



# **Bifonksiyonel Katalizör ile Selülozun Sorbitole Seçici Katalitik Hidrotermal Elektrolizi**

**Program Kodu: 1002**

**Proje No: 217M931**

Proje Yürütücüsü:  
**Doç. Dr. Aslı YÜKSEL ÖZŞEN**

Bursiyer:

Aycan SAPMAZ

TEMMUZ 2019

İZMİR



## ÖNSÖZ

1002 Hızlı Destek Programı kapsamında TÜBİTAK tarafından desteklenen 217M931 nolu “Bifonksiyonel Katalizör ile Selülozun Sorbitole Seçici Katalitik Hidrotermal Elektrolizi” isimli proje sayesinde katalitik hidrotermal elektroliz reaktör sisteminin aşınan reaktör kabının tamiri yaptırılmıştır. Fakat, bu reaktör sisteminin ısıtıcısında ve DC güç kaynağında hala sıkıntılar mevcuttur.

Bu proje kapsamında, Ru-SiO<sub>2</sub>, Ru-SBA15 ve Ru-SBA15/SO<sub>3</sub> katalizörleri sentezlenmiş ve bu katalizörler için SEM, BET ve FT-IR analizlerini kapsayan bir katalizör karakterizasyon çalışması yürütülmüştür. Bu analizlerin sonucunda, bu katalizörlerin başarı ile sentezlendiği görülmüştür.

Ru-SBA15 ve Ru-SBA15/SO<sub>3</sub> katalizörleri ile yapılan deneylerde düşük selüloz dönüşümü ve integre edilmesi çok doğru sonuçlar vermeyecek sorbitol pikleri gözlemlenmiştir. Fakat, Ru-SiO<sub>2</sub> katalizörü varlığında yapılan deneylerde sorbitol eldesi ve selüloz dönüşümü sağlanmıştır. En yüksek sorbitol eldesi ve selüloz dönüşümü 2 g Ru-SiO<sub>2</sub> katalizörü varlığında 150 °C’de 2 saat boyunca kritik altı suda yapılan deneylerde elde edilmiştir. En yüksek sorbitol eldesi ve selüloz dönüşümü sırasıyla 234,98 ppm ve % 28,64 olarak bulgulanmıştır.



## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ .....	2
ÖZET .....	6
ABSTRACT .....	7
1. GİRİŞ .....	8
2. LİTERATÜR ÖZETİ .....	10
3. GEREÇ VE YÖNTEMLER .....	15
3.1. Kimyasallar .....	15
3.2. Katalizörlerin Hazırlanması.....	15
3.2.1. Silika destekli rutenyum katalizörünün (Ru/SiO <sub>2</sub> ) sentezi: .....	15
3.2.2. Ru-SBA15 katalizörünün sentezi.....	15
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	15
4.1. Katalizör Karakterizasyonu .....	15
4.2. Selülozdan Kritik altı Su Ortamında Sorbitol Eldesi .....	18
4.3. Ürün Analizleri .....	19
4.3.1. FT-IR Sonuçlar .....	19
4.3.2. HPLC Sonuçları.....	22
5. SONUÇLAR.....	27
KAYNAKÇA.....	28



## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1. Sentezlenen katalizörlerin SEM görüntüleri; <b>(a)</b> Ru-SiO <sub>2</sub> , <b>(b)</b> Ru-SBA15, <b>(c)</b> Ru-SBA15/SO <sub>3</sub> .....	16
Şekil 2. RuSiO <sub>2</sub> , RuSBA15 ve RuSBA15-SO <sub>3</sub> katalizörleri için FT-IR sonucu.....	17
Şekil 3. Reaktörün 150 °C'ye ısıtılması sırasındaki sıcaklık-basınç profili .....	19
Şekil 4. Reaksiyon öncesi selülozun ve katalizör kullanılmadan selüloz ile 150 °C'de yapılan deneyin FT-IR sonucu. ....	20
Şekil 5. Ru-SBA15 ile yapılan deneylerde elde edilen katı ürünlerin FT-IR spektrumları. ....	20
Şekil 6. Ru-SBA15/SO <sub>3</sub> ile yapılan deneylerde elde edilen katı ürünlerin FT-IR spektrumları. ....	21
Şekil 7. Ru-SiO <sub>2</sub> ile yapılan deneylerde elde edilen katı ürünlerin FT-IR spektrumları .....	21
Şekil 8. Katalizörsüz 1 saat yapılan deneyin HPLC kromatogramı. ....	22
Şekil 9. 1 g Ru-SBA15, 1 saatlik deneyin HPLC kromatogramı.....	23
Şekil 10. 2 g Ru-SBA15/SO <sub>3</sub> , 1 saatlik deneyin HPLC kromatogramı. ....	23
Şekil 11. 1 g Ru-SiO <sub>2</sub> ve 2 g Ru-SiO <sub>2</sub> kullanarak yapılan 1 saatlik deneyin HPLC sonucu karşılaştırması.....	24
Şekil 12. 2 g RuSiO <sub>2</sub> kullanılarak yapılan 1 ve 2 saatlik deneylerin HPLC sonucu karşılaştırması.....	25
Şekil 13. Ru-SiO <sub>2</sub> katalizörü ile yapılan deneylerin sorbitol konsantrasyonu (1)1 gram RuSiO <sub>2</sub> -1 saat, (2)1 gram RuSiO <sub>2</sub> -2 saat, (3) 2 gram RuSiO <sub>2</sub> -1 saat ve (4) 2 gram RuSiO <sub>2</sub> -2saat. ....	25
Şekil 14. Ru-SiO <sub>2</sub> katalizörü ile yapılan deneylerin dönüşüm yüzdesi (1)1 gram Ru-SiO <sub>2</sub> -1 saat, (2)1 gram Ru-SiO <sub>2</sub> -2 saat, (3) 2 gram Ru-SiO <sub>2</sub> -1 saat ve (4) 2 gram Ru-SiO <sub>2</sub> -2saat....	26
Şekil 15. Ru-SiO <sub>2</sub> ile yapılan deneylerin dönüşüm karşılaştırması. ....	26



## TABLO LİSTESİ

Tablo 1. Sentezlenen katalizörlerin BET sonuçları .....	18
---	----



## ÖZET

Dünyada'ki enerji ihtiyacının artması, fosil yakıtların tükeniyor olması ve çevresel sorunların endişe yaratması gibi sebepler yenilenebilir hammadde olarak biyokütlenin, hem enerji hem de değerli platform kimyasalları kaynağı olarak kullanılmasını son derece önemli kılmıştır. Bu anlamda, lignoselülozik biyokütlenin temel kaynağı olan selülozdan çeşitli süreçlerle değerli kimyasalların eldesi sık çalışılan konulardan olmuştur. Bu projede katalitik hidrotermal dönüşüm yöntemi ile Ru-SiO<sub>2</sub>, Ru-SBA15 ve Ru-SBA15/SO<sub>3</sub> bifonksiyonel katalizörler varlığında selülozdan seçici olarak sorbitol eldesi araştırılmıştır. Hedef ürün olarak ülkemizde üretimi olmayan ve pazar payı çok yüksek olan sorbitol seçilmiştir.

Bu çalışmada, biyokütlenin en temel kaynağı olan selülozdan ülkemizde üretimi olmayan ve pazar payı yüksek olan sorbitol elde edilmesi hedeflenmiştir. Bu kapsamda, kritik altı su reaksiyon ortamında hiçbir oksidan ve toksik çözügen kullanmadan yüksek sıcaklık ve basınçta sulu ortamda katalizör varlığında doğrudan hidroliz gerçekleştirilmiştir. Katalizör olarak selülozdan seçici sorbitol eldesinde ne kadar aktif olduğu çeşitli çalışmalarla gösterilmiş ve yüksek sıcaklıktaki sulu ortamlarda termal dayanıklılığı yüksek olan Ru-SiO<sub>2</sub>, Ru-SBA15 ve Ru-SBA15/SO<sub>3</sub> katalizörleri kullanılmıştır. Bu proje kapsamında, sentezlenen bifonksiyonel katalizörler için SEM, BET ve FT-IR analizlerini kapsayan katalizör karakterizasyon çalışması yürütülmüştür. Bu analizlerin sonucunda, bu katalizörlerin başarı ile sentezlendiği görülmüştür.

Ru-SBA15 ve Ru-SBA15/SO<sub>3</sub> katalizörleri varlığında yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünler için yapılan HPLC analizleri sonucunda, HPLC kromatogramında sorbitole ait karakteristik pikinin gözlemlendiği kısımda hafif bir omuz görülmüştür. Fakat integre edilmesi çok doğru olmayacağı için bu gözlemlenen piklere göre sorbitol konsantrasyonu için bir hesaplama yapılmamıştır.

Ru-SiO<sub>2</sub> katalizörü varlığında yapılan deneylerde sorbitol eldesi ve selüloz dönüşümü sağlanmıştır. En yüksek sorbitol eldesi ve selüloz dönüşümü 2 g Ru-SiO<sub>2</sub> katalizörü varlığında 150 °C'de 2 saat boyunca kritik altı suda yapılan deneylerde elde edilmiştir. En yüksek sorbitol eldesi ve selüloz dönüşümü sırasıyla 234.98 ppm ve % 28.64 olarak bulgulanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Selüloz, sorbitol, katalizör, rutenyum, kritik altı su



## ABSTRACT

Increasing world energy needs, namely depleting fossil resources and growing environmental concerns, have triggered great interest in searching for renewable sources of energy and valuable platform chemicals. Therefore, there have been many researches focusing on the conversion of cellulose, the most abundant source of lignocellulosic biomass, into high value chemicals via various processes. In this project, in the presence of Ru-SiO<sub>2</sub>, Ru-SBA15 ve Ru-SBA15/SO<sub>3</sub> catalyts, hydrothermal conversion of cellulose to sorbitol was studied. Sorbitol is selected as the target product since it has large market share and is not produced in our country.

In this study, it is aimed to add high value to cellulose as the most abundant source of biomass by producing a building-block chemical -sorbitol- which is not produced in our country and has very large market share. In this manner, subcritical water is used as a reaction medium without any external oxidizer and toxic solvents. Ru-SiO<sub>2</sub>, Ru-SBA15 ve Ru-SBA15/SO<sub>3</sub> bifonctional catalyts are selected since the activity and selectivity of them specially to the sorbitol are shown by many researches in the literature. Synthesized catalyts are characterized by SEM, BET and FT-IR.

As a result of HPLC analysis of experiments with Ru-SBA15 and Ru-SBA15 /SO<sub>3</sub> catalyts, slight peak of sorbitol shoulder was observed. However, since it would not be very accurate to integrate, no calculation was made for sorbitol concentration according to these observed peaks.

Sorbitol production and cellulose conversion were achieved in experiments carried out in the presence of Ru-SiO<sub>2</sub> catalyst. The highest sorbitol yield and cellulose conversion were obtained in subcritical water experiments in the presence of 2 g of Ru-SiO<sub>2</sub> catalyst for 2 hours at 150 °C. The highest sorbitol yield and cellulose conversion were found to be 234.98 ppm and 28.64 %, respectively.

**Keywords:** Cellulose, sorbitol, catalyst, ruthenium, subcritical water



## 1. GİRİŞ

Her geçen gün artan enerji ihtiyacı, fosil yakıtların hızla tüketilmesi ve çevresel sorunların pek çok endişeye sebep olması; yenilenebilir hammadde olarak biyokütlenin, hem enerji hem de değerli platform kimyasalları kaynağı olarak kullanılmasını gündeme getirmiştir. Bu bağlamda, selülozdan değerli kimyasalların çeşitli süreçlerle elde edilmesi literatürde sıklıkla çalışılan konulardan olmuştur. Bu çalışmada, biyokütlenin en temel kaynağı olan selülozdan ülkemizde üretimi olmayan ve pazar payı yüksek olan sorbitol elde edilmesi hedeflenmiştir. Sorbitol pek çok sektörde çeşitli amaçlarla kullanılan önemli ve popüler şeker alkollerinden bir tanesidir. Örneğin; yiyecek, ilaç ve kozmetik ürünlerinde ve C vitamini ara ürünü sentezinde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Sorbitol, organik asitler (süksinik asit, itanoik, fumarik asit vb.), polyoller (gliserol, sorbitol, ve ksilitol) ve diğerleri (örneğin, etanol, biyohidrokarbonlar vb.) gibi endüstriyel açıdan kullanışlı kimyasallara dönüştürülebilen orijinal platform moleküllerinden biri olarak listelenmiştir. Sorbitole karşı artmakta olan talep göz önünde bulundurulduğunda, bu değerli ürünün seçici üretimine yönelik süreç geliştirilmesinin önemli ve gerekli olduğu görülmektedir.

Bu proje önerisinde hibrit 'katalitik hidrotermal elektroliz' yönteminin ilk kez selülozdan seçici olarak sorbitol eldesinin gerçekleştirilmesinin sağlanması hedeflenmiştir. Bu süreçte, yüksek sıcaklıktaki sulu ortamlarda termal dayanıklılığı yüksek olan  $Ru/SiO_2-SO_3H$  bifonksiyonel katalizörü varlığında selülozdan seçici olarak sorbitol eldesinin sağlanması planlanmıştır. Sonuçları kıyaslamak ve bifonksiyonel katalizörün etkinliğini anlayabilmek için silika destekli Bronsted asit ( $SiO_2-SO_3H$ ) ve silika destekli Ru ( $Ru/SiO_2$ ) katalizörleri ile de selülozun katalitik hidrotermal elektroliz deneyleri yapılması planlanmıştır. Katalitik hidrotermal elektroliz öncesi katalizör hazırlanması ve bu katalizörlerin karakterizasyon çalışmasının yürütülmesi planlanmıştır. Elde edilecek olan sıvı fazdaki değerli bileşikler analiz edilerek ve en yüksek sorbitol verimini sağlayacak şekilde reaksiyon koşulları (katalizör miktarı, reaksiyon süresi vb.) belirlenmesi hedeflenmiştir.

Yapılacak çalışma sonucunda, selülozdan katma değeri yüksek bir ürün olan sorbitolü elde etmek ve uygulanabilir, çevre dostu yeni bir üretim süreci geliştirmek hedeflenmiştir. Değeri düşük bir hammaddeden katma değeri yüksek bir ürün elde edilmesiyle ülke ekonomisine katkı sağlanması ve sorbitol gibi geniş pazar payına sahip değerli kimyasalların ithalatını azaltarak ülkemizin bu konudaki dışa bağımlılığı sınırlandırılması hedeflenmiştir.

Bu proje kapsamında kullanılması planlanan katalitik hidrotermal elektroliz hibrit sisteminde reaksiyonların gerçekleşeceği reaktör kabı aşınmıştı ve proje bütçesi sayesinde bu reaksiyon kabının onarımı gerçekleştirildi. Ayrıca, deneysel çalışmanın yürütülebilmesi





için gerekli olan kimyasalların alımı sağlandı. Fakat, projenin yürütüldüğü süre zarfı içinde pek çok olumsuzlukla karşılaşıldı. Söz konusu proje önerisi doktora öğrencim Araş. Gör. Emre Demirkaya'nın doktora tezinin oluşturulması adına yazılmıştı fakat kendisi görevinden istifa ederek doktora eğitimi yarıda bırakıp İspanya'ya giderek orada eğitimine devam etme kararı almıştır. Ayrıca, proje kapsamında bursiyer olarak çalışmakta olan yüksek lisans öğrencim Orkan Dal ise, yüksek lisansı bitirmesi sebebiyle projeyi yarıda bırakmıştır. Projenin devamlılığının sağlanması adına bir diğer yüksek lisans öğrencim olan Aycan Sapmaz projede bursiyer olarak görev almaya başlamıştır.

Proje kapsamında; sülfonik asit fonksiyonlu silikanın ( $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ ) sentezlenmesinde Zhu vd. tarafından gerçekleştirilen 'Grafting yöntemi' kullanılması planlanmıştır. Literatürden alınan bu sentez yöntemi ile sülfonik asit fonksiyonlu silikanın sentezlenmesi için olan sentez basamakları takip edilmiştir. Fakat, bu proje kapsamında bu yöntem ile sülfonik asit fonksiyonlu silikanın sentezlenmesinin sırasında oluşması beklenen karakteristik piklerin oluşmadığı dolayısıyla bu katalizörün sentezinin bu yöntem ile gerçekleştirilemediği FT-IR sonuçları ile bulgulanmıştır. FT-IR sonuçları bulgular ve tartışma bölümünde verilecektir. Bu sebeple, silika bazlı sorbitol üretimine elverişli diğer katalizörler hakkında bilgi edinilmesi adına yeni bir literatür çalışması yürütülmüştür. Bu literatür çalışmasına literatür özeti kısmında detaylı olarak yer verilecektir. Yapılan literatür taraması sonucunda; selülozdan yüksek sıcaklık ve basınçta sorbitol üretiminin Ru-SBA15 ve Ru-SBA15/SO<sub>3</sub> katalizörleri varlığında gerçekleştirilebileceği bulgulanmıştır. Yapılan bu literatür taraması sonucunda, proje kapsamında grafting yöntemiyle sentezlenemeyen sülfonik asit fonksiyonlu silika yerine yine silika bazlı olan Ru-SBA15 ve Ru-SBA15/SO<sub>3</sub> katalizörlerinin denenmesine karar verilmiştir. XRD analizinde gözlemlenmesi beklenen bu katalizörlere ait üç adet karakteristik pik vardır ve bu pikler  $2\theta=5^\circ$ 'nin altında görülmektedir. Katalizör karakterizasyon çalışması için yapılması planlanan XRD analizi bu katalizörler için yapılamamıştır çünkü İYTE-MAM bünyesinde bulunan XRD cihazı  $5^\circ$ 'ye kadar inememektedir.

Diğer bir karşılaşılan sorun da deneysel çalışmanın yürütülmesi sırasında güç kaynağında (DC) arıza meydana gelmesidir. DC'de meydana gelen bu arızayı giderebilmek için yeterli bütçemizin olması sebebi ile akımlı deneyler yapılamamış sadece akımsız koşullarda kritik altı su ortamında sorbitol üretimi için sentezlenen katalizörün etkinlikleri incelenebilmiştir. Reaktör sisteminin ısıtıcısında sıcaklık kontrolü ile ilgili yaşanan başka bir sıkıntı sebebiyle, deneyler esnasında  $150^\circ\text{C}$ 'nin üzerine çıkılamamıştır. Dolayısıyla, katalizör miktarı, reaksiyon süresi gibi parametrelerin incelendiği deneyler bu sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Isıtıcıda yaşanan problem sebebi ile sıcaklık etkisinin sorbitol üretimine olan etkisi incelenememiştir.



## 2. LİTERATÜR ÖZETİ

Selüloz, hemiselüloz ve ligninden daha kolay tanımlanabilen ve çeşitli katalizörler varlığında çeşitli platform kimyasallarına dönüşüm süreçlerinde kullanılabilir umut verici bir ham maddedir (Rose vd., 2013). Selüloz sağlam bir polimer yapısına sahip olması ayrıca suda çözünmemesi ve kimyasal stabilitesinin yüksek olması gibi sebeplerle selülozun çeşitli platform kimyasallarına verimli bir şekilde dönüşümü sağlanamamaktadır (Yabushita vd., 2014). Uygun maliyetli olması ve ılımlı reaksiyon koşullarında reaksiyonların gerçekleştirilebilmesi gibi sebeplerle kritik altı su kullanılarak hidrotermal sıvılaştırma yöntemi, selülozun verimli bir şekilde çeşitli platform kimyasallarına dönüşümü için ön plana çıkan bir yöntem olmuştur (Kruse vd., 2013; Hashaikeh vd., 2007). Kritik altı su ortamında gerçekleştirilen reaksiyonlarla öncelikli olarak biyokütle ürünleri hidroliz ile depolimerize olup parçalanır, daha sonra ise dehidrasyon, hidrojenasyon, deoksijenasyon ve hidredeoksijenasyon reaksiyonları ile daha küçük bileşenler haline indirgenirler (Hashaikeh vd., 2007). Ayrıca, kritik altı su ortamı çeşitli biyokütlelerin dönüşümü için iyonik, polar iyonik olmayan ve serbest radikal tepkimelerini destekleyen çok etkili bir ortamdır (Pavlovic vd., 2013).

Kritik altı su ortamında katalizörler varlığında yapılan biyokütle dönüşümlerinde daha seçici ürünler elde edilebilir, daha yüksek dönüşüm sağlanabilir ve daha ılımlı koşullarda reaksiyon gerçekleştirilebilir. Ayrıca, katalizörlerin kullanılması karbonlaşma ve katranlaşmayı azaltabilir (Toor vd., 2011). Kritik altı su ortamında katalizörler varlığında yapılan biyokütle dönüşümlerinin reaksiyon mekanizması, sıcaklık, basınç, reaksiyon süresi, ham madde ve katalizör tipi gibi pek çok parametreden etkilenmektedir. Biyokütlenin sıvılaştırılması için asit ve bazlar katalizör olarak kullanılabilir. biyokütlenin, şeker, karboksilik asit, furfural ve 5-HMF gibi suda çözünen ürünlere dönüşümün sağlanması için asitler kullanılırken, biyoyağ verimini arttırmakta ve artık/tortu oluşumunu azaltmak için bazlar ve alkali tuzlar kullanılabilir (Toor vd., 2011).

Sorbitol, başlıca yiyecek, ilaç ve kozmetik ürünlerinde ve C vitamini ara ürünü sentezinde katkı maddesi olarak kullanılan en önemli ve popüler şeker alkollerinden bir tanesidir. Organik asitler (süksinik asit, itanoik, fumarik asit vb.), polioller (gliserol, sorbitol, ve ksilitol) ve diğerleri (örneğin, etanol, biyohidrokarbonlar, furanlar, vb.) gibi endüstriyel açıdan kullanışlı kimyasallara dönüştürülebilir orijinal platform moleküllerinden biri olarak listelenmiştir. Sorbitole karşı artmakta olan talep göz önünde bulundurulduğunda, bu ürünün seçici üretiminin artması gerekli olduğu görülmektedir. Yaygın olarak, sorbitol üretimi glikozun hidrojenasyonu tepkimesi yolu ile nikel bazlı katalizörler kullanılarak (Raney Nikel) gerçekleştirilmektedir. Raney nikel katalizörler iyi bir katalitik aktivite sunmakla birlikte düşük

maliyet ve mükemmel çökeltme gibi istenilen özelliklere sahip olmasına rağmen, liç olma ve sorbitole olan az seçiciliğinden dolayı süreci ekonomik açıdan daha az ilgi çekici kılmaktadır. Bu dezavantajların üstesinden gelmek için, birçok araştırmacı dikkatlerini kobalt, platin, paladyum, rodyum ve rutenyum gibi diğer aktif metal içeren katalizörleri geliştirmeye yoğunlaştırmışlardır. Çalışılan bu destekli metal katalizörlerin arasından sadece rutenyum (Ru) bazlı katalizörler sorbitole karşı yüksek aktivite gösterdikleri, daha az yüklemeye gerektirdikleri ve daha az deaktivasyon gösterdikleri için nikel bazlı katalizörler yerine kullanılabilir olarak bulunmuştur. Rutenyumun nikelden daha pahalı olmasına rağmen, nikel oranla çok daha aktiftir ve liç olma olasılığı daha düşüktür. Bu nedenle, endüstriyel açıdan Ru kullanımına ilgi duyulabilir. Hoffer ve arkadaşları, karbon destekli rutenyum katalizörler kullanarak glikozun seçici hidrojenasyonu reaksiyonunu çalışmışlar ve Ru/C katalizörlerin Raney tipi Nikel katalizörlerden daha fazla aktivite gösterdiğini ve reaksiyon çözeltisine rutenyum metalinin liç olmadığını gözlemlemişlerdir. Kendi yapıları ve davranışlarından dolayı, aktifleştirilmiş karbon, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, MCM-41 ve NiO-modifiyeli TiO<sub>2</sub> gibi değişik destek malzemelerine yüklenmiş olan rutenyum metalinin birbirinden farklı katalitik aktiviteler gösterdiği gözlemlenmiştir. Ultra ince Ru-B amorf alaşım katalizörü tek başına sıvı fazdaki glikoz hidrojenasyonu için daha etkili olmuş olmasına rağmen, endüstriyel alanda katalizör olarak değerlendirilmesinin, zayıf termal stabilite ve düşük yüzey alanına sahip olmasından dolayı zor olduğu görülmüştür (Mishra vd., 2014).

Sorbitol üretiminde endüstriyel açıdan her ne kadar glikoz ham madde olarak kullanılsa da biyokütleden türetilen mannitol ve sorbitol gibi polioller verimli bir şekilde, hidrojen, sentez gazları, alkanlar, sıvı yakıtlar ve oksijenatlara dönüştürülebilen yeni platform molekülleri olarak değerlendirilmektedirler (Wu vd., 2012). Biyokütledeki selülozun hidroliz reaksiyonuna olan direnci bilindiği gibi yüksektir. Yine de, selüloz saf su içerisinde elektrofilik hidrojen atomlarının glikozidik bağlara atak yapmasıyla hidrolize olabilir. Ancak bu reaksiyon ortam sıcaklık ve basıncında (25°C ve 1 atm) çok yavaş gerçekleşen bir reaksiyondur. Hidroliz reaksiyonunun hızı yüksek sıcaklık ve basınçlarda (örneğin kritik üstü (süperkritik) su ortamında) ya da asidik katalizörler ile artış göstermektedir. Selülozun asit yoluyla hidrolizi polisakkaritlerin protonlanması sonucu halkalı karbenyum iyonunun oluşması mekanizmasını takip eder. Hızlı bir şekilde su varlığında glikozlara parçalanma işlemi gerçekleşir (Jollet vd., 2009).

Selüloz mineral asitler varlığında hidrolize olup glikoza dönüştükten sonra sorbitol ve mannitol gibi diğer poliollere hidrojenasyon yoluyla dönüşebilmektedir. Fakat bu süreçler mineral asitlerin sebep olduğu korozyon, kullanılan asidi geri kazanma ya da atığı bertaraf etme gibi problemler yüzünden dezavantajlıdır ve bu nedenlerden dolayı da yeşil süreç

olarak değerlendirilmemektedir (Luo vd., 2007). Mineral ya da organik asitler katalizör olarak kullanıldığında ortaya çıkan bu sorunlar selülozun daha verimli bir şekilde poliollere dönüştürülmesi süreçleri için hidrotermal koşullarda katı asit katalizörlerin kullanımının gerekliliğini göstermiştir. Son yıllarda, katı selülozun hidrolizi için değişik katı asidik malzemeler önerilmiştir. Bu sebeple, değişik laboratuvar kimyasalları sağlayan firmalardan farklı kristallik ve genel özellikler gösteren selülozlar laboratuvar ortamında araştırmaya tabi tutulmuştur. Bu araştırmalar sonucu da katalizörlerin aktif merkezlerinin katı olan selüloz malzemesine olan ulaşılabilirliği ana sorunlardan biri olarak gözlemlenmiştir. Genellikle yüksek (1:1) katalizör/selüloz oranı selülozun başarılı bir şekilde dönüşümü için uygulanmıştır. Sıklıkla da 1:1 oranının katalizör kapasitesinden kaynaklanan verimsizlik yüzünden aşıldığı açık bir şekilde görülmektedir. Diğer bir kısıtlama ise saf selülozun glikoza olan hidrolizi sırasındaki glikozun sınırlı termal stabiliteye sahip olmasıdır (Rose vd., 2013).

Literatürde asidik özellik gösteren katalizörlerin doğasına bağlı olarak selülozun su içeren ortamda çözünmesi ve/veya dönüşümü için üç farklı yaklaşımda bulunulmuştur. Bunlar, mono-fonksiyonel katı asit katalizörler, mono-fonksiyonel metalik katalizörler ve hidrojen basıncı altında bifonksiyonel metal-asit katalizörler varlığında çözünme/dönüşüm süreçleridir (Jollet vd., 2009).

Dhepe ve Fukuoka (2007) farklı destek malzemeleri ( $Al_2O_3$ , HUSY (Si/Al=40),  $\gamma-Al_2O_3$ , HUSY (Si/Al=40),  $SiO_2-Al_2O_3$ , HUSY (Si/Al=20), HZSM-5, Hb, HMOR,  $SiO_2$ , FSM-16,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$  ve aktif karbon) üzerindeki Pd, Rh, Ir, Ni, Ru, Pt gibi geçiş elementlerinin varlığında sulu ortamda hidrojenasyon koşullarında selülozdan sorbitol eldesi üzerine bir çalışma yürütmüşlerdir. Bu çalışma kapsamında,  $\gamma-Al_2O_3$ , HUSY (Si/Al=40),  $\gamma-Al_2O_3$ , HUSY (Si/Al=40),  $SiO_2-Al_2O_3$  ve HUSY (Si/Al=20) destek malzemeleri HZSM-5, Hb, HMOR,  $SiO_2$ , FSM-16,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$  ve aktif karbona göre daha yüksek verim sağlamışlardır. Pd, Rh, Ir, Ni, Ru, Pt gibi pek çok geçiş metalinin sulu ortamda selülozdan sorbitol üretimine etkisi incelenmiş ve Pt ve Ru'nun diğerlerine göre daha yüksek etkinlik gösterdiği bulgulanmıştır (Dhepe ve Fukuoka, 2007). Rutenyum nano-parçacıklar ve nano-tozların özellikle hidrojenasyon reaksiyonları için etkili katalitik malzemeler olduğu bildirilmiştir. Yan vd. (2006), yüksek derecede dağılım göstermiş olan rutenyum nano-tozların sellobiyozun verimli bir şekilde dönüştürülebildiğini (%100) ve hidrojenasyon ürünü olan sorbitole olan seçiciliğin de %100 olduğunu göstermişlerdir (Yan vd. 2006). Bu sebeple, rutenyum içeren bifonksiyonel katalizörlere yönelim gözlenmektedir. Ana hedef ise, hidroliz için gerekli olan asit merkezleri ile şeker ara ürünlerinden şeker alkollerine hidrojenasyon için uygun olan katalizörün kombinasyonunu sağlamaktır. Soy metallere, özellikle karbon ya da oksitler gibi değişik malzemeler üzerine desteklenmiş rutenyum nanoparçacıklar, selülozun hidrojenasyon yoluyla ara şeker bileşenlerine

dönüşümünde yüksek aktivite ve seçicilik gösterdiklerinden çok büyük bir önem kazanmıştır (Palkovits vd. 2010, Kobayashi vd., 2011). Han vd. (2012), sülfonlanmış gözenekli aktif karbonların rutenyum nanoparçacıklar için destek olarak kullanımını raporlamıştır. Geleneksel doyum yoluyla, kütlece %10'luk rutenyum yüklemesi sonucu, küçük tanecik boyutu dağılımı ve yaklaşık 10 nm boyutunda olan çapları olan rutenyum nanoparçacıkların yüksek bir dağılım oranının olduğunu gözlemlemiştir. 165 °C ve 50 bar hidrojen basıncı varlığında, selülozun %81'i dönüştürülmüş ve %59 sorbitol verimi elde edilmiştir. Hidrojenoliz sırasındaki C-C bağlarının kopmasından dolayı üretilen C<sub>5</sub> ve C<sub>4</sub> şeker alkollerini fark oluşturmuştur (Han vd., 2012).

Katı asitler yerine metal katalizörlerin üzerindeki hidrojenin heterolitik çözülmesi ile Bronsted asitliği sağlama yöntemi yıllardır bilinmektedir ve daha önce selülozun şeker alkollerine dönüşümünde de kullanılmıştır. Son zamanlarda, özellikle alümina destekli platin ve rutenyum katalizörlerin bu çeşit bir özellik gösterdiği bildirilmiştir. Ancak, genellikle hidrojenoliz yan reaksiyonlarından kaynaklanan düşük hekzitol verimi (<%50) gözlemlenmiştir. Buna ek olarak, sıklıkla kullanılan alümina destekli katalizörler, zor koşullarda su içeren reaksiyon ortamında hidrotermal stabilite eksikliği göstermektedir (Rose vd., 2013). Örneğin; Chary ve Srikanth (2009) nitrobenzenin katalitik hidrojenlenmesi ile seçimli olarak anilin üretimi için kütlece farklı miktarlarda Ru içeren Ru/SBA-15 (0,5–6,0 wt%), Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4,5 wt%), Ru/SiO<sub>2</sub> (4,5 wt%) katalizörlerini kullanmışlardır. Bu katalizörler içinden Ru/SBA-15 diğerlerine göre daha yüksek dönüşüm ve seçicilik göstermiştir. Kütlece %4,5 Ru içeren Ru/SBA-15 katalizörü varlığında %96.5 dönüşüm ve %99.9 seçicilik gözlemlenmiştir (Chary ve Srikanth 2009).

Luo ve arkadaşları (2007) selülozu poliollere dönüştürmek için sıcak su ortamında oluşturulan H<sup>+</sup> iyonlarını kullanarak hidroliz tepkimesi ile karbon destekli rutenyum katalizörleri üzerinde gerçekleştirdikleri hidrojenasyon reaksiyonlarını birleştirmişlerdir. Ru/C katalizörlerin glikoz hidrojenasyonu için çok yüksek aktivite gösterdiği için bu çalışmada gerçekleştirilen selülozdan sorbitole tek pota dönüşümde de kullanılmıştır. 518 K ve 6 MPa H<sub>2</sub> basıncı altında 5 dakika içerisinde %38.5 dönüşüm ve %22.2 hekzitol verimi gözlemlenmiştir. Reaksiyon süresi 30 dakikaya çıkarıldığında ise dönüşüm %85.5'e yükselmiş ve verim de %39.3 olarak gözlemlenmiştir. Glikozun çok az stabil olmasından kaynaklanan daha ileri reaksiyonlara girme isteği gözlemlenmiş ve yüksek hekzitol seçiciliği için selüloz hidrolizi ile oluşan glikozun oluşur oluşmaz bir an önce hidrojenasyon reaksiyonuna girmesi gerektiği öngörülmüştür (Luo vd., 2007).

Reyes-Luyanda vd. (2012) SBA15, Ru destekli SBA15 ve Ru destekli C varlığında selülozun hidrotermal olarak bozundurulmasıyla sorbitole dönüştürülmesi üzerine

çalışmışlardır. Mezopor silika (SBA-15) katalizörlerinin aktivitesinin, örnek asitliliğindeki artışla arttığı, Ru gibi bir hidrojenleme metalinin eklenmesi ise degradasyon ürünlerinin oluşumuna engel olarak şeker alkollerine karşı seçiciliği kontrol ettiğini görülmüştür. Etkinliği incelenen katalizörler arasında Ru/SBA-15S (arensülfonik asit fonksiyonlu mezopor silika üzerinde desteklenmiş Rutenyum) poliöl üretimi için Ru/C'den daha iyi katalitik performans göstermiştir. Ru/C katalizörünün etilen glikol ve gliserol gibi hidrojenoliz ürünlerine karşı seçicilik gösterdiği bulgulanmıştır. Ru/SBA-15S katalizörü SBA-15'ten hidrotermal olarak daha karardır. Bunun yanı sıra, bir asit ile işlevselleştirilmiş mezopor materyalin bir hidrojenleme metaliyle kombinasyonu selülozun sorbitol gibi değerli platform kimyasallarına hidrojenlenmesi için umut verici bir yol sunmaktadır (Reyes-Luyanda vd. 2012).

Ru/SiO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H bifonksiyonel katalizörler varlığında tek potada gerçekleşen selülozdan şeker alkollerine dönüşümü süreçleri arasında en iyi verime ulaşanlar Zhu ve arkadaşları (2014) olmuşlardır. 150°C, 4 MPa H<sub>2</sub> basıncı koşullarında 10 saatte gerçekleşen reaksiyon sonucu %61.2'ye ulaşan sorbitol verimi gözlemlenmiştir. Sülfonik gruplarla rutenyum nanoparçacıklar arasında elektron transferi olduğu bulunmuştur ve selülozun dönüşümü sırasında gerçekleşen reaksiyonlarda sorbitole olan seçiciliği arttırdığı gözlemlenmiştir. Bu katalizörle gerçekleştirilen reaksiyonlarda rutenyum metalinin liç etkisi ve beş kez tekrar kullanılan katalizörün deaktivasyonu da görülmüştür. Bunun en önemli sebebi destek olarak kullanılan ve termal kararlılığı çok yüksek olan silika jeldir. Sülfonlanmış silika jel desteği sayesinde, katalizörün yüksek sıcaklık ortamında bile deaktive ve liç olmasının önüne geçilmiştir. Kolay hazırlama, yüksek verim, iyi derecede yeniden kullanılabilirlik açısından bu katalizörlerin iyi bir potansiyele sahip olduğu söylenmiştir (Zhu vd. 2014). Literatürde yer alan bu çalışmadaki Ru/SiO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H bifonksiyonel katalizörü grafting yöntemi ile sentezlenmiştir. Söz konusu bu bifonksiyonel katalizörün aynı yöntemle ile sentezlenmesi planlanmıştır. Fakat literatürde yer alan prosedür uygulanmasına rağmen bu katalizörün başarılı bir şekilde sentezlenmesi gerçekleştirilememiştir. Bu sebeple, bir literatür taraması yapılmış ve Ru destekli SBA15'in ve Ru destekli SBA15'in sülfonik fonksiyonlu halinin çeşitli çalışmalarda kullanıldığı ve seçimli olarak yüksek dönüşüm sağladığı görülmüştür. Literatürden edinilen bu bilgiler ışığında, çalışmaya Ru/SiO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H bifonksiyonel katalizörü yerine Ru-SBA15 ve Ru-SBA15/SO<sub>3</sub> katalizörleri ile devam edilmesine karar verilmiştir. Ayrıca, proje kapsamında yer alan Ru-SiO<sub>2</sub>'nin katalitik aktivitesi de incelenmiştir. Bu bağlamda, katalizörlerin hidrotermal yöntemle selülozdan sorbitole dönüşüm ve seçimliliklerinin incelenmesi için bir deneysel çalışma yapılmıştır. Bu deneysel çalışma kapsamında, selülozdan sorbitole dönüşüm ve seçimliliğe, katalizör miktarı (1 g ve 2 g) ve reaksiyon sürelerinin (1 saat ve 2 saat) etkisi 150 °C'de incelenmemiştir.



### 3. GEREÇ VE YÖNTEMLER

#### 3.1. Kimyasallar

Poli (etilen glikol) - blok poli (propilen glikol) -blok-poli (etilen glikol) (P123-Sigma Aldrich),  $\text{HNO}_3$  (70%-Merck), Rutenyum(III) klorür hidrat (Merck) ve deiyonize su katalizör sentezinde kullanılmıştır. Mikrokrystalin selüloz (Alfa Aesar), herhangi bir işleme tabi tutulmadan sorbitol üretimi için kullanıldı. Azot gazı reaktörü arındırmak için (purge) ve deney süresince etilen glikol-su karışımı soğutma işlemi için kullanıldı. 5 mM sülfürik asit ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Merck) HPLC analizi için mobil faz olarak kullanıldı. FT-IR analizi için de pellet hazırlama işlemi potasyum bromür (KBr-Sigma Aldrich) ile yapıldı.

#### 3.2. Katalizörlerin Hazırlanması

##### 3.2.1. Silika destekli rutenyum katalizörünün ( $\text{Ru}/\text{SiO}_2$ ) sentezi:

Rutenyum,  $\text{SiO}_2$  üzerine  $\text{RuCl}_3$  sulu çözeltisi içerisinde ıslak impregnasyon ile desteklendi.  $\text{RuCl}_3$  çözeltisi damla damla silika desteğin üzerine (1 mL/g) eklendi, karışım hızlıca karıştırılarak ve ardından kapalı bir kaptaki 8 saat süre boyunca bekletildi. İmpregnasyon tamamlandıktan sonra katalizör vakum altında  $60^\circ\text{C}$ ' de 6 saat boyunca kurutuldu. Elde edilen örnek,  $150^\circ\text{C}$ ' de 2 saat boyunca  $\text{H}_2$  ile indirgenerek  $\text{Ru}/\text{SiO}_2$  haline getirildi.

##### 3.2.2. Ru-SBA15 katalizörünün sentezi

Rutenyum deiyonize su içinde çözülmüştür. Daha sonra, çözeltiliye kalsine edilmiş SBA-15 eklenmiştir. Yaklaşık 5 saat boyunca çözelti karıştırılmıştır. Karışım gece boyunca  $100^\circ\text{C}$ 'de kurutuldu ve kurutulmuş rutenyum 5 saat boyunca  $550^\circ\text{C}$ 'de kalsine edildi. Daha sonra, kalsine edilmiş toz belirli bir  $\text{HNO}_3$  çözeltisi konsantrasyonunda (ağırlıkça %8) daldırıldı ve  $100^\circ\text{C}$ 'de kurutuldu. Oksijenik fonksiyonel gruplar oluşturmak için  $\text{HNO}_3$  çözeltisi kullanıldı. (Song vd., 2018)

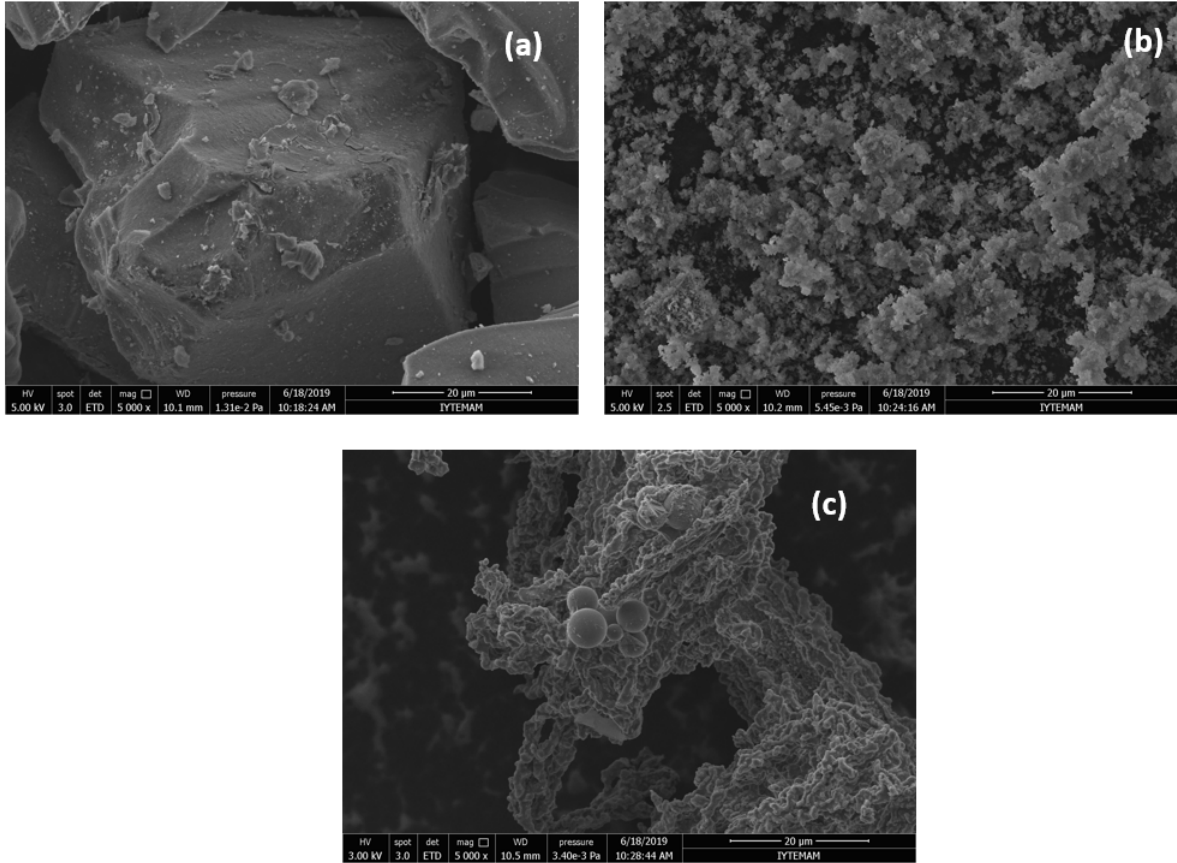
### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 4.1. Katalizör Karakterizasyonu

Katalizör karakterizasyonu için İYTE Kimya Mühendisliği ve Malzeme Araştırma Merkezi bünyesinde bulunan Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), BET yüzey alanı analizi cihazı ve Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrometri cihazı (FT-IR) teknikleri kullanıldı. SEM (Philips XL 30S FEG), morfolojik yapılarında meydana gelen değişimleri yakından incelemek için kullanıldı. Örnekler analiz öncesi alüminyum levha üzerine iletken olan çift taraflı yapışkanlı bantlarla sabitlendi ve püskürtme yöntemi ile altınla kaplandı. Kaplama 12 dakika

boyunca kısmi vakum (argon varlığına) altında 24 mA'de gerçekleştirilerek ürünler analiz için hazır hale getirildi. BET yüzey alanı cihazı reaksiyon sırasında kullanılacak olan katalizörlerin yüzey alanı, gözenek boyutu, yüzey gözenekliliği ve partikül boyutlarını incelemek amacıyla kullanıldı. BET'e özgü yüzey alanı, 0.1 ila 0.25 arasındaki bir basınç aralığında adsorpsiyon verileri kullanılarak değerlendirildi. FT-IR (FTIR-Shimadzu IRPrestige-21 FTIR 8400S) ile bağlardaki kırılma ve yeni bağ oluşma durumları analiz edildi. Analiz 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  aralığında, 4.00  $\text{cm}^{-1}$  çözünürlükte 4 tarama ile yapıldı. Analiz öncesi örnekler KBr ile seyreltilerek disklerle preslendi. Analiz sonuçları literatür ile kıyaslandı.

Bu proje kapsamında sentezlenen katalizörler için farklı büyütme oranlarında SEM analizi yapılmıştır. RuSiO<sub>2</sub>, Ru-SBA15 ve Ru-SBA15/SO<sub>3</sub> katalizörleri için 5000x büyütme yapılarak elde edilen SEM analizi sonuçları sırasıyla Şekil 1'de verilmektedir.

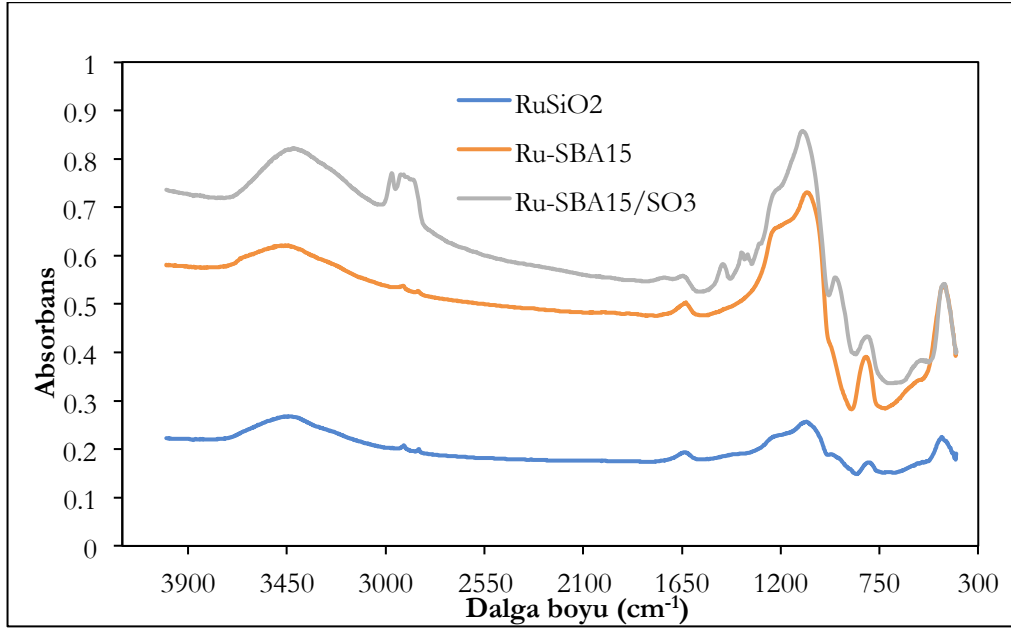


**Şekil 1.** Sentezlenen katalizörlerin SEM görüntüleri; **(a)** Ru-SiO<sub>2</sub>, **(b)** Ru-SBA15, **(c)** Ru-SBA15/SO<sub>3</sub>.

Bu katalizörlerin çok gözenekli bir yapıya sahip oldukları açıkça görülmektedir. Ru-SBA15, ortalama olarak 5-6  $\mu\text{m}$  uzunluğunda ve 1.3-1.9  $\mu\text{m}$  genişliğinde tek biçimli boyutlara sahiptir (Luyanda vd. 2012). Sülfonlanmış RuSBA15'nin gözenek yapısının ise değiştiği görülmektedir.



Sentezlenen RuSiO<sub>2</sub>, Ru-SBA15, ve Ru-SBA15/SO<sub>3</sub> katalizörleri için yapılan FT-IR analizi sonuçları karşılaştırmalı olarak Şekil 2'de verilmiştir.



**Şekil 2.** RuSiO<sub>2</sub>, RuSBA15 ve RuSBA15-SO<sub>3</sub> katalizörleri için FT-IR sonucu.

RuSiO<sub>2</sub>'ye ait olan FTIR verisinde 1078 cm<sup>-1</sup>'deki gözlemlenen bant katalizörün yapısındaki Si-O-Si asimetrik germe titreşimlerinin varlığını göstermektedir. 3431 cm<sup>-1</sup>'deki civarındaki geniş bant O-H grubunu göstermektedir. 785 cm<sup>-1</sup> ve 459 cm<sup>-1</sup> 'deki bantlar Si-O-Si asimetrik germe titreşimlerinin varlığını göstermektedir.

Ru-SBA15 için çizilen FTIR spektrumundaki 1105 cm<sup>-1</sup>'de görülen güçlü emici bant katalizörün yapısındaki Si – O – Si asimetrik germe titreşimlerinin varlığını göstermektedir. Bu piklerin varlığı katalizörlerin başarıyla sentezlendiğinin işaretidir. 3400 cm<sup>-1</sup> civarındaki geniş bant ise yüzeye adsorbe edilmiş O–H grubunu göstermektedir. 800 ve 447 cm<sup>-1</sup>'de yer alan iki pik ise Si–O–Si asimetrik germe titreşimlerinin varlığını göstermektedir. Düşük dalga boylarında, metal-oksijene germe titreşimleriyle ilişkilendirilebilir.

RuSBA15-SO<sub>3</sub> katalizöründeki 1000-1200 cm<sup>-1</sup> 'de gözlemlenen pik S=O'yu temsil eder. 939 ve 792 cm<sup>-1</sup> 'deki pikler Si-O-Si germe titreşimlerinin varlığını göstermektedir. 1357cm<sup>-1</sup> deki zayıf pik sülfonik asit gruplarının asimetrik gerilmesinden dolayıdır (Won vd., 2012). FT-IR sonucuna göre, SBA-15'in sülfonik asit grupları ile başarılı bir şekilde işlevselleştirildiğini göstermektedir.

Üç katalizör kıyaslandığında, 1342 cm<sup>-1</sup>–1450 cm<sup>-1</sup> arasındaki piklerin sülfon bağlarından kaynaklıdır. Ayrıca 3000 cm<sup>-1</sup> civarında sadece Ru-SBA15/SO<sub>3</sub>'de belirgin pik

olduğu gözlenmektedir.  $1041 \text{ cm}^{-1}$  –  $1074 \text{ cm}^{-1}$  arasındaki pikler Si – O – Si asimetrik germe titreşimlerinin varlığından kaynaklıdır.  $3346$  –  $3458 \text{ cm}^{-1}$  arasındaki geniş bant ise O–H grubunu göstermektedir.

Bu proje kapsamında sentezlenen  $\text{RuSiO}_2$ , Ru-SBA15, Ru-SBA15/ $\text{SO}_3$  katalizörleri için yapılan BET analizi sonuçları Tablo 1’de verilmektedir.

**Tablo 1.** Sentezlenen katalizörlerin BET sonuçları

Sentezlenen katalizörler	BET yüzey alanı [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	Gözenek hacmi [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	Gözenek büyüklüğü [ $\text{Å}$ ]
$\text{RuSiO}_2$	391.74	0.6205	55.244
Ru-SBA15	527.42	0.5614	49.347
Ru-SBA15/ $\text{SO}_3$	168.04	0.2483	47.308

$\text{RuSiO}_2$  katalizörünün BET yüzey alanı  $391.74 \text{ m}^2/\text{g}$  bulunmuştur fakat literatürde ise  $275.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dir (Zhu vd., 2013). Literatüre göre SBA15'in yüzey alanı  $725.4 \text{ m}^2/\text{g}$  gözenek hacmi ise  $4.28$ 'dir (Song vd., 2018). Literatürdeki başka bir çalışmaya göre de Ru-SBA15 katalizörünün BET yüzey alanının  $616 \text{ m}^2/\text{g}$  olduğu belirtilmiştir (Li vd., 2005). Fakat, bu proje kapsamında sentezlenen Ru-SBA15 katalizörünün yüzey alanının  $527.42 \text{ m}^2/\text{g}$  olduğu belirlenmiştir. Gözenek büyüklüğü, üç farklı çeşit katalizör için  $47 \text{ Å}$  ile  $55 \text{ Å}$  arasındadır. Gözenek hacmi ise  $0.6$  ile  $0.2$  arasındadır. RuSBA15'e sülfon bağlanınca ise BET yüzey alanı ciddi oranda düştüğü görülmektedir. Aynı şekilde gözenek hacmi ve büyüklüğü de düşmüştür.

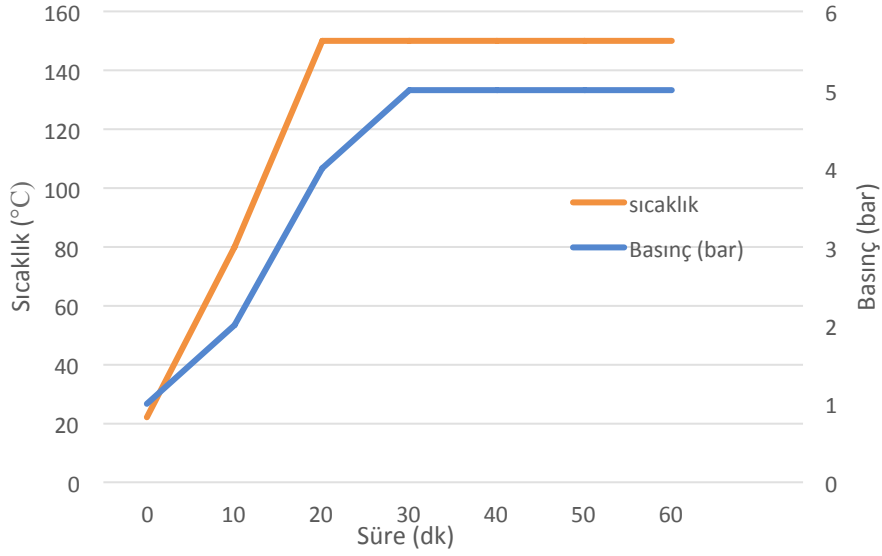
#### 4.2. Selülozdan Kritik altı Su Ortamında Sorbitol Eldesi

Reaksiyon  $300 \text{ mL}$  hacminde paslanmaz çelik reaktörde gerçekleşti.  $4 \text{ g}$  kuru selüloz,  $100 \text{ ml}$  deiyonize su ve  $1 \text{ g}$  ya da  $2 \text{ g}$  katalizör reaktöre konuldu ve reaktör kapağı kapatıldı. Reaktör ısıtma mantosuna yerleştirildi ve ilk olarak nitrojen gazı reaktörün içinden geçirildi. Gaz giriş ve çıkış vanalarını kapatıldı. Sonra reaktör kuvvetlice karıştırarak set edilen sıcaklığa ( $150^\circ\text{C}$ ) ısıtıldı. Sıcaklık  $150^\circ\text{C}$ 'ye geldiğinde reaksiyon süresi başlatıldı. Deney süresi boyunca her  $10$  dakikada bir sıcaklık ve basınç değerleri not edildi. Reaktörün  $150^\circ\text{C}$ 'ye ısıtılması esnasında oluşturulan sıcaklık-basınç profili Şekil 3'te gösterilmiştir. Belirlenen sürenin sonunda, ısıtıcı kapatılıp, sistem soğumaya bırakıldı. Yaklaşık  $50^\circ\text{C}$ 'ye indiğinde reaktör açılıp içindeki katı ve sıvı kısımlar filte kağıdı sayesinde birbirinden ayrıldı. Çıkan sıvı örnek HPLC analizleri için buzdolabında bekletildi. Katı ürün ise  $50^\circ\text{C}$ 'de yaklaşık  $24$  saat süre ile vakum altında kurutuldu. Selülozun dönüşümü için şu formül kullanıldı:

$$\text{Dönüşüm (\%)} = 100 \times (m_{\text{selüloz},0} - m_{\text{selüloz}})/m_{\text{selüloz},0}$$

$m_{\text{selüloz},0}$  reaksiyon öncesi reaktöre konulan selüloz ve katalizör miktarının toplamı;

$m_{\text{selüloz}}$  reaksiyon sonrası kalan miktarı



**Şekil 3.** Reaktörün 150°C'ye ısıtılması sırasındaki sıcaklık-basınç profili

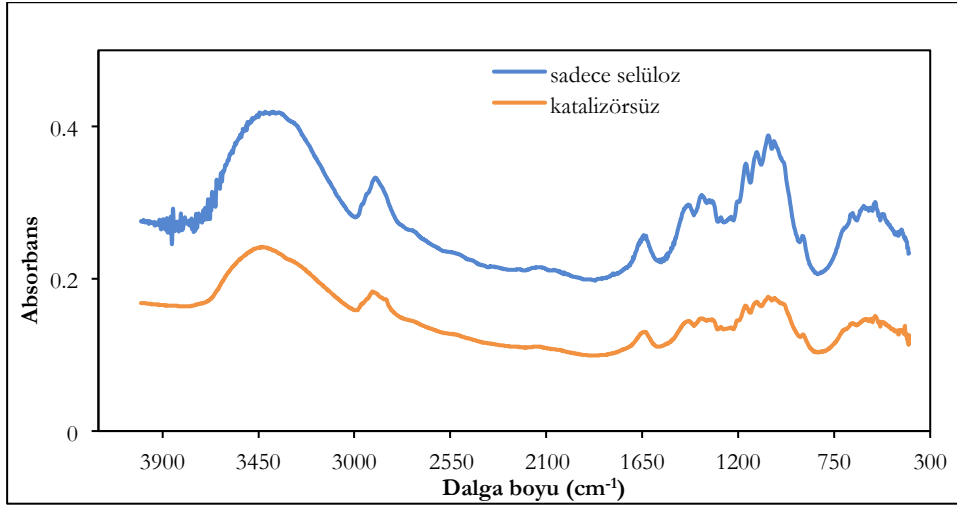
### 4.3. Ürün Analizleri

Deney sonrası oluşan katı ürünlerin analizi için FT-IR ve hedef ürün olan sorbitolün bulunduğu sıvı ürünlerin analizi için Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi (HPLC) kullanıldı. Filtrasyon yöntemi ile sıvı örnekten ayrılan katı ürün, vakum altında 50°C'de yaklaşık 24 saat süre ile kurutuldu. Daha sonra katı kısmına FT-IR uygulandı. Reaksiyon öncesi sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonunda yapılan analizler reaksiyon sonrası kalan katı ürün için de uygulandı. HPLC (Agilent 1100) için toplanan sıvı ürünler analiz öncesi 0.45 µm gözenek çaplı membran filtreden geçirildi. Sonrasında ürünler analiz sırasında kullanılacak akışkan faz (5 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ile seyreltildi. Analizler 50°C kolon sıcaklığında hidrojen iyonik formlu kolonunda (Shodex Sugar SC1011- 8x300 mm) gerçekleştirildi. Mobil faz olan 5 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 ml/dk akış hızında kolondan geçirildi. Dedektör olarak refraktif index (RI) detektörü kullanıldı.

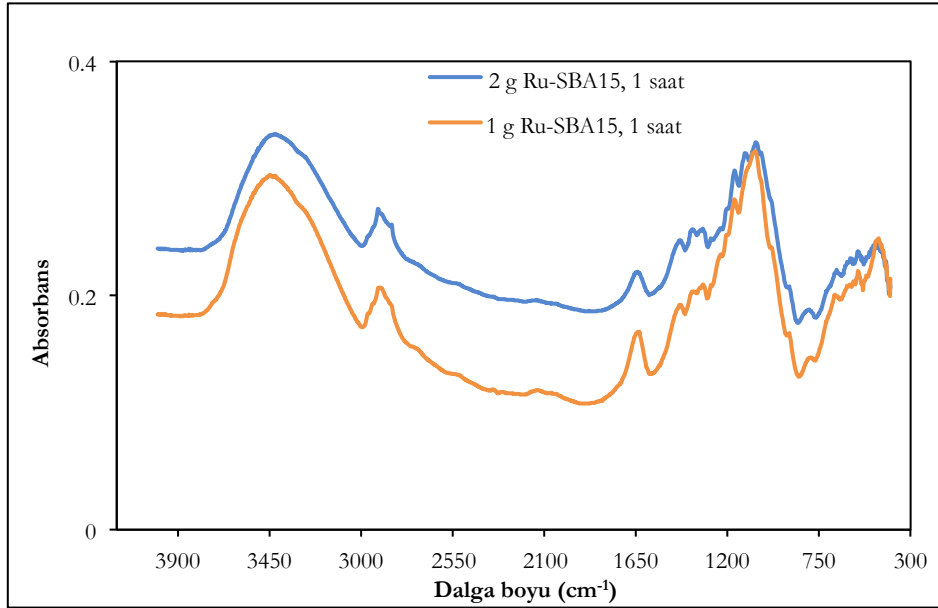
#### 4.3.1. FT-IR Sonuçlar

Farklı parametrelerde yapılan, deney sonunda 24 saat vakum altında kurutulan katı ürünlerin FT-IR sonuçları yapılmıştır. Şekil 4'te reaksiyon öncesi saf selülozun ve

katalizörsüz olarak kritik altı su ortamında gerçekleştirilen reaksiyondan sonra kalan selülozun FTIR spektrumları kıyaslamalı olarak verilmiştir.

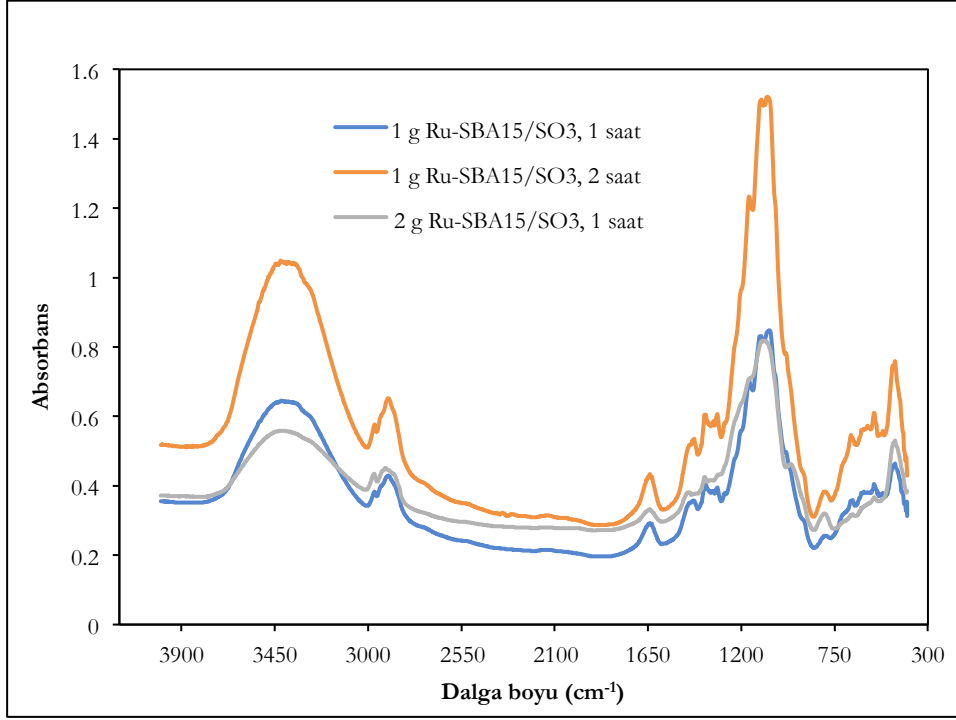


**Şekil 4.** Reaksiyon öncesi selülozun ve katalizör kullanılmadan selüloz ile 150°C'de yapılan deneyin FT-IR sonucu.



**Şekil 5.** Ru-SBA15 ile yapılan deneylerde elde edilen katı ürünlerin FT-IR spektrumları.

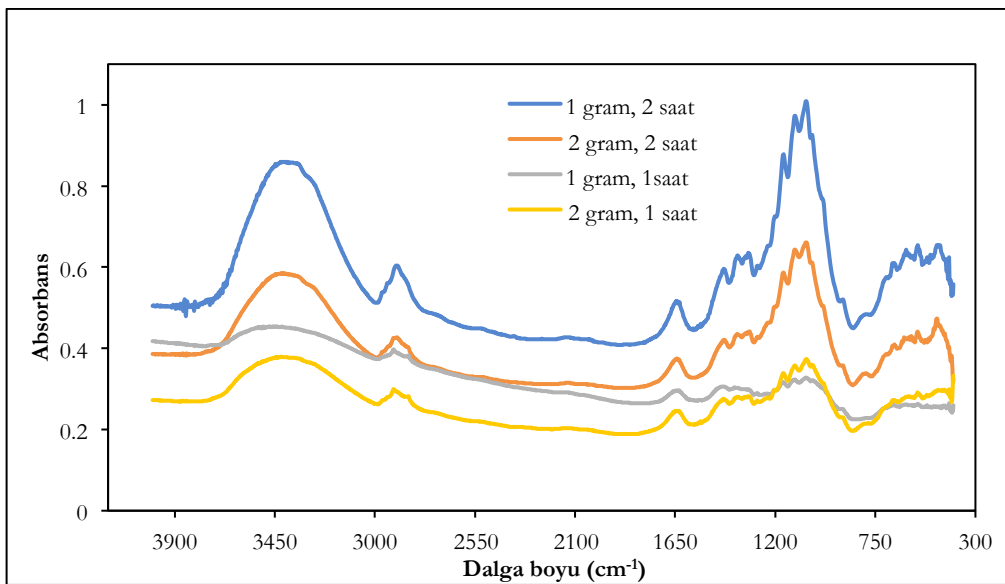
Şekil 5 'te Ru-SBA15 ile yapılan deneylerin karşılaştırması verilmiştir. Ru-SBA15 ile yapılan deneyde deney süresi sabit kalıp, katalizör miktarı değiştirilmiştir. Katalizör miktarını arttırdığımızda, piklerin yerinde herhangi bir değişim görülmemiştir.



**Şekil 6.** Ru-SBA15/SO<sub>3</sub> ile yapılan deneylerde elde edilen katı ürünlerin FT-IR spektrumları.

Şekil 6'da Ru-SBA15/SO<sub>3</sub> ile yapılan deneylerin karşılaştırması verilmiştir. 1342 cm<sup>-1</sup>–1450 cm<sup>-1</sup> arasındaki sülfon bağlarından kaynaklanan pikler belirgin olarak görülmektedir.

Ru-SBA15 ve Ru-SBA15/SO<sub>3</sub> ile yapılan deneylerde selülozun yapısı bozulmadığı görülmektedir. Deney süresini ya da katalizör miktarını arttırmamızda selülozun yapısının bozulması için yeterli olmamıştır.

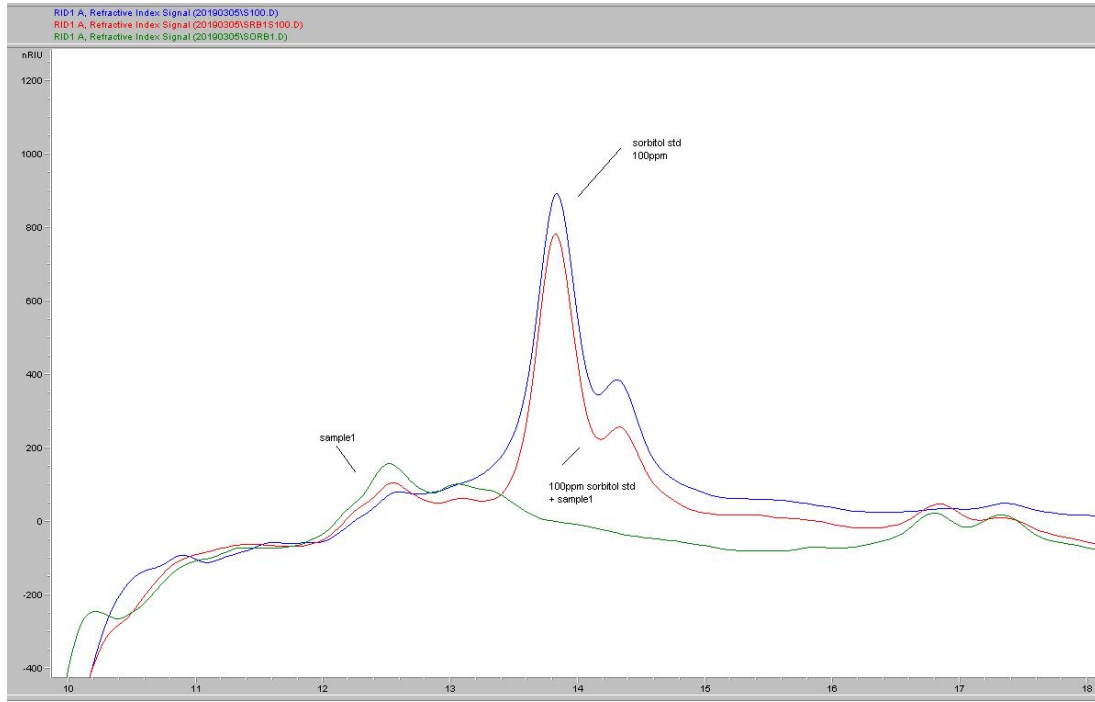


**Şekil 7.** Ru-SiO<sub>2</sub> ile yapılan deneylerde elde edilen katı ürünlerin FT-IR spektrumları

Ru-SiO<sub>2</sub> ile yapılan dört farklı deneyde (1 saat 1g, 1 saat 2 g, 2 saat 1 g ve 2 saat 2 g), selülozun bağ yapısında az da olsa değişim gözlenmiştir. Diğer iki katalizör için (Ru-SBA15 ve Ru-SBA15/SO<sub>3</sub>) yapılan deneylerde selülozun yapısında değişim gözlemlenmemiştir. RuSiO<sub>2</sub> ise istenilen maksimum verimliliğe ulaşılmamasına rağmen sorbitol oluşumu gözlendi. 1 gram Ru-SiO<sub>2</sub> kullanılan iki deneyde 2 grama göre beklenildiği gibi daha az bozulma gözlemlenmektedir.

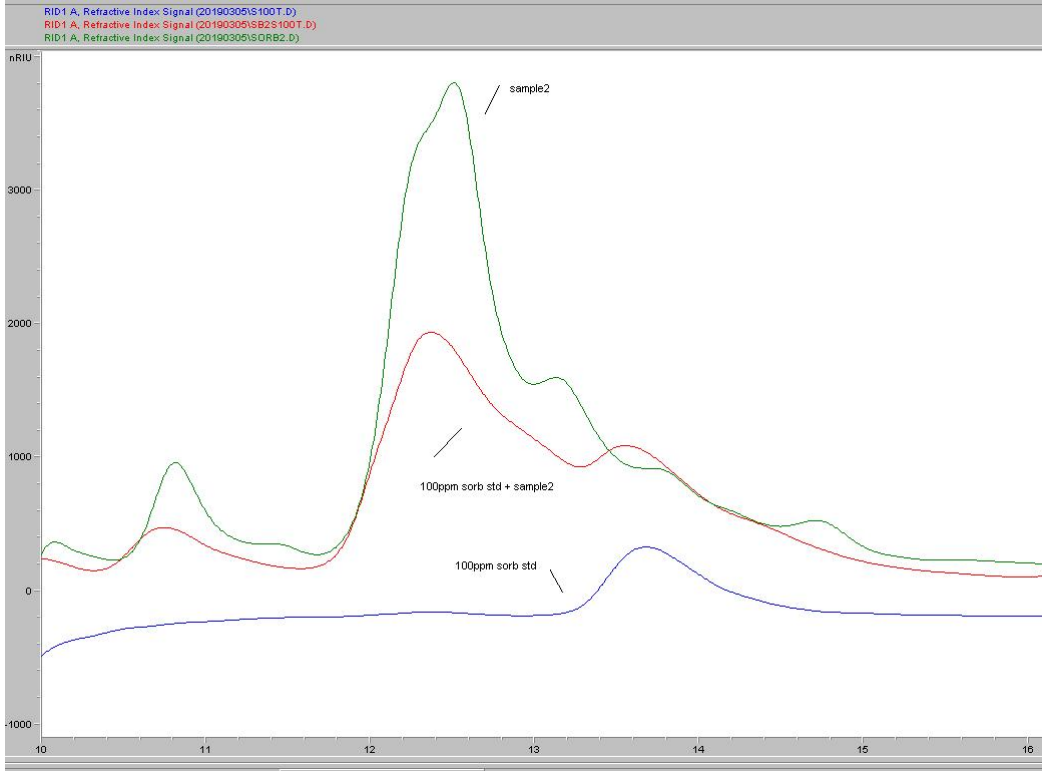
#### 4.3.2. HPLC Sonuçları

Deney sonunda toplanan sıvı örneklerdeki sorbitol oluşumunu gözlemek için HPLC cihazında sorbitol kalibrasyonu yapılmış ve elde edilen örnekler sorbitol piklerinin oluşumunu daha iyi gözlemleyebilmek için içlerini sorbitol enjekte ederek de bakılmıştır. Katalizör kullanmadan yapılan 150°C'de 1 saatlik deney sonunda elde edilen sıvı örneğe ait HPLC kromatogramı Şekil 8'de verilmiştir.

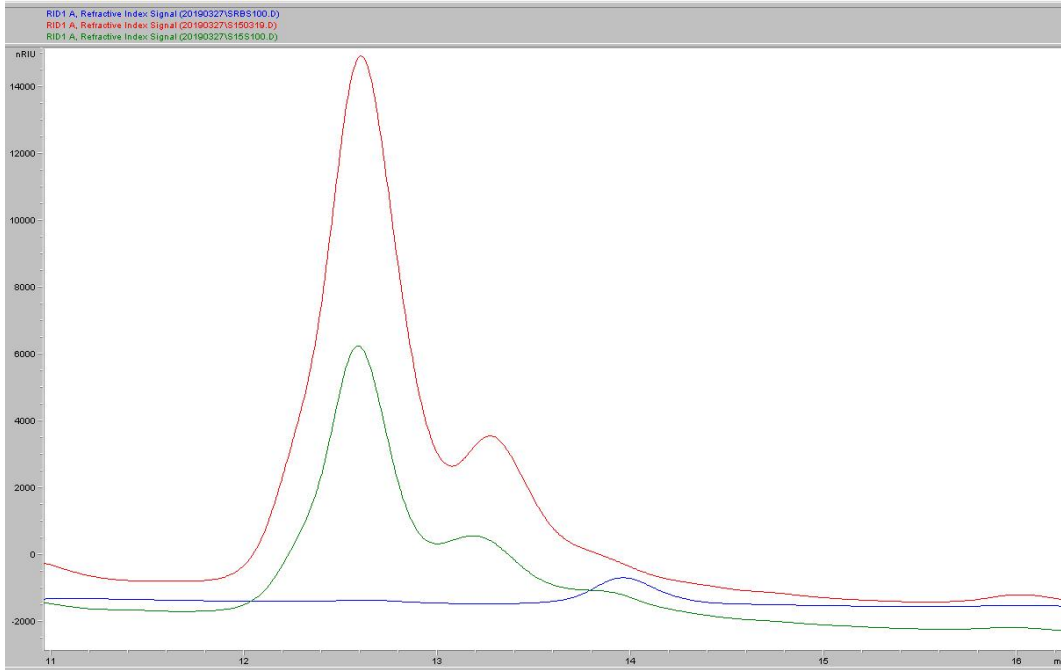


**Şekil 8.** Katalizörsüz 1 saat yapılan deneyin HPLC kromatogramı.

Şekil 8'de gösterilen grafikte; yeşil renk katalizörsüz yapılan deneyin örneğini, mavi renk standart sorbitolü ve kırmızı renk ise örneğe 100 ppm'lik sorbitol eklenmiş halini göstermektedir. Sorbitol için istenilen pik on dördüncü dakikada oluşmaktadır fakat katalizörsüz yapılan deneyde herhangi bir pike rastlanmadı.



**Şekil 9.** 1 g Ru-SBA15, 1 saatlik deneyin HPLC kromatogramı



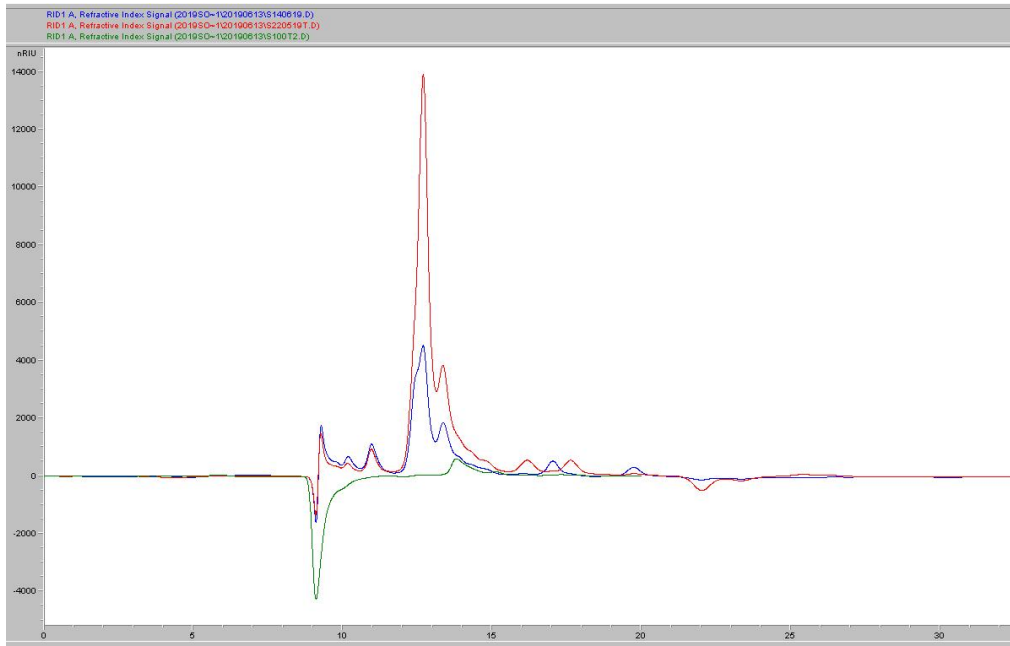
**Şekil 10.** 2 g Ru-SBA15/SO<sub>3</sub>, 1 saatlik deneyin HPLC kromatogramı.

Şekil 9 'da 1 gram Ru-SBA15 ve Şekil 10'da ise 2 gram Ru-SBA15/SO<sub>3</sub> 1 saat boyunca olan deneylerin HPLC kromatogramları verilmiştir. Grafiklerde yeşil renk deneyden alınan sıvı örneği, mavi renk 100 ppm'lik standart sorbitolü ve kırmızı renk ise örneğe 100 ppm'lik sorbitol eklenmiş halini göstermektedir. HPLC kromatogramlarında, sorbitol kısmında

pik görülmüştür fakat sayısal olarak integre edilememiştir. HPLC kromatogramlarına göre, Şekil 9 ve 10 kıyaslandığında; Ru-SBA15 ile yapılan deneyin örneğindeki pik, standart değerine yaklaştığı görülmektedir.

Ru-SiO<sub>2</sub> ile yapılan deney sonucunda selülozun sorbitole dönüştüğünü on dördüncü dakikada oluşan pikten gözlemlemekteyiz. Fakat Ru-SBA15 ve Ru-SBA15/SO<sub>3</sub> ile yapılan deneylerde sorbitolün çıktığı yerde hafif bir omuz olsa da (Şekil 9 ve 10) integre edilebilecek boyutta bir pike rastlanmadı. Fakat yüksek sıcaklıkta, aynı katalizörlerle sorbitol elde edilebilirdi. Örneğin 210<sup>0</sup>C'de Ru-SBA15 ile 1 saatlik deneyde %25 verimliğe ulaşılmıştır (Luyanda vd., 2012). Ancak giriş kısmında da belirtildiği gibi ısıtıcıda meydana gelen sorun nedeni ile sıcaklık olarak 150<sup>0</sup>C'nin üzerine çıkılamamıştır.

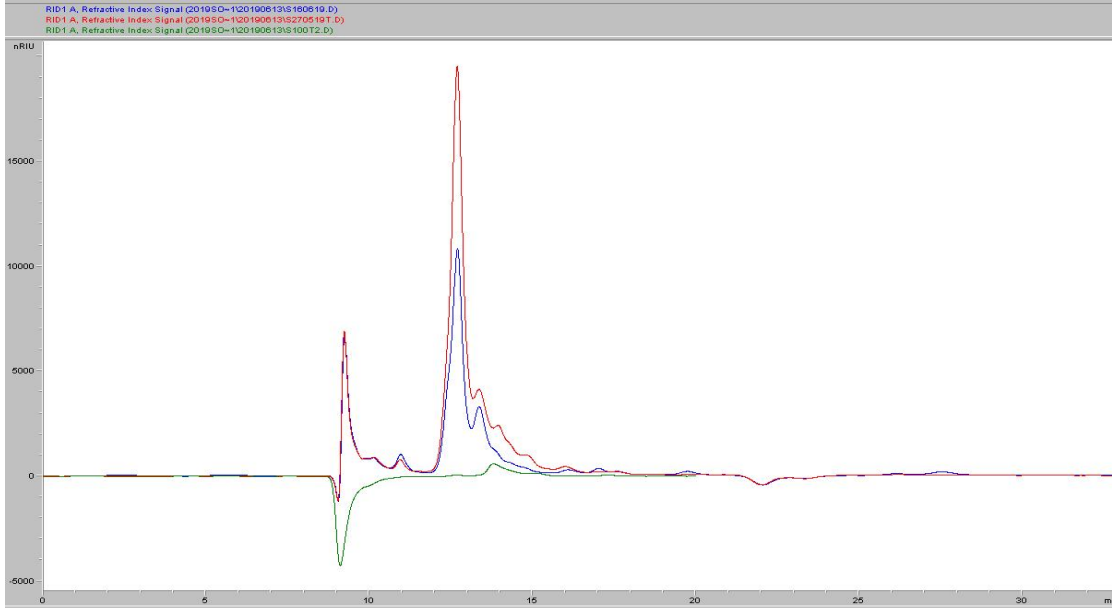
Ru-SiO<sub>2</sub> ile yapılan dört farklı koşullardaki deneylerin katalizör miktarı ve reaksiyon süresinin sorbitol oluşumu üzerindeki karşılaştırması Şekil 11 ve 12'de görülmektedir.



**Şekil 11.** 1 g Ru-SiO<sub>2</sub> ve 2 g Ru-SiO<sub>2</sub> kullanarak yapılan 1 saatlik deneyin HPLC sonucu karşılaştırması.

Şekil 11'de gösterilen grafikte; kırmızı renk 2 gram RuSiO<sub>2</sub> ile yapılan deneyi, mavi renk ise 1 gram kullanarak yapılan deneye ait örneği ve yeşil renk de standart değeri temsil etmektedir.

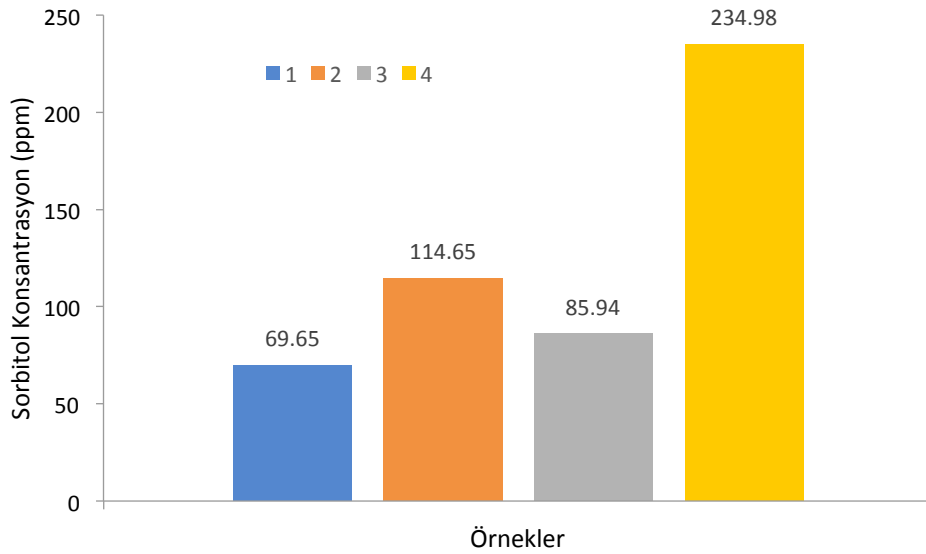




**Şekil 12.** 2 g RuSiO<sub>2</sub> kullanılarak yapılan 1 ve 2 saatlik deneylerin HPLC sonucu karşılaştırması.

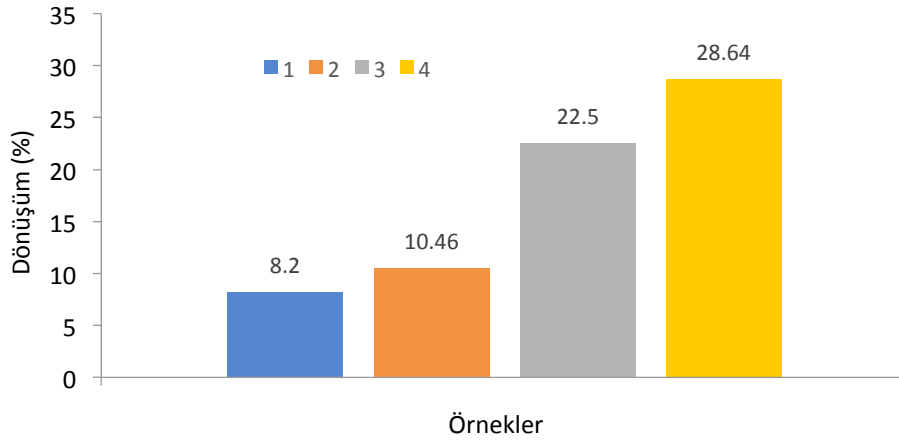
Şekil 12’de verilen grafikte; yeşil renk standart değeri, kırmızı renk 2 saatlik RuSiO<sub>2</sub> ile yapılan deneyi, mavi renk ise deney süresi 1 saat kullanarak yapılan deneye ait örneği temsil etmektedir.

Katalizör miktarını karşılaştırdığımızda, beklenildiği gibi 2 gram kullanılan deneyde ve 2 saat boyunca sürdürülen reaksiyon sonucu elde edilen üründe oluşan sorbitol pikleri daha nettir.

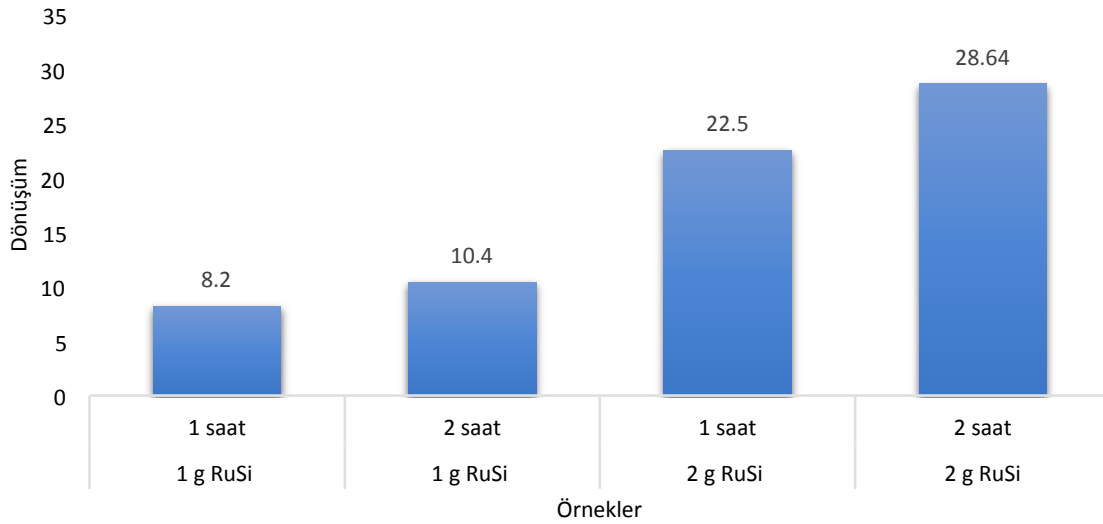


**Şekil 13.** Ru-SiO<sub>2</sub> katalizörü ile yapılan deneylerin sorbitol konsantrasyonu (1)1 gram RuSiO<sub>2</sub>-1 saat, (2)1 gram RuSiO<sub>2</sub>-2 saat, (3) 2 gram RuSiO<sub>2</sub>-1 saat ve (4) 2 gram RuSiO<sub>2</sub>-2saat.

Şekil 13'te RuSiO<sub>2</sub> katalizörü kullanılarak yapılan dört farklı koşuldaki (1 g katalizör 1 saat, 1 g katalizör 2 saat, 2 g katalizör 1 saat ve 2 g katalizör 2 saat) deneyler sonucu oluşan sıvı üründeki sorbitol konsantrasyonları verilmiştir. En yüksek konsantrasyon 2 gram katalizör ve 2 saatlik deneyde gözlemlenmiştir. Beklenildiği gibi en düşük konsantrasyon ise katalizör miktarı en az ve 1 saatlik deneyde görülmüştür.



**Şekil 14.** Ru-SiO<sub>2</sub> katalizörü ile yapılan deneylerin dönüşüm yüzdesi (1)1 gram Ru-SiO<sub>2</sub>-1 saat, (2)1 gram Ru-SiO<sub>2</sub>-2 saat, (3) 2 gram Ru-SiO<sub>2</sub>-1 saat ve (4) 2 gram Ru-SiO<sub>2</sub>-2saat.



**Şekil 15.** Ru-SiO<sub>2</sub> ile yapılan deneylerin dönüşüm karşılaştırması.

Şekil 15'te , Ru-SiO<sub>2</sub> ile yapılan deneylerin dönüşüm yüzdeleri verilmiştir. Minimum dönüşüm %8.2; 1 g RuSiO<sub>2</sub> ve 1 saatlik deneyde gözlemlenmiştir. Maksimum dönüşüm %28.64; 2 g RuSiO<sub>2</sub> ve 2 saat boyunca süren deneyde gözlemlenmiştir.



## 5. SONUÇLAR

Artan enerji ihtiyacı, çevresel sorunlar, ve hızlı tüketim sebebiyle yenilebilir hammadde olarak biyokütlenin, hem enerji hem de kimyasal kaynağı olarak kullanılması gündemdedir. Bu nedenlerden dolayı selülozdan değerli kimyasalların elde edilmesi önemli konulardan biri olmuştur. Bu çalışmada ise biyokütlenin temel kaynağı olan selülozdan pazar payı yüksek olan sorbitol elde edilmesi amaçlanmıştır. Sorbitol; başlıca yiyecek, ilaç, tütün ve kozmetik ürünlerinde ayrıca C vitamini ara ürünü sentezinde kullanılır ve sorbitole olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Bu çalışmada, selülozdan sorbitole katalizörlerin hidrotermal yöntemi kullanılmıştır. Literatürde yer alan bilgiler doğrultusunda seçilen Ru-SiO<sub>2</sub>, Ru-SBA15 ve Ru-SBA15/SO<sub>3</sub> katalizörlerin selülozdan katalitik hidrotermal yöntemi ile seçimli olarak sorbitol eldesi için katalitik aktiviteleri incelenmiştir.

Katalizörlerin karakterizasyonu için yapılan SEM, BET ve FT-IR sonuçları literatür ile kıyaslandığında, katalizörlerin başarı ile sentezlendiği görülmüştür. Fakat deney sonunda, toplanan katı ve sıvı örnekler incelendiğinde Ru-SBA15 ve Ru-SBA15/SO<sub>3</sub> katalizörleri ile yapılan deneylerde selülozun yapısı değişmediği görülmüştür. HPLC sonuçları kıyaslandığında ise sorbitol pikinin olduğu kısımda hafif bir omuz görülse de integre edilebilecek büyüklükte bir pike rastlanmamıştır. 2 g RuSiO<sub>2</sub> ile 2 saat boyunca kritik altı suda yapılan deneylerde selülozdan sorbitole en yüksek dönüşüm %28.64 olarak bulunmuştur. Dönüşüm yüzdesini arttırmak için literatürdeki çalışmalar göz önüne alındığında sıcaklığı yükseltilebilir fakat reaktör sisteminde yaşanan sıkıntı yüzünden yüksek sıcaklıkta (250°C) deney yapılamadı.



## KAYNAKÇA

- Chary, V. R., Srikanth C. S. 2009. "Selective hydrogenation of nitrobenzene to aniline over Ru/SBA-15 catalysts", *Catalysis Letters*, 128, 164–170.
- Dhepe, P. L., Fukuoka, A. 2007. "Cracking of cellulose over supported metal catalysts", *Catalysis Surveys from Asia*, 11, 4, 186-191.
- Han, J. W., Lee, H. 2012. "Direct conversion of cellulose into sorbitol using dual-functionalized catalysts in neutral aqueous solution", *Catalysis Communications*, 19, 115-118.
- Hashaikeh, R., Fang, Z., Butler, I.S., Hawari, J., Kozinski, J.A. 2007. "Hydrothermal dissolution of willow in hot compressed water as a model for biomass conversion", *Fuel*, 86, 1614–1622.
- Jollet, V., Chambon, F., Rataboul, F., Cabiac, A., Pinel, C., Guillon, E., Essayem, N. 2009. "Non-catalyzed and Pt/gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-catalyzed hydrothermal cellulose dissolution-conversion: influence of the reaction parameters and analysis of the unreacted cellulose", *Green Chemistry*, 11, 12, 2052-2060.
- Kobayashi, H., Ito, Y., Komanoya, T., Hosaka, Y., Dhepe, P. L., Kasai, K., Hara, K., Fukuoka, A. 2011. "Synthesis of sugar alcohols by hydrolytic hydrogenation of cellulose over supported metal catalysts", *Green Chemistry*, 13, 2, 326-333.
- Kruse, A., Funke, A., Titirici, M. M. 2013. "Hydrothermal conversion of biomass to fuels and energetic materials", *Current Opinion in Chemical Biology*, 217, 515–521.
- Luo, C., Wang, S., Liu, H. 2007. "Cellulose conversion into polyols catalyzed by reversibly formed acids and supported ruthenium clusters in hot water", *Angewandte Chemie International Edition*, 46, 7636-7639.
- Luyanda D. R. , Cruz J. F., Morales-Perez P. J., Encarnacion-Gomez L. G., Shi F., Voyles P. M., Cardona-Martinez N. 2012. "Bifunctional Materials for the Catalytic Conversion of Cellulose into Soluble Renewable Biorefinery Feedstocks", *Topics in Catalysis*, 55, 148–161.
- Mishra, D. K., Dabbawala, A. A., Park, J. J., Jung, S. H., Hwang, J.-S. 2014. "Selective hydrogenation of d-glucose to d-sorbitol over HY zeolite supported ruthenium nanoparticles catalysts", *Catalysis Today*, 232, 99-107.
- Palkovits, R., Tajvidi, K., Procelewska, J., Rinaldi, R., Ruppert, A. 2010. "Hydrogenolysis of cellulose combining mineral acids and hydrogenation catalysts", *Green Chemistry*. 12, 6, 972-978.



Pavlovic, I., Knez, Z., Skerget, M. 2013. "Subcritical water – a perspective reaction media for biomass processing to chemicals: Study on cellulose conversion as a model for biomass", *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 27, 73–82.

Rose, M., Hausoul, P. J. C., Palkovits, R. 2013. "Nanostructured solid catalysts in the conversion of cellulose and cellulose-derived platform chemicals". *Producing Fuels and Fine Chemicals from Biomass Using Nanomaterials*. Luque, R., Balu A. M. Florida, U.S.: CRC Press. 181-222.

Song X., Li S., Li K., Ning P., Wang C., Sun X., Wang Y. 2018. "Preparation of Cu-Fe composite metal oxide loaded SBA-15 and its capacity for simultaneous catalytic oxidation of hydrogen sulfide and phosphine", *Microporous and Mesoporous Materials*, 259, 89–98.

Toor, S. S., Rosendahl, L., Rudolf, A. 2011. "Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies", *Energy*, 36, 2328-2342.

Won J., Lee H., Yoon K., Hong Y. T., Lee S. 2012. "Sulfonated SBA-15 mesoporous silica-incorporated sulfonated poly(phenylsulfone) composite membranes for low-humidity proton exchange membrane fuel cells: Anomalous behavior of humidity-dependent proton conductivity", *International Journal of Hydrogen Energy*. 37, 9202-9211.

Wu, Z., Ge, S., Ren, C., Zhang, M., Yip, A., Xu, C. 2012. "Selective conversion of cellulose into bulk chemicals over Brønsted acid-promoted ruthenium catalyst: one-pot vs. sequential process", *Green Chemistry*. 14, 3336-3343.

Yabushita, M., Kobayashi, H., Fukuoka, A. 2014. "Catalytic transformation of cellulose into platform chemicals", *Applied Catalysis B: Environmental*, 145, 1–9.

Yan, N., Zhao C., Luo C., Dyson P. J., Liu H. C., Kou Y. 2006. "One-step conversion of cellobiose to C-6-alcohols using a ruthenium nanocluster catalyst", *Journal of the American Chemical Society*, 128, 27, 8714-8715.

Zhu W., Yang H., Chen J., Chen C., Guo L., Gan H., Zhao X., Hou Z. 2014. "Efficient hydrogenolysis of cellulose into sorbitol catalyzed by a bifunctional catalyst", *Green Chemistry*, 16, 1534-1542.

**TÜBİTAK**  
**PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

Proje Yürütücüsü:	Dr. Öğr. Üyesi ASLI YÜKSEL ÖZŞEN
Proje No:	217M931
Proje Başlığı:	Bifonksiyonel Katalizör ile Selülozun Sorbitole Seçici Katalitik Hidrotermal Elektrolizi
Proje Türü:	1002 - Hızlı Destek
Proje Süresi:	12
Araştırmacılar:	
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	İZMİR YÜKSEK TEKNOLOJİ ENS. MÜHENDİSLİK F. KİMYA MÜHENDİSLİĞİ B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	15/05/2018 - 15/05/2019
Onaylanan Bütçe:	29350.0
Harcanan Bütçe:	28849.47
Öz:	<p>Dünyadaki enerji ihtiyacının artması, fosil yakıtların tükeniyor olması ve çevresel sorunların endişe yaratması gibi sebepler yenilenebilir hammadde olarak biyokütlenin, hem enerji hem de değerli platform kimyasalları kaynağı olarak kullanılmasını son derece önemli kılmıştır. Bu anlamda, lignoselülozik biyokütlenin temel kaynağı olan selülozdan çeşitli süreçlerle değerli kimyasalların eldesi sık çalışılan konulardan olmuştur. Bu projede katalitik hidrotermal dönüşüm yöntemi ile Ru-SiO<sub>2</sub>, Ru-SBA15 ve Ru-SBA15/SO<sub>3</sub> bifonksiyonel katalizörler varlığında selülozdan seçici olarak sorbitol eldesi araştırılmıştır. Hedef ürün olarak ülkemizde üretimi olmayan ve pazar payı çok yüksek olan sorbitol seçilmiştir.</p> <p>Sorbitol, başlıca yiyecek, ilaç ve kozmetik ürünlerinde ve C vitamini ara ürünü sentezinde katkı maddesi olarak kullanılan en önemli ve popüler şeker alkollerinden bir tanesidir. Sorbitol, organik asitler (süksinik asit, itanoik, fumarik asit vb.), polioller (gliserol, sorbitol, ve ksilitol) ve diğerleri (örneğin, etanol, biyohidrokarbonlar, furanlar, vb.) gibi endüstriyel açıdan kullanışlı kimyasallara dönüştürülebilir orijinal platform moleküllerinden biri olarak listelenmiştir. Sorbitole karşı artmakta olan talep göz önünde bulundurulursa, bu değerli ürünün seçici üretimine yönelik süreç geliştirilmesinin gerekli olduğu görülmektedir.</p> <p>Bu çalışmada, biyokütlenin en temel kaynağı olan selülozdan ülkemizde üretimi olmayan ve pazar payı yüksek olan sorbitol elde edilmesi hedeflenmiştir. Bu kapsamda, kritik altı su reaksiyon ortamında hiçbir oksidan ve toksik çözügen kullanmadan yüksek sıcaklık ve basınçta sulu ortamda katalizör varlığında doğrudan hidroliz gerçekleştirilmiştir. Katalizör olarak selülozdan seçici sorbitol eldesinde ne kadar aktif olduğu çeşitli çalışmalarla gösterilmiş ve yüksek sıcaklıktaki sulu ortamlarda termal dayanıklılığı yüksek olan Ru-SiO<sub>2</sub>, Ru-SBA15 ve Ru-SBA15/SO<sub>3</sub> katalizörleri kullanılmıştır. Bu proje kapsamında, sentezlenen bifonksiyonel katalizörler için SEM, BET ve FT-IR analizlerini kapsayan katalizör karakterizasyon çalışması yürütülmüştür. Bu analizlerin sonucunda, bu katalizörlerin başarı ile sentezlendiği görülmüştür.</p> <p>Ru-SBA15 ve Ru-SBA15/SO<sub>3</sub> katalizörleri varlığında yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünler için yapılan HPLC analizleri sonucunda, HPLC kromatogramında sorbitole ait karakteristik pikinin gözlemlendiği kısımda hafif bir omuz görülmüştür. Fakat integre edilmesi çok doğru olmayacağı için bu gözlemlenen piklere göre sorbitol konsantrasyonu için bir hesaplama yapılmamıştır.</p> <p>Ru-SiO<sub>2</sub> katalizörü varlığında yapılan deneylerde sorbitol eldesi ve selüloz dönüşümü sağlanmıştır. En yüksek sorbitol eldesi ve selüloz dönüşümü 2 g Ru-SiO<sub>2</sub> katalizörü varlığında 150 °C'de 2 saat boyunca kritik altı suda yapılan deneylerde elde edilmiştir. En yüksek sorbitol eldesi ve selüloz dönüşümü sırasıyla 234.98 ppm ve % 28.64 olarak bulgulanmıştır.</p>
Anahtar Kelimeler:	Selüloz, sorbitol, katalizör, rutenyum, kritik altı su
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır