H_2 basıncındaki artış ile FA verimi düşmüş ve 2-MF verimi artmıştır. Hidrojen basıncındaki artış reaksiyon çözeltisinde hidrojenin çözünürlüğünü arttırarak katalizörün aktif bölgesi üzerinde furfuralın hidrojenlenmesini kolaylaştırmaktadır (Wang ve diğ., 2017). En yüksek % 92,2 2-MF verimi, 15 bar H_2 başlangıç basıncı altında elde edilmiştir. Basıncın 20 bar'a yükselmesiyle birlikte, 2-MF veriminde bir düşüş meydana gelmesi reaksiyonun 2-MF'den yan ürün oluşumu lehine kaydığını göstermiştir. Katalizör miktarının reaksiyon ortamındaki artışı, Cu/ZrO_2 katalizöründe olduğu gibi reaksiyonda oluşan FA veriminde azalma ve 2-MF oluşumunda artmaya neden olmuştur. 2-MF verimi, katalizör miktarındaki artışla artmış ve 0,2 g katalizör ile % 92,2'ye ulaşmıştır. 0,2 g'den fazla katalizör kullanılması durumunda, reaksiyon, 2-MF'nin azalması yönünde ilerlemiştir (Dong ve diğ., 2015, Srivastava ve diğ., 2015, Srivastava ve diğ., 2018). Sıcaklığın 2-MF verimi üzerine etkisi, 130 ^oC ila 220 ^oC arasındaki sıcaklıklarda incelenmiş ve 150 °C'deki reaksiyonda, en yüksek % 78,9 FA oluşumu meydana gelmiştir. Bununla birlikte, FA verimi 180 ^oC'de hızlı bir şekilde % 27,7'ye düşmüş ve 180 ^oC'den sonra FA gözlenmemiştir. Sıcaklıktaki artış, FA'da C=O bağının hidrojenolizini kolaylaştırmakta ve böylece yüksek sıcaklıklar, 2-MF oluşumu açısından avantajlı olmaktadır. 2-MF verimi 200 ^oC'de % 92,2'ye ulaşmış ve daha sonra 220 ^oC'de hemen hemen sabit kalmıştır. 200 ^oC'de 1-8 saat arasındaki reaksiyon sürelerinde furfuralın ürünlere dönüşümü ilk saatte tamamlanmış ancak ürünlerin dağılımı ilerleyen saatlerde değişmiştir. İlk saatte en yüksek FA verimi (% 65,4) elde edildikten sonra, FA verimi ilerleyen sürelerde hızla azalmış ve 4. saatte FA oluşumu tespit edilememiştir. FA verimi azaldıkça 2-MF verimi artmış ve 6 saatin sonunda % 94,1'e ulaşmıştır. Furfural'ın ilk saatlerde FA'ye hidrojenlenmesinden sonra, FA'nın daha ileri sürelerde 2-MF'ye dönüştüğü ve 6 saatten sonra 2-MF'nin de yan ürünlere dönüştüğü görülmüştür. Co-Cu/ZrO_2 katalizörünün tekrar kullanılabilirliği 15 bar H_2 basıncı altında 4 saat boyunca 200 ^oC'de 5 defa test edilmiş ve her reaksiyon sonrasında katalizör yüzeyi üzerinde bulunabilecek karbon kalıntısının giderilmesi amacıyla katalizör 4 saat

boyunca 500 ° C'de kalsine edilmiştir. 2-MF verimi ilk üç kullanım sonrasında değişmemekle birlikte 4. ve 5. kullanım sonrasında 2-MF verimi sadece % 87,9'a düşmüştür. Beş kullanım sonrasında 2-MF verimi en fazla % 4,3 oranında azalmıştır. Co-Cu/ZrO_2 katalizörünün beşinci kullanım sonrasında kalsinasyonla daha fazla kristalleşmeye bağlı olarak BET yüzey alanı 61,18 'den 42,33 m^2/g'a düşmüştür ancak reaksiyon öncesi ve sonrası katalizörün genel yapısı XRD desenlerinde değişmemiştir.

Co-Cu/ZrO_2 katalizörleri ile yapılan reaksiyon sonuçlarına göre, literatürde Co ve Cu yapıları içeren katalizörlerle ilgili mevcut çalışmalara nispeten daha hafif koşullarda (özellikle düşük H_2 basıncı altında) daha iyi 2-MF verimleri elde edilmiştir. %11,8 Co içeren Co-Cu/ZrO_2 katalizörü kullanılarak 200 ^oC reaksiyon sıcaklığında, 15 bar H_2 basıncı altında, 0,5 g furfural, 0,2 g katalizör ve 23 g (30 ml) çözücü (İPA) kullanıldığı reaksiyon ortamında, 4 saat sonunda % 100 furfural dönüşümü ve % 92,2 2-MF verimi, 6 saat sonunda ise % 94,1 2-MF verimi elde edilmiştir. Srivastava ve diğ., SBA-15 destekli Co-Cu katalizörleri kullanılarak 4 saat boyunca 170 ° C'de 2 MPa H_2 basıncında % 99 furfural dönüşümü ve % 80 furfuril alkol seçimliliği elde etmişlerdir (Srivastava ve diğ., 2015). Srivistava ve diğ., Cu-Co/Al_2O_3 katalizörünün furfuralın 2-MF'ye dönüşümü üzerindeki etkisini incelemişler ve en fazla % 87 2-MF verimine 220 ^oC'de 4.0 MPa H_2 basıncı altında 5 saatte 0,75 g katalizör yüklemesi ile istatistiki araç olarak Taguchi metodu kullanarak ulaşmışlardır (Srivastava ve diğ., 2018). Nguyen-Huy ve diğ., mezopor yapılı CuCo oksit katalizörleri sentezlemişler ve 2,0 MPa H_2 altında 9 saat sonunda yaklaşık % 70 furfural dönüşümü ve% 60 MF verimi Cu_1Co_5 katalizörü ile sağlamışlardır (Nguyen-Huy ve diğ., 2019). Wang ve diğ., farklı destek kullanarak Cu-Co/C katalizörünü sentezleyerek 0,7 g katalizör, ağırlıkça %15 furfural, 30 bar H_2 basıncı altında, 140 ^oC sıcaklığında ve 1 saat reaksiyon sonucunda %98,7 furfural dönüşümü ve %97,7 FA seçimliliği elde edilmiştir (Wang ve diğ., 2017). Fu ve diğ.nın gerçekleştirdiği denemelerde benzer katalizör ile (%10Ni-%10Cu/Al_2O_3), 210 ^oC reaksiyon sıcaklığında, 2 g formik asit (hidrojen kaynağı) , 1g furfural, 0,15 g katalizör ve 10 g İPA kullanıldığı reaksiyon ortamında, 4 saat süreyle %97,4 furfural dönüşümü ve % 75,6 2-MF verimi elde edilmiştir (Fu ve diğ., 2017).

Cu/ZrO_2 ve Co-Cu/ZrO_2 katalizörlerinin XRD analizlerinin sonuçlarında ZrO_2'in tetragonal yapı pikleri tespit edilmiş ancak özellikle düşük Cu ve Co içerikli katalizörler için CuO ve Co_3O_4 yapılarını temsil eden herhangi bir pike rastlanmamıştır. En fazla %16 Cu içeriğine

sahip Cu/ZrO_2 katalizör yapısında CuO'yu temsil eden 2θ 38,4° piki tespit edilmiştir. Beşinci kullanım sonrası %12 Cu içeren Cu/ZrO_2 katalizörünün XRD deseninde de Cu metalini temsil eden 2θ 43,0° piki tespit edilmiştir. Cu^o metalinin kullanılmış katalizörde bulunması, hidrojenasyon reaksiyonu sırasında CuO fazının Cu metaline indirgenmiş olduğunu göstermektedir. $Co\text{-}Cu/ZrO_2$ katalizörlerinin XRD desenlerinde de CuO ve Co_3O_4 piklerini temsil eden herhangi bir pike rastlanmamış olması bu yapıların, ZrO_2 içinde iyi dağılmış olduğunu göstermektedir. Bir tek en yüksek %15,7 Co içeren $Co\text{-}Cu/ZrO_2$ katalizörüne ait XRD deseninde Co_3O_4 yapısını tepsil eden 31^o, $36,6^o$ ve 65^o 2θ pikleri görülmüştür.

Cu/ZrO_2 katalizörünün XPS analizinde Cu^{+2} pikleri tespit edilmiş, reaksiyon sonunda kullanılan katalizör yapısında Cu^{+2} yapısı ile birlikte Cu^+/Cu^0 yapılarının tespit edilmiş olması katalizörün reaksiyon sırasında kısmen indirgendiğini göstermektedir. $Co\text{-}Cu/ZrO_2$ katalizörünün Co yapısı için XPS sonuçlarında ise Co^{+3} ve Co^{+2}'yi temsil eden piklere rastlanmıştır. Co^{+3} ve Co^{+2} piklerinin, kalsinasyon sırasında hava ile oksidasyonu nedeniyle oluşabilen Co_3O_4'den kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Beşinci kullanım sonrası katalizörün Co XPS sonuçlarında ise Co^{+3}'ü temsil eden 779,2 eV piki görülmemiş ve Co^0'ı temsil eden $Co2p_{3/2}$ orbitalinin 778,5 eV piki ortaya çıkmıştır. Co^{+3}'ün kayboluşu ve Co^0'ın oluşumunun, H_2 basıncı altında meydana gelen reaksiyonlarda katalizörün kısmi indirgenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Konu ile ilgili yapılan çalışmalarda, katalizör yüzeyindeki Cu^0 veya Cu^+ bölgelerinin hidrojen atomları oluşturmak için hidrojen molekülünün ayrışması yönünde rol aldığı ileri sürülmüştür (Gong ve diğ., 2018, Nagaraja ve diğ., 2007, Srivastava ve diğ., 2015, Srivastava ve diğ., 2018). Ayrıca furfural Cu^0 veya Cu^+ sitelerinde adsorbe edilir ve H^+ furfuralın karbonil grubuna transfer edilir. Furfural'ın FA'ya hidrojenasyonu, ağırlıklı olarak ZrO_2 desteği üzerindeki Cu^0/Cu^+ siteleri vasıtasıyla meydana gelir. Katalizör üzerinde Co^0 ve/ veya Co^{+2} bölgelerinin varlığı da FA'nın hidrojenolizi yoluyla 2-MF oluşumunu desteklemektedir (Srivastava ve diğ., 2015, Srivastava ve diğ., 2018, Wang ve diğ., 2017). Kullanılan katalizörde Cu^0 veya Cu^+, Co^0 ve Co^{+2} varlığı XPS analizi ile belirlenmiştir. XPS sonuçlarına göre, 781,2'deki Co^{+2} 'piki, 778,5'deki Co^0 piki ve ve 932,7 eV'deki Cu^{+2} piki ve 930,1 eV'de Cu^+/Cu^0 pikleri beşinci defa kullanılan katalizör yapısında ortaya koyulmuştur. CuO ve Co_3O_4 yapıları H_2 basıncındaki reaksiyon ortamında furfuralın hidrojenasyonunda katalizör

yapısında etkin olan metalik Cu veya Cu^{+}, metalik Co ve Co^{+2} 'ye kısmen indirgenmiştir (Nguyen-Huy ve diğ., 2019).

Sonuç ve Öneriler:

Tez içerisinde yer alan araştırmalar ve çalışmalar neticesinde literatürde bulunmayan özgün katalizörler sentezlenmiş ve farklı reaksiyon koşullarında denemeler yapılarak yüksek oranda furfural dönüşümü, FA ve 2-MF verimi elde edilmiştir. Bu çalışma ile gün geçtikçe artan enerji ihtiyacı ile birlikte tükenmekte olan fosil kaynaklı yakıtlara katkı maddesi ve biyoyakıt olacak yüksek nitelikli özelliklere sahip FA ve 2-MF'nın üretilmesine büyük bir adım olacağı düşünülmektedir. Katalizörlerin pahalı soy metaller içermemesi, özellikle Co-Cu/ZrO_2 katalizörünün tekrar kullanılabilirlik özelliğinin iyi olması ve yüksek aktiviteye sahip olması bakımından önemli sonuçlar elde edilmiştir. Çalışmalar sonucunda Cu/ZrO_2 katalizörü ile en fazla % 78 FA verimlerine ulaşılmıştır. Sonraki çalışmalarda FA verimini daha fazla yükseltebilecek stabilitesi daha iyi katalizörler sentezlenme olasılıkları değerlendirilebilir.

KAYNAKLAR

Augustine, R.L., 1995, *Hydrogenation*, Heterogeneous catalysis for the synthetic chemist, In: Dekker, M. (ed). Section 3, New York. USA, ISBN: 0-8247-9021-9.

Auroux, A., Gervasini, A., Guimon, C., 1999, Acidic character of metal-loaded amorphous and crystalline silica-aluminas determined by XPS and adsorption calorimetry, *J. Phys. Chem. B*, 103, 7195-7205.

Bajpai, P., 2016, *Structure of lignocellulosic biomass*, Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Biofuel Production, Chapter 2, SpringerBriefs in Green Chemistry for Sustainability, ISBN: 978-981-10-0687-6.

Basahel, S.N., Ali, T.T., Mokhtar, M., Narasimharao, K., 2015, Influence of crystal structure of nanosized ZrO2 on photocatalytic degradation of methyl orange, *Nanoscale Research Letters*, 10:73.

Bauer, K., Garbe, D., Surburg, H., 2001, *Common fragrance and flavor materials*, WILEY-VCH, Weinheim. Germany, ISBN: 3-527-30364-2.

Bennici, S., Gervasini, A., Ravasio, N., Zaccheria, F., 2003, Optimization of tailoring of CuOx species of silica alumina supported catalysts for the selective catalytic reduction of NOx, *J. Phys. Chem. B*, 107, 5168-5176.

Bhogeswararao, S., Srinivas, D., 2015, Catalytic conversion of furfural to industrial chemicals over supported Pt and Pd catalysts, *Journal of Catalysis*, 327, 65-77.

Bianchi, C.L., Martini, F., Moggi, P., 2001, Co/SiO2 sol–gel catalysts for Fischer–Tropsch synthesis, *Catalysis Letters*, Vol.76, No 1-2.

Binder, J.B., Blank, J.J., Cefali, A.V., Raines, R.T., 2010, Synthesis of furfural from xylose and xylan, *ChemSusChem*, 3, 1268-1272.

Binder, J.B., Raines, R.T., 2009, Simple chemical transformation of lignocellulosic biomass into furans for fuels and chemicals, *JACS Am. Chem. Soc.*, 131, 1979-1985.

Cai, C.M., Zhang, T., Kumar, R., Wyman, C.E., 2014, Integrated furfural production as a renewable fuel and chemical platform from lignocellulosic biomass, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 89, 2-10.

Carvalheiro, F., Duarte, L.C., Girio, F.M., 2008, Hemicellulose biorefineries: a review on biomass pretreatments, *J. Sci. Ind. Res,*. 67, 849-864.

Castellazzi, S., 2014-2015, Hydrogenation of furfural to 2-methylfuran with carbon catalysts, *Anno Accademico, Matr.*, 817321.

Castiglioni, G.L., Ferrari, M., Guercio, A., Vaccari, A., Lancia, R., Fumagalli, C., 1996, Chromium-free catalysts for selective vapor phase hydrogenation of maleic anhydride to γ-butyrolactone, *Catalysis Today*, 27, 181-186.

Chen, X., Li, H., Luo, H., Qiao, M., 2002, Liquid phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Mo-doped Co-B amorphous alloy catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 233, 13-20.

Demirbaş, A., 2001, Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals, *Energy Conversion and Management*, 42, 1357-1378.

Dias, A.S., Lima, S., Brandao, P., Pillinger, M., Rocha, J., Valente, A.A., 2006, Liquid-phase dehydration of D-xylose over microporous and mesoporous niobium silicates, *Catalysis Letters*, Vol. 108, Nos. 3-4.c

Dias, A.S., Lima, S., Carriazo, D., Rives, V., Pillinger, M., Valente, A.A., 2006, Exfoliated titanate, niobate and titanoniobate nanosheets as solid acid catalysts for the liquid-phase dehydration of D-xylose into furfural, *Journal of Catalysis*, 244, 230-237.

Dias, A.S., Lima, S., Pillinger, M., Valente, A.A., 2006, Acidic cesium salts of 12-tungstophosphoric acid as catalysts for the dehydration of xylose into furfural, *Carbohydrate Research*, 341, 2946-2953.a

Dias, A.S., Lima, S., Pillinger, M., Valente, A.A., 2007, Modified versions of sulfated zirconia as catalysts for the conversion of xylose to furfural, *Catalysis Letters*, Vol. 114, Nos. 3-4.

Dias, A.S., Pillinger, M., Valente, A.A., 2005, Dehydration of xylose into furfural over micro-mesoporous sulfonic acid catalysts, *Journal of Catalysis*, 229, 414-423.a

Dias, A.S., Pillinger, M., Valente, A.A., 2005, Liquid phase dehydration of D-xylose in the presence of Keggin-type heteropolyacids, *Applied Catalysis A: General*, 285, 126-131.b

Dias, A.S., Pillinger, M., Valente, A.A., 2006, Mesoporous silica-supported 12 tungstophosphoric acid catalysts for the liquid phase dehydration of D-xylose, *Microporous and Mesoporous Materials*, 94, 214-225.b

Dong, F., Zhu, Y., Zheng, H., Zhu, Y., Li, X., Li, Y., 2015, Cr-free Cu-catalysts for the selective hydrogenation of biomass-derived furfural to 2-methylfuran: the synergistic effect of metal and acid sites, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 398,140–148.

Dumesic, J., Alonso, D., Bond, J., Root, T., Chia, M., 2012, Method to produce, recover and convert furan derıvatıves from aqueous solutıons usıng alkylphenol extractıon, *International Application Published Under the Patent Cooperation Treaty*, WO 2012/162001.

Dumesic, J.A., Leshkov, Y.R., Chheda, J.N., 2007, Catalytıc process for producıng furan derıvatıves from carbohydrates in a bıphasıc reactor, *International Application Published Under the Patent Cooperation Treaty*, WO 2007/146636.

Elçiçek, S., Tanyıldızı, M.Ş., 2015, İçecek atıklarından biyoyakıt ve biyoplastik sentezi için hidroksimetilfurfural (HMF) üretimi, *ADYU Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 3, 16-20.

Eseyin, A.E., Steele, P.H., 2015, An overview of the applications of furfural and its derivatives, *International Journal of Advanced Chemistry*, 3(2), 42-47.

Esposito, S., Turco, M., Bagnasco, G., Cammarano, C., Pernice, P., Aronne, A., 2010, Highly dispersed sol–gel synthesized Cu–ZrO_2 materials as catalysts for oxidative steam reforming of methanol, *Appl. Catal. A-Gen.*, 372, 48–57.

Estrup, A.J., 2015, Selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over copper magnesium oxide, *Honors College*, 223.

Field, C.B., Campbell, J.E., Lobell, D.B., 2007, Biomass energy: the scale of the potential resource, *Trends in Ecology and Evolution*, 23, 2.

Fu, Z., Wang, Z., Lin, W., Song, W., Li, S., 2017, High efficient conversion of furfural to 2-methylfuran over Ni-Cu/Al2O3 catalyst with formic acid as a hydrogen donor, *Applied Catalysis A, General*, 547, 248-255.

Gaudin, P., Fioux, P., Dorge, S., Nouali, H., Vierling, M., Fiani, E., Molière, M., Brilhac, J.F., Patarin, J., 2016, Formation and role of Cu^+ species on highly dispersed CuO/SBA-15 mesoporous materials for SOx removal: An XPS study, *Fuel Process. Technol.*, 153, 129–136.

Ge, Y., Dababneh, F., Li, L., 2017, Economic evaluation of lignocellulosic biofuel manufacturing considering ıntegrated lignin waste conversion to hydrocarbon fuels, *Procedia Manufacturing*, 10, 112-122.

Gong, W., Chen, C., Zhang, H., Wang, G., Zhao, H., 2018, In Situ Synthesis of Highly Dispersed Cu−Co Bimetallic Nanoparticles for Tandem Hydrogenation/Rearrangement of Bioderived Furfural in Aqueous-Phase, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 6, 14919−14925.

Gowda, A.S., Parkin, S., Ladipo, F.T., 2012, Hydrogenation and hydrogenolysis of furfural and furfuryl alcohol catalyzed by ruthenium(II) bis(diimine) complexes, *Appl. Organometal. Chem.*, 26, 86-93.

Hernandez, D.V., Rubio-Caballero, J.M., Santamaria-Gonzalez, J., Moreno-Tost, R., Merida Robles, J.M., Perez-Cruz, M.A., Jimenez-Lopez, A., Hernandez-Huesca, R., Maireles-Torres, P., 2014, Furfuryl alcohol from furfural hydrogenation over copper supported on SBA-15 silica catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 383-384, 106-113.

Himmel, M.E., Ding, S.Y., Johnson, D.K., Adney, W.S., Nimlos, M.R., Brady, J.W., Foust, T.D., 2007, Biomass Recalcitrance: engineering plants and enzymes for biofuels production, *Science*, 315.

Işıkgor, F.H., Becer, C.R., 2015, Lignocellulosic Biomass: a sustainable platform for production of bio-based chemicals and polymers, *Polymer Chemistry*, issue 25.

Jiang, P., Prendergast, D., Borondics, F., Porsgaard, S., Giovanetti, L., 2013, Experimental and theoretical investigation of the electronic structure of Cu_2O and CuO thin films on Cu(110) using x-ray photoelectron and absorption spectroscopy, *J. Chem. Phys*, 138, 024704-1-6.

Karinen, R., Vilonen, K., Niemelä, M., 2011, Biorefining: heterogeneously catalyzed reactions of carbohydrates for the production of furfural and hydroxymethylfurfural, *ChemSusChem*, 4, 1002-1016.

Kijenski, J., Winiarek, P., Paryjczak, T., Lewicki, A., Mikolajska, A., 2002, Platinum deposited on monolayer supports in selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol, *Applied Catalysis A: General*, 233, 171-182.

Kim, J.P., Pak, E.S., Hong, T.E., Bae, J.S., Ha, M.G., Jin, J.S., Jeong, E.D., Hong, K.S., 2012, Electric properties and chemical bonding states of pn-junction p-CuO/n-Si by sol-gel method, *J.Ceram. Process. Res.*, 13, 96-99.

Kim, S.B., You, S.J., Kim, Y.T., Lee, S.M., Lee, H., Park, K., Park, E.D., 2011, Dehydration of D-xylose into furfural over H-zeolites, *Korean J. Chem. Eng.*, 28(3), 710-716.

Lange, J.P., Heide, E., Buijtenen, J., Price, R., 2012, Furfural—a promising platform for lignocellulosic biofuels, *ChemSusChem*, 5, 150-166.

Leshkov, Y.R., 2009, Biomass-derived furanic compounds for the production of fuels and chemical intermediates, *California Institute of Technology*.

Li, D., Gong, Y., Zhang, Y., Luo, C., Li, W., Fu, Q., Pan, C., 2015, Facile synthesis of carbon nanosphere/NiCo2O4 coreshell sub-microspheres for high performance supercapacitor, *Scientific Reports*, 5:12903.

Li, B., Li, L., Sun, H., Zhao, C., 2018, Selective deoxygenation of aqueous furfural to 2-methylfuran over $Cu^0/Cu_2O{\cdot}SiO_2$ sites via a copper phyllosilicate precursor without extraneous gas, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 6, 12096−12103.

Li, H., Wang, W., Li, H., Deng, J.F., 2000, Crystallization deactivation of Ni–P/SiO2 amorphous catalyst and the stabilizing effect of silica support on the Ni–P amorphous structure, *Journal of Catalysis*, 194, 211-221.

Lima, S., Fernandes, A., Antunes, M.M., Pillinger, M., Ribeiro, F., Valente, A.A., 2010, Dehydration of xylose into furfural in the presence of crystalline microporous silicoaluminophosphates, *Catal. Lett*., 135, 41-47.

Lima, S., Neves, P., Antunes, M.M., Pillinger, M., Ignatyev, N., Valente, A.A., 2009, Conversion of mono/di/polysaccharides into furan compounds using 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids, *Applied Catalysis A: General*, 363, 93-99.

Ling, P., Zhang, Q., Cao, T., Gao, F., 2018, Versatile Three-Dimensional Porous Cu@Cu_2O Aerogel Networks as Electrocatalysts and Mimicking Peroxidases, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 57, 6819 –6824.

Liu, Z., Amiridis, M.D., Chen, Y., 2005, Characterization of CuO Supported on Tetragonal ZrO_2 Catalysts for N_2O Decomposition to N_2, *J. Phys. Chem. B*, 109, 1251-1255.

Lukashuk, L., Föttinger, K., Kolar, E., Rameshan, C., Teschner, D., Hävecker, M., Knop-Gerickė, A., Yigit, N., Li, H., McDermott, E., Stöger-Pollach, M., Rupprechter, G., 2016, Operando XAS and NAP-XPS studies of preferential CO oxidation on Co_3O_4 and CeO_2- Co_3O_4 catalysts, *Journal of Catalysis*, 344, 1-15.

Luo, Y., Li, Z., Li, X., Liu, X., Fan, J., Clark, J.H., Hu, C., 2019, The production of furfural directly from hemicellulose in lignocellulosic biomass: A review, *Catalysis Today*, 319, 14-24.

Machado, G., Leon, S., Santos, F., Lourega, R., Dullius, J., Mollmann, M.E., Eichler, P., 2016, Literature review on furfural production from lignocellulosic biomass, *Natural Resources*, 7, 115-129.

Mamman, A.S., Lee, J.M., Kim, Y.C., Hwang, I.T., Park, N.J., Hwang, Y.K., Chang, J.S., Hwang, J.S., 2008, Furfural: hemicellulose/xylosederived biochemical, *Biofuels, Bioprod. Bioref*., 2, 438-454.

Mellmer, M.A., Sener, C., Gallo, J.M.R., Luterbacher, J.S., Alonso, D.M., Dumesic, J.A., 2014, Solvent effects in acid-catalyzed biomass conversion reactions, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53, 11872-11875.

Morales, G., Melero, J.A., Iglesias, J., Paniagua, M., 2014, Advanced biofuels from lignocellulosic biomass, *J. Adv. Chem. Eng.*, Volume 4, Issue 1.

Nagaraja, B.M., Padmasri, A.H., Raju, B.D., Rama Rao, K.S., 2007, Vapor phase selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Cu–MgO coprecipitated catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 265, 90-97.

Nguyen-Huy, C., Lee, H., Lee, J., Kwak, J.H., An, K., 2019, An mesoporous mixed CuCo oxides as robust catalysts for liquid-phase furfural hydrogenation, *Appl. Catal. A-Gen.*, 571, 118–126.

Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V., Firsov, A.A., 2004, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science*, Vol. 306.

O'Driscoll, A., Curtin, T., Hernandez, W.Y., Van Der Voort, P., Leahy, J.J., 2016, Hydrogenation of furfural with a Pt−Sn catalyst: the suitability to sustainable ındustrial application, *Org. Process Res. Dev*., 20, 1917-1929.

O'Driscoll, A., Leahy, J.J., Curtin, T., 2017, The influence of metal selection on catalyst activity for the liquidphase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol, *Catalysis Today*, 279, 194-201.

Palmqvist, E., Hahn-Hägerdal, B., 2000, Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. II: inhibitors and mechanisms of inhibition, *Bioresource Technology*, 74, 25-33.

Panagiotopoulou, P., Vlachos, D.G., 2014, Liquid phase catalytic transfer hydrogenation offurfural over a Ru/C catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 480, 17-24.

Peleteiro, S., Rivas, S., Alonso, J.L., Santos, V., Parajó, J.C., 2016, Furfural production using ionic liquids: A review, *Bioresource Technology*, 202, 181-191.

Reddy, B.M., Reddy, G.K., Rao, K.N., Khan, A., Ganesh, I., 2007, Silica supported transition metal-based bimetallic catalysts for vapour phase selective hydrogenation of furfuraldehyde, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 265, 276-282.

Rong, C., Ding, X., Zhu, Y., Li, Y., Wang, L., Qu, Y., Ma, X., Wang, Z., 2012, Production of furfural from xylose at atmospheric pressure by dilute sulfuric acid and inorganic salts, *Carbohydrate Research*, 350, 77-80.

Samson, K., Śliwa, M., Socha, R.P., Góra-Marek, K., Mucha, D., Rutkowska-Zbik, D., Paul, J.F., Ruggiero-Mikołajczyk, M., Grabowski, R., Słoczynski, J., 2014, Influence of ZrO_2 structure and copper electronic state on activity of Cu/zro_2 catalysts in methanol synthesis from CO_2, *ACS Catal.*, 4, 3730−3741.

Qin, C., Coulombe, S., 2007, Organic layer-coated metal nanoparticles prepared by a combined arc evaporation/condensation and plasma polymerization process, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 16, 240–249.

Sangarunlet, W., Piumsomboon, P., Ngamprasertsith, S., 2007, Furfural production by acid hydrolysis and supercritical carbon dioxide extraction from rice husk, *Korean J. Chem. Eng.*, 24(6), 936-941.

Shittu, A.A., 2010, *Catalytic conversion of hemicellulosic sugars into furfural in ionic liquid media*, Theses and Dissertations, The University of Toledo, 977.

Sitthisa, S., Sooknoi, T., Ma, Y., Balbuena, P.B., Resasco, D.E., 2011, Kinetics and mechanism of hydrogenation of furfural on Cu/SiO2 catalysts, *Journal of Catalysis*, 277, 1-13.

Srivastava, S., Jadeja, G.C., Parikh, J., 2018, Copper-cobalt catalyzed liquid phase hydrogenation of furfural to 2-methylfuran: An optimization, kinetics and reaction mechanism study, *Chem. Eng. Res. Des*., 132, 313–324.

Srivastava, S., Mohanty, P., Parikh, J.K., Dalai, A.K., Amritphale, S.S., Khare, A., 2015, Cr-free Co–Cu/SBA-15 catalysts for hydrogenation of biomass-derived α-, β-unsaturated aldehyde to alcohol, *Chinese J. Catal*., 36, 933–942.

Tada, S., Kayamori, S., Honma, T., Kamei, H., Nariyuki, A., Kon, K., Toyao, T., ichi Shimizu, K., Satokawa, S., 2018, Design of interfacial sites between Cu and amorphous ZrO_2 dedicated to CO_2 to methanol hydrogenation, *ACS Catal*., 8, 7809−7819.

Taherzadeh, M.J., Karimi, K., 2007, Enzyme-based hdrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: a review, *Bioresources*, 2(4), 707-738.

Tan, Y., Gao, Q., Yang, C., Yang, K., Tian, W., Zhu, L., 2015, One-dimensional porous nanofibers of Co_3O_4 on the carbon matrix from human hair with superior lithium ion storage performance, *Scientific Reports*, 5:12382.

Taylor, M.J., Jiang, L., Reichert, J., Papageorgiou, A.C., Beaumont, S.K., Wilson, K., Lee, A.F., Barth, J.V., Kyriakou, G., 2017, catalytic hydrogenation and hydrodeoxygenation of furfural over Pt(111): A model system for the rational design and operation of practical biomass conversion catalysts, *J. Phys. Chem. C*, 121, 8490-8497.

Upare, P.P., Hong, D.Y., Kwak, J., Lee, M., Chitale, S.K., Chang, J.S., Hwang, D.W., Hwang, Y.K., 2019, Direct chemical conversion of xylan into furfural over sulfonated graphene oxide, *Catalysis Today*, 324, 66-72.

Valdivia, M., Galan, J.L., Laffarga, J., Ramos, J.L., 2016, Biofuels 2020: Biorefineries based on lignocellulosic materials, *Microbial Biotechnology*, 9, 585-594.

Vetere, V., Merlo, A.B., Ruggera, J.F., Casella, M.L., 2010, Transition metal-based bimetallic catalysts for the chemoselective hydrogenation of furfuraldehyde, *J. Braz. Chem. Soc*., Vol. 21, No. 5, 914-920.

Villaverde, M.M., Bertero, N.M., Garetto, T.F., Marchi, A.J., 2013, Selective liquid-phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Cu-based catalysts, *Catal. Today*, 213, 87– 92.

Wang, Y.H., Ga, W.G., Wang, H., Zheng, Y.E., Na, W., Li, K.Z., 2017, Structure–activity relationships of Cu–ZrO_2 catalysts for CO_2 hydrogenation to methanol:interaction effects and reaction mechanism, *RSC Adv*., 7, 8709.

Wang, C., Guo, Z., Yang, Y., Chang, J., Borgna, A., 2014, Hydrogenation of furfural as model reaction of bio-oil stabilization under mild conditions using multiwalled carbon nanotube (MWNT)-supported Pt catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res*., 53, 11284-11291.

Wang, L.C., Liu, Q., Chen, M., Liu, Y.M., Cao, Y., He, H.Y., Fan, K.N., 2007, Structural evolution and catalytic properties of nanostructured Cu/ZrO2 catalysts prepared by oxalate gel-coprecipitation technique, *J. Phys. Chem. C*, 111, 16549-16557.

Wang, Y., Miao, Y., Li, S., Gao, L., Xiao, G., 2017, Metal-organic frameworks derived bimetallic Cu-Co catalyst for efficient and selective hydrogenation of biomass-derived furfural to furfuryl alcohol, *Mol. Catal*., 436, 128–137.

Wang, C., Xu, H., Daniel, R., Ghafourian, A., Herreros, J.M., Shuai, S., Ma, X., 2012, Combustion characteristics and emissions of 2-methylfuran compared to 2,5-dimethylfuran, gasoline and ethanol in a DISI engine, *Fuel*.

Wei, S., Cui, H., Wang, J., Zhuo, S., Yi, W., Wang, L., Li, Z., 2011, Preparation and activity evaluation of NiMoB/_-Al2O3 catalyst by liquid-phase furfural hydrogenation, *Particuology*, 9, 69-74.

Xiu, S., Shahbazi, A., 2012, Bio-oil production and upgrading research: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 4406-4414.

Yan, K., Chen, A., 2013, Efficient hydrogenation of biomass-derived furfural and levulinic acid on the facilely synthesized noble-metal-free CueCr catalyst, *Energy*, 58, 357-363.

Yan, K., Wu, G., Lafleur, T., Jarvis, C., 2014, Production, properties and catalytic hydrogenation of furfural to fuel additives and value-added chemicals, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, 663-676.

Zhang, J., Chen, J., 2017, Selective transfer hydrogenation of biomass-based furfural and 5-hydroxymethylfurfural over hydrotalcite-derived copper catalysts using methanol as a hydrogen donor, *ACS Sustainable Chem. Eng*., 5, 5982−5993.

Zhang, Y., Fan, G., Yang, L., Li, F., 2018, Efficient conversion of furfural into cyclopentanone over high performing and stable Cu/ZrO_2 catalysts, *Applied Catalysis A, General*, 561 117–126.

Zhang, C., Lai, Q., Holles, J.H., 2017, Bimetallic overlayer catalysts with high selectivity and reactivity for furfural hydrogenation, *Catalysis Communications*, 89, 77-80.

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

Zheng, H.Y., Yang, J., Zhu, Y.L., Zhao, G.W., 2004, Synthesıs of γ-butyrolactone and 2-methylfuran through the couplıng of dehydrogenatıon and hydrogenatıon over copper-chromıte catalyst, *React. Kinet. Catal. Lett.*, Vol. 82, No. 2, 263-269.

Zheng, H.Y., Zhu, Y.L., Teng, B.T., Bai, Z.Q., Zhang, C.H., Xiang, H.W., Li, Y.W., 2006, Towards understanding the reaction pathway in vapour phase hydrogenation of furfural to 2-methylfuran, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 246, 18-23.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Serap Algorabi
Doğum Yeri	Kadıköy
Doğum Tarihi	30.09.1994
Uyruğu	☑ T.C. ❒ Diğer:
Telefon	0216 486 0375
E-Posta Adresi	serapalgorabi@yahoo.com.tr
Web Adresi	

Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Kimya Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	Tarih girmek için tıklayın veya dokunun.

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği
Programı	Proses ve Reaktör Tasarımı

Doktora	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Anabilim Dalı Adı
Programı	Program Adı

Makale ve Bildiriler