



**7. Ulusal Kataliz Kongresi
NCC-7
7th National Catalysis Congress**

Book of Abstracts / Özet Kitabı

<http://www.pau.edu.tr/ncc7>

9-12 Eylül/September 2018

Denizli / TURKEY

Catalysis Society and the Organizing Committee of NCC-7 would like to thank the following sponsors for their generous support to this congress.

Kataliz Derneği ve NCC-7 Organizasyon Komitesi kongrenin gerçekleşmesi için destek olan aşağıdaki kuruluşlara teşekkür eder.



Organizasyon Komitesi / Organizing Committee

Prof. Dr. Deniz ÜNER

Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR

Prof. Dr. Rafet KILINÇARSLAN

Prof. Dr. Z. İlsen ÖNSAN

Prof. Ayşe Nilgün AKIN

Prof. Dr. Emin ERDEM

Prof. Dr. Emin KARAPINAR

Prof. Dr. Mehmet KARAKUŞ

Doç. Dr. Alper UZUN

Doç. Dr. Emrah ÖZENSOY

Doç. Dr. Alper TAPAN

Dr. Öğr. Üyesi Sevil SÖYLEYİCİ

Dr. Öğr. Üyesi Bahar İPEK

Dr. Öğr. Üyesi A. Can KIZILKAYA

Dr. Öğr. Üyesi Başar ÇAĞLAR

Arş. Gör. Hayriye KARAKAŞ

Ahmet ERDEM

Onur Kurulu / Honorary Committee

Prof. Dr. Hüseyin BAĞ

Pamukkale Üniversitesi Rektörü / Rector of Pamukkale University

Prof. Dr. Ertuğrul İŞLER

Pamukkale Üniversitesi FEF Dekanı / Dean of Faculty of Science and Literature of Pamukkale University

Bilim Kurulu / Scientific Committee

Prof. Dr. Akın BAYSAL Dicle Üniversitesi / University

Prof. Dr. Ahmet Kerim AVCI Boğaziçi Üniversitesi / University

Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL Çukurova Üniversitesi / University

Prof. Dr. Can ERKEY Koç Üniversitesi / University

Prof. Dr. Christian BRUNEAU Université de Rennes – Fransa

Prof. Dr. Deniz ÜNER ODTÜ / METU

Prof. Dr. Feyyaz DURALP Dicle Üniversitesi / University

Prof. Dr. Hayati TÜRKMEN Ege Üniversitesi / University

Prof. Dr. İbrahim KANİ Anadolu Üniversitesi / University

Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR İnönü Üniversitesi / University

Prof. Dr. Levent ARTOK İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü / İzmir Institute of Technology

Prof. Dr. Luis A. ORO University of Zaragoza- Spain

Prof. Dr. Mathias BELLER Universität Rostock- Germany

Prof. Dr. Maurizio PERUZZINI Institute of Chemistry of Organometallic Compounds (ICCOM), Italy

Prof. Dr. Mehmet KARAKUŞ Pamukkale Üniversitesi / University

Prof. Dr. M. Emin GÜNAY Adnan Menderes Üniversitesi / University

Prof. Dr. Murat AYDEMİR Dicle Üniversitesi / University

Prof. Dr. Nevin GÜRBÜZ İnönü Üniversitesi / University

Prof. Dr. Naceur HAMDİ Univesite de Carthage – Tunisia

Prof. Dr. Osman DAYAN Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi / University

Prof. Dr. Pierre H. DIXNEUF Université de Rennes – Fransa

Prof. Dr. Rachid TOUZANI Université Mohammed Premier, Fas

Prof. Dr. Rafet KILINÇARSLAN Pamukkale Üniversitesi / University

Prof. Dr. Ricardo CASTARLENAS University of Zaragoza- Spain

Prof. Dr. Sedat YAŞAR İnönü Üniversitesi / University

Prof. Dr. Selahattin YILMAZ İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü / İzmir Institute of Technology

Prof. Dr. Serpil Demir DÜŞÜNCELİ İnönü Üniversitesi / University

Prof. Dr. Sevil ÇETİNKAYA Kırıkkale Üniversitesi / University

Prof. Dr. Solmaz KARABULUT Hacettepe Üniversitesi / University

Prof. Dr. Veysel Turan YILMAZ Uludağ Üniversitesi / University

Prof. Dr. Z. İlsen ÖNSAN Boğaziçi Üniversitesi / University

Doç. Dr. Alper TAPAN Gazi Üniversitesi / University

Doç. Dr. Alper UZUN Koç Üniversitesi / University

Doç. Dr. Emrah ÖZENSOY Bilkent Üniversitesi / University

Doç. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN Yüzüncü Yıl Üniversitesi / University

Doç. Dr. Önder METİN Atatürk Üniversitesi / University

Doç. Dr. Süleyman GÜLCEMAL Ege Üniversitesi / University

Davetli Konuşmacılar / Invited Speakers

Prof. Dr. Pierre H. DIXNEUF, Université de Rennes/France

Prof. Dr. Krijn de JONG, Utrecht University/Holland

Dr. Iker Aguirrezabal Telleria, Universidad del País Vasco/Spain

Prof. Dr. Saim ÖZKAR

Dear Colleagues,

We are very pleased to see you at Pamukkale University between **9-12 September 2018** at the **7th National Catalysis Congress** organized by our university in Denizli.

We hope to offer you the opportunity to take a breath in the historical atmosphere of Pamukkale travertines and antique cities besides the satisfying scientific program by organizing the congress in our city of Denizli which is a tourism and industrial city.

The biennial congress program organized by the Catalysis Society organized with internationally recognized participants and invited by the participation of scientists and industrial organizations engaged in research and application in a wide range of "from environmentally friendly catalytic applications to renewable energy applications, petrochemical refining processes to biocatalytic applications" speeches, oral presentations and poster sessions.

We would be delighted to welcome all the scientists, students, public institutions and private sector representatives in the city of Denizli, with the hope that the presentations and discussions during the conference will contribute positively to the country's catalytic research and application.

We would like to thank you for your participation and contribution to the congress to share your knowledge and experience.

Best regards...

On behalf of the Organizing Committee
Professor Dr. Rafet KILINÇARSLAN
Congress Chairman

Değerli Meslektaşlarım,

9-12 Eylül 2018 tarihleri arasında Pamukkale Üniversitesi tarafından Denizli’de Üniversitemiz Kongre Kültür merkezinde düzenlenen **Uluslararası katılımlı 7. Ulusal Kataliz Kongresi**’nde sizleri de aramızda görmekten büyük mutluluk duymaktayız.

Kongremizi ülkemizin bir turizm ve sanayi kenti olan Denizli’de düzenleyerek, doyurucu bilimsel programın yanında, Pamukkale travertenleri ve antik şehirlerimizin tarihi atmosferinde bir nefes alma fırsatını da sizlere sunmayı ümit etmekteyiz.

Uluslararası alanda tanınmış katılımcılar ile iki yılda bir düzenlenen ve Kataliz Derneği tarafından organize edilen kongre programı “Çevre dostu katalitik uygulamalardan, yenilenebilir enerji uygulamalarına, petrokimyasal rafinasyon süreçlerinden, biyokatalitik uygulamalara kadar” geniş bir yelpazede araştırma ve uygulama yapan bilim insanları ve sanayi kuruluşlarının katılımları ile davetli konuşmalar, sözlü sunumlar ve poster oturumlarından oluşmaktadır.

Kongremiz süresince siz değerli katılımcıların katkılarıyla gerçekleştirilecek oturumlardaki sunumların ve tartışmaların ülkemize katalitik araştırma ve uygulama alanlarında olumlu katkı sağlaması dileğiyle, tüm bilim insanlarını, öğrencileri ilgili kamu kurum ve kuruluşları ile özel sektör temsilcilerini Denizli kentinde ağırlamaktan büyük mutluluk duyacağız.

Bilgi ve deneyimlerinizi paylaşmak üzere, kongremize katkı ve katılımınız için teşekkür ederiz.

Saygılarımla...

Organizasyon Komitesi Adına
Prof. Dr. Rafet KILINÇARSLAN
Kongre Başkanı

TECHNICAL PROGRAM

Day 1 (Sep 9, Sunday)	
16:00 - 16:15	Opening Remarks
16:15 - 17:15	PL1 Saim ÖZKAR
17:15 - 17:30	O4 Mehmet YURDERİ
17:45 - 19:00	Reception & Refreshments
16:00 - 16:15	Opening Remarks

Day 2 (Sep 10, Monday)	
Session 1	Chairperson: Emrah ÖZENSOY
09:00 - 10:00	PL2 Krijin de JONG
10:00 - 10:30	Coffee Break

Session 2 Surface Science and Catal.	Chairperson: Zeynep İLSEN ÖNSAN
10:30 - 10:45	O7 - Emrah ÖZENSOY
10:45 - 11:00	O17 - Ali Can KIZILKAYA
11:00 - 11:15	O11 - Başar ÇAĞLAR
11:15 - 11:30	O18 - Mehmet Gökhan ŞENSOY
11:30 - 11:45	O2 - M. Oluş ÖZBEK
11:45 - 12:00	O33 - Ali UZUN
12:00-13:30	Lunch

Session 3	Chairperson: Selmi Erim BOZBAĞ
13:30 -14:30	PL3 Iker Aguirrezabal TELLERIA

Session 4 EFCATS YOUNG RESEARCHER CHALLENGE	Chairperson: Deniz ÜNER
15:00 - 15:45	Multiple Talks by EFCATS Contenders
15:45 - 16:00	Coffee Break

Session 5	Chairperson: Ali Can KIZILKAYA
16:00 - 16:15	O13 - Bengi ÖZGÜN ÖZTÜRK
16:15 - 16:30	O22 - Ahsan JALAL
16:30 - 16:45	O25 - Özge AKARÇAY
16:45 - 17:00	O30 - Şansım Bengisu BARIM
17:00 - 17:15	O9 - Halit L. HOŞGÜN
17:15 - 19:15	POSTER SESSION

Day 3 (Sep 11, Tuesday)	
Session 6 Homogeneous Catal.	Chairperson: Bekir ÇETİNKAYA
09:00 - 10:00	PL4 Pierre H. DIXNEUF
10:00 - 10:30	Coffee Break

Session 7	Chairperson: İsmail ÖZDEMİR
10:30 - 10:45	O10 - Kenan BULDURUN
10:45 - 11:00	O16 - Aydın AKTAŞ
11:00 - 11:15	O20 - Hakan ÜNVER
11:15 - 11:30	O32 - Salih GÜNNAZ
11:30 - 11:45	O31 - Ahmet ERDEM
11:45 - 12:00	O26 - Sibel DUMAN
12:00-13:30	Lunch

Session 8 Advances in Catal.	Chairperson: Alper UZUN
13:30-14:00	KN1 Serdar ÇELEBİ (TÜPRAŞ)
14:00 - 14:15	O27 - Sibel DUMAN
14:15 - 14:30	O29 – Selmi Erim BOZBAĞ
14:30-15:00	KN2 Ferdi KARADAŞ
15:00 - 15:15	O3 - Ahmet BULUT
15:30 - 15:45	O19 - Melike BABUCCI
15:45 - 16:15	Coffee Break

Session 9	Chairperson: Alper TAPAN
16:15 - 16:30	O6 - Muhammed IRFAN
16:30 - 16:45	O15 - Ayşe Gül TÜRE
16:45 - 17:00	O1 - Kübra BİLGİN
17:15 - 17:30	O14 - Gülşah TÜRKMEN
19:00 -21:00	Gala Dinner

Day 4 (Sep 12, Wednesday)	
Session 10 Applied Catal.	Chairperson: Ayşe Nilgün AKIN
09:00 - 09:30	KN3 Ziya GÜRÜN (TÜPRAŞ)
09:30 - 10:00	KN4 Shahn SAFFARİ (PETKİM)
10:00 - 10:30	Coffee Break

Session 11	Chairperson: Ayşe Nilgün AKIN
10:30 - 11:00	KN5 Can ERKEY
11:00 - 11:15	O12 - Özge D. BOZKURT
11:15 - 11:30	O38 - Bahar İPEK
11:30 - 11:45	O5 - Kerem Emre ERCAN
12:00 - 12:15	O24 - Tolga KOÇER
12:15 – 12:30	Closing Remarks & Award Ceremony
14:00 -18:00	Excursion <ul style="list-style-type: none"> • Denizli Cable Car and Bağbaşı Plateau • Laodikeia Ancient City • Travertines of Pamukkale

INVITED LECTURES

Saim ÖZKAR

Zeolite Confined Transition Metal Nanoclusters in Low Temperature Catalysis

Krijn de JONG

Carbon-Supported Metal Catalysts Assembly, Characterization and Performance

Iker Aguirrezabal TELLERIA

New Concepts in Heterogeneous Catalysis via Intrapore Reactant Condensation

Pierre H. DIXNEUF

Catalytic Cross-couplings from C-H Bonds: to Modifications of P & N Ligands

LIST OF POSTER PRESENTATIONS / POSTER SUNUMLARININ LİSTESİ

	Authors	Abstract
P-1	Güler HASIRCI, Nilüfer HİLMİOĞLU	Preparation and Usage of PVA/PAMPS Catalytic Membrane for Ester Production
P-2	Özlem SARI, Peter LÖNNECKE, Rafet KILINÇARSLAN, Evamarie HEY-HAWKINS, Mehmet KARAKUŞ	Transfer Hydrogenation Reaction with Ruthenium (II)-(p-cymene) Aminophosphine
P-3	Merve UÇAROĞLU, Erol ŞEKER	Biofuels Production Using Starch Over Heterogeneous Catalysts
P-4	Dilara MUSAOĞLU, Hülya AVCI ÖZBEK, Funda DEMİRHAN	Catalytic Activities of Palladium / Diferrocenylmethylimidazolium Salts in Mizoroki-Heck Coupling Reactions
P-5	Mehmet GÜNALTAY, Hülya AVCI ÖZBEK, Funda DEMİRHAN	Catalytic Activities of Palladium / Diferrocenylmethylimidazolium Salts in Suzuki-Miyaura Coupling Reactions
P-6	Gamze GÜNDÜZ MERİÇ, Levent DEĞİRMENÇİ	Progress in Metal Based Core- Shell Silica Microsphere Catalysts
P-7	Mustafa BİNGÖL, Kenan BULDURUN, Nevin TURAN, Naki ÇOLAK	Synthesis, Characterization and Catalytic Activities of Palladium (II), Ruthenium (II) Complexes
P-8	Sedat YAŞAR, Mitat AKKOÇ, Nadir KİRAZ, İsmail ÖZDEMİR	Efficient Heterogeneous Catalyst for Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reaction: Magnetically Recoverable Nano-Fe ₃ O ₄ @SBA-15-NHC-Pd Complex
P-9	Murat Efgan KİBAR, Ayşe Nilgün AKIN	Investigation of Photocatalytic Carbonation Reaction in Sodium Metaborate Solution
P-10	Begüm YILMAZ, Deniz ÜNER	H ₂ O and CO ₂ Adsorption Measurements over TiO ₂ Surface with/ without Illumination for Artificial Photosynthesis
P-11	Rahmiye Zerrin YARBAY ŞAHİN, Nurgül ÖZBAY	Performance of Mesoporous Perovskites for Catalytic Pyrolysis of Date Stone
P-12	Bengi Özgün ÖZTÜRK, Sinem Öztürk, Solmaz KARABULUT ŞEHİTOĞLU	Ruthenium Mediated Transfer Hydrogenation and Tandem Cross-Metathesis/Transfer Hydrogenation Reactions in Aqueous Media
P-13	Bengi Özgün ÖZTÜRK, Didar GÜRCÜ, Solmaz KARABULUT ŞEHİTOĞLU	Carboxylic Acid Addition Reactions to Terminal Alkynes Using Hoveyda-Grubbs Catalysts Supported on Magnetically Separable Core/Shell Silica
P-14	Zeynep KARAKAŞ HELVACI, Yusuf ULUDAĞ, Gürkan KARAKAŞ	Theoretical Investigation of Adsorption/Desorption Reaction between Metal Salts and Ammonia Based on "Unreacted Shrinking Core" Model
P-15	Deniz ÜNER, Selda ODABAŞI, Mustafa Yasin ASLAN	A Quantitative Assessment of The Reducibility of TiO ₂ : The Effect of Pt and UV Irradiation
P-16	Emine Özge KARACA, Beyhan YİĞİT, Murat YİĞİT, Nevin GÜRBÜZ, İsmail ÖZDEMİR	Active p-cymene-ruthenium (II)-NHC Complexes for Alkylation of Amines
P-17	Mecit Cengiz ÖLMEZ, Rahmiye Zerrin YARBAY ŞAHİN, Nurgül ÖZBAY, Kamil Burak DERMENÇİ, Servet TURAN	Synthesis and Characterization of ZrO ₂ -La ₂ O ₃ -SiO ₂ Mixed Oxide
P-18	Merve GENÇOĞLU, Ali Can KIZILKAYA	Effects of Mn Promotion on Elementary Reactions of Cobalt Catalyzed Fischer-Tropsch Synthesis
P-19	Orhun KAHRAMAN, Selin ERNAM, Ertuğrul ERKOÇ, Deniz ÜNER	Photooxidation Reaction of NO on ZnO Surface and the Kinetic Study of the Catalyst Deactivation
P-20	Özgün MEMİOĞLU, Bahar İPEK	Design of Mesoporous Small-Pore Zeolites for Direct Conversion of Methane to Methanol
P-21	Samira Fatma KURTOĞLU, Sezen SOYER-UZUN, Alper UZUN	High and Stable Performance in CO _x -Free Hydrogen Production from Ammonia over Red Mud Modified by Simple Treatments
P-22	Ahsan JALAL, Alper UZUN	Record High Partial Hydrogenation Selectivity on A Commercial Supported Nickel Catalyst Coated with Tributyl (Methyl) Phosphonium Methyl Sulfate
P-23	Samira Fatma KURTOĞLU, S. SARP, Sezen SOYER-UZUN, Alper UZUN	Sepiolite-supported Nickel Catalysts for CO _x -Free Hydrogen Production by Ammonia Decomposition
P-24	Tolga KOÇER, F. Eylül SARAÇ ÖZTUNA, Samira KURTOĞLU, Uğur ÜNAL, Alper UZUN	Highly Dispersed Nickel Nanoparticles on Graphene Aerogels as Catalysts for Hydrogen Production from Ammonia
P-25	Özge AKARÇAY, Samira Fatma KURTOĞLU, Alper UZUN	CO _x -Free Hydrogen Production from Ammonia Decomposition over MOF-derived Highly Dispersed Fe-based Catalysts

LIST OF ORAL PRESENTATIONS / SÖZLÜ SUNUMLARIN LİSTESİ

	Authors	Abstract
O-1	Kübra BİLGİN, Mustafa EROL	Photocatalytic Performance of Pristine and Boron Doped TiO ₂ Nanotube Arrays Under Sun and UV-Visible Light
O-2	M. Oluş ÖZBEK	Ab-initio Applications Thermodynamics in Surface Science and Heterogeneous Catalysis
O-3	Ahmet BULUT, Mehmet YURDERİ, Mehmet ZAHMAKIRAN	Catalytic Reduction of Hexavalent Chromium (VI) to Chromium (III) in the Presence of Pd@GO/APTED Nanocatalyst by using Formic Acid (HCOOH) as Reducing Agent
O-4	Mehmet YURDERİ, Ahmet BULUT, İsmail Burak BAGUÇ, Mehmet ZAHMAKIRAN	Hydrolytic Dehydrogenation of Hydrazine-Borane (N ₂ H ₄ BH ₃) Catalyzed by Al ₂ O ₃ Nanofibers Supported Cobalt Nanoparticles
O-5	Kerem Emre ERCAN, Merve KURT, Mustafa KARATOK, Zafer SAY, Zehra AYBEGÜM OK, Ali Vala KOÇ, and Emrah ÖZENSOY	Fine-tuning Redox Reactivity of Precious Metal-free LaCo _x Mn _{1-x} O ₃ Hybrid Perovskite Catalysts with Bulk Oxygen Vacancies
O-6	Muhammad IRFAN, Melike SEVİM, Merve BALCI, Yusuf KOÇAK, Önder METİN, Emrah ÖZENSOY	Fe ₃ O ₄ Modified Mesoporous Graphitic Nitride (mpg-C ₃ N ₄) Photocatalysts for Selective Photocatalytic NO Oxidation and Storage under Visible Light Irradiation
O-7	Mustafa KARATOK, Ali V. KOÇ, Emrah ÖZENSOY	Nature of Oxygen Species On Au(111) And Ag(111) Model Catalysts And Their Role In O-H, C-H, C-C, N-H Bond Activation
O-8	Gamze T. ULUSOY GHOBADI, Sina Sadigh AKBARI, Zeynep KAP and Ferdi KARADAŞ	Cyanide-Based Assemblies For Light Driven Water Oxidation
O-9	Tuğçe AYAS, Halit L. HOŞGÜN, Ayşe Gül TÜRE, E. Zafer HOŞGÜN	Microwave-Assisted Conversion of Fructose in the Presence of Alumina Catalyst
O-10	Kenan BULDURUN, İsmail ÖZDEMİR	Synthesis and Catalytic Activities of N-coordinated Benzimidazole-Palladium Complexes
O-11	Başar ÇAĞLAR	Oxygenates Chemistry on Metal Surfaces for Modelling Catalytic Biomass Conversion
O-12	Özge D. BOZKURT, Nur BAĞLAR, Serdar ÇELEBİ, Alper UZUN	Glycerol Etherification with Isobutene for The Production of Fuel Additives
O-13	Bengi Özgün ÖZTÜRK, Solmaz Karabulut ŞEHİTOĞLU	Ruthenium Based Nano-Reactor Systems: Design and Catalytic Application
O-14	Gülşah TÜRKMEN, Haluk DİNÇALP	Synthesis and Determination of Photophysical Parameters of Some Pd-catalyzed 1,8 Naphthalene imide Derivatives
O-15	Ayşe Gül TÜRE, Halit L. HOŞGÜN	Photocatalytic Degradation of Textile Dye using ZnO/TiO ₂ Mixed Oxide Catalyst
O-16	Aydın AKTAŞ	Morpholinoethyl-Substituted PEPPSI Complexes: Synthesis, Characterization and the Catalytic Activity in the Suzuki-Miyaura Reaction in Aqueous Media
O-17	Ali Can KIZILKAYA	Surface Science Investigations on Ammonia Poisoning of Cobalt Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts
O-18	Mehmet Gökhan ŞENSOY	First-Principles Investigation of O, CO, CH ₃ O and OH Adsorption on Gold-Silver Surfaces
O-19	Melike BABUCCI, Chia-Yu FANG, Adam S. HOFFMAN, Simon R. BARE, Bruce C. GATES, Alper UZUN	Tunable Catalytic Performance of Atomically Dispersed Supported Metal Catalysts by Ionic Liquid Coatings
O-20	Hakan ÜNVER	Synthesis of New Carboxamide-Pd (II) Complex and Investigation Its Catalytic Activity
O-21	Samira Fatma KURTOĞLU, Sezen SOYER-UZUN, Alper UZUN	High and Stable Performance in CO _x -free Hydrogen Production from Ammonia over Red Mud Modified by Simple Treatments
O-22	Ahsan JALAL, Alper UZUN	Record High Partial Hydrogenation Selectivity on A Commercial Supported Nickel Catalyst Coated with Tributyl (Methyl) Phosphonium Methyl Sulfate

O-23	Samira Fatma KURTOĞLU, S. SARP, Sezen SOYER-UZUN, Alper UZUN	Sepiolite-supported Nickel Catalysts for CO _x -Free Hydrogen Production by Ammonia Decomposition
O-24	Tolga KOÇER, F. Eylül SARAÇ ÖZTUNA, Samira KURTOĞLU, Uğur ÜNAL, Alper UZUN	Highly Dispersed Nickel Nanoparticles on Graphene Aerogels as Catalysts for Hydrogen Production from Ammonia
O-25	Özge AKARÇAY, Samira Fatma KURTOĞLU, Alper UZUN	CO _x -Free Hydrogen Production from Ammonia Decomposition over MOF-derived Highly Dispersed Fe-based Catalysts
O-26	Sibel DUMAN and Saim ÖZKAR	High Activity of Copper (0) Nanoparticles in the Absence and Presence of Oleylamine in the Dehydrogenation Dimethylamine Borane
O-27	Sibel DUMAN and Saim ÖZKAR	Synthesis of Ceria Supported Manganese (0) Nanoparticle Catalysts and Their Catalytic Use in Hydrogen Generation from Hydrolysis of Sodium Borohydride
O-28	Selmi Erim BOZBAĞ, Hande GÜNEŞ, Fatih TEVKÜR, Mutlu ŞİMŞEK, Onur DEMİR, Deniz ŞANLI, Barkın ÖZENER, Feyza GÖKALİLER, Gökhan HİSAR, Can ERKEY	Reaction Kinetics Modeling as an Alternative to Dynamometer in Engine & Aftertreatment System Calibration
O-29	Selmi E. BOZBAĞ, Petr SOT, Maarten NACHTEGAAL, Marco RANOCCHIARI, Jeroen A. VAN BOKHOVEN, Carl MESTERS	Cu/SiO ₂ as a New Catalyst for the Direct Stepwise Conversion of Methane to Methanol
O-30	Şansım Bengisu BARIM, Selmi Erim BOZBAĞ, Haibo YU, Rıza KIZILEL, Mark AINDOW, Can ERKEY	Carbon Supported Bimetallic PtCu Nanoparticles by Supercritical Deposition Coupled with Electrochemical Dealloying for ORR
O-31	Ahmet ERDEM, Rafet KILINÇARSLAN	Ruthenium Complexes Containing Benzimidazol Derivative; Catalytic Activities on Hydrogenation Reaction
O-32	Salih GÜNNAZ	Synthesis of Copper (II) Complexes Bridged by 2,6-bis(benzimidazol-2-yl) Pyridine Derivatives and Their Catalytic Properties in Transfer Hydrogenation
O-33	Ali UZUN, Burcu Selen ÇAĞLAYAN, A. Erhan AKSOYLU	A QM Study on Interaction between Au-Re Surfaces and WGS Species
O-34	C. Güvenç OĞULGÖNEN, Serkan KINCAL, Deniz ÜNER	Steam Methane Reforming under Concentrated Solar Irradiation
O-35	Serdar ÇELEBİ, Yeşim TEKE, Cem AÇIKSARI, Cüneyt KARAKAYA, Nur BAĞLAR	Recent Catalyst Applications in TÜPRAŞ Refineries
O-36	S. SARRAFİ, Y.S. KABAK, A. EZDEŞİR	Effective Utilisation of Heterogeneous Catalysts and Catalytic Processes in PETKİM
O-37	Ziya GÜRÜN	Catalysts in Oil Refining
O-38	Bahar İPEK, Raul F. LOBO	Continuous Methanol Production from Methane Using N ₂ O as Oxidant

POSTER PRESENTATION

P-1**Preparation and Usage of PVA/PAMPS Catalytic Membrane for Ester Production**Güler HASIRCI^a, Nilüfer HİLMİOĞLU^a^a*Chemical Engineering Department, University of Kocaeli, Umuttepe 41380 İzmit, Kocaeli niluferh@kocaeli.edu.tr*

Ester production by using heterogeneous catalyst allows catalyst recycle and reuse. In this way the production cost is reduced. Whilst homogeneous catalyst shows high catalytic activity, it causes complicated purification problems. Generally, heterogeneous catalyst needs no treatment for separation from the reactor. Catalytic membranes are environmentally friendly heterogeneous catalysts. Catalytic membrane processes allow reaction with separation of products in the same membrane. Removing of a product from a reaction mixture shifts the chemical equilibrium of the reaction and increases conversion. Product removal decreases product inhibition thus reaction rate increases. Catalytic membrane is separated from the catalytic membrane reactor easily and reused. Catalytic membrane reactor is also energy friendly process. As a catalyst catalytic membrane is produced by polymer modification, polymer blending, polymer crosslinking by acidic components, immobilizing/loading solid catalyst into the polymer, using functional polymer etc. Production of polymeric catalytic membrane is more developed than inorganic and metallic membranes^[1, 2, 3].

In this work catalytic membrane preparation procedure was developed. Poly (vinylalcohol) (PVA) hydrophilic polymer was blended with poly(2- acryloamido-2-1-propanesulfonic acid) (PAMPS) functional polymer which had strong acid group. Blend membranes in the ratio of PVA/PAMPS: 90/10 was crosslinked with sulfosuccinic acid (SSA). The esterification reaction of acetic acid with ethanol was chosen as a model reaction. Reaction was taken place in the batch reactor at a constant temperature (80°C), an initial molar feed ratio alcohol/acid M: 6), and different catalyst amounts. Catalytic membrane both catalyzed reaction and sorped byproduct water as a result conversion enhanced. It was considered that the catalytic membrane showed good performance for the esterification reaction.

Keywords: Catalytic membrane, esterification reaction, functional polymer**References**

- [1] I. F. J. Vankelecom, Chem. Rev.: 102 (2002) 3779–3810.
- [2] S. S. Özdemir, M. G. Buonomenna, Applied Catalysis A: General 307 (2006) 167–183.
- [3] Z. C. Gonzalez, M. I. L. Bastarrachea, E. H. Nunez, M. A. Vega, M. O. G. Diaz, Polym. Bull.: 74 (2017) 2741–2754.

P-1**PVA/PAMPS Katalitik Membran Hazırlanması ve Ester Üretiminde Kullanılması**Güler HASIRCI^a, Nilüfer HİLMİOĞLU^a*^aKocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Umuttepe 41380 İzmit, Kocaeli
niluferh@kocaeli.edu.tr*

Ester üretiminde heterojen katalizör kullanımı katalizörün tekrar kullanımına izin vermektedir. Böylece üretim maliyeti azalmaktadır. Homojen katalizör yüksek katalitik aktivite gösterirken karmaşık saflaştırma problemlerine neden olmaktadır. Genellikle heterojen katalizörün reaktörden ayrılması için işlem gerekmemektedir. Katalitik membranlar çevre dostu heterojen katalizörlerdir. Katalitik membran prosesinde reaksiyon ve ayırma aynı membranda gerçekleşir. Reaksiyon karışımından bir ürünün alınması reaksiyonun kimyasal dengesini değiştirerek dönüşümü arttırmaktadır. Ürün ayrılması da ürünün inhibisyonunu engelleyerek dönüşümü arttırmaktadır. Katalitik membran, katalitik membran reaktörden kolaylıkla ayrılarak yeniden kullanılabilir. Ayrıca katalitik membran reaktor enerji dostu bir prosesdir. Bir katalizör olarak katalitik membran polimer modifikasyonu, polimer harmanlama, asidik çapraz bağlama, polimere katı katalizör yükleme, fonksiyonel polimer kullanma gibi işlemlerle üretilmektedir. Polimerik katalitik membran yapımı inorganik ve metalik membran yapımına göre daha gelişmiştir.

Bu çalışmada katalitik membran hazırlama prosedürü geliştirilmiştir. Hidrofilik Poly (vinilalkol) (PVA) polimeri ile güçlü asid grupları olan fonksiyonel poly (2- acrilamid-2-1-propanesulfonik asit) (PAMPS) polimeri PVA/PAMPS: 90/10 oranında harmanlanmıştır. Harman membranlar sülfosüksinik asit (SSA) ile çapraz bağlanmıştır. Model olarak asetik asit etanol arasındaki esterleşme reaksiyonu seçilmiştir. Reaksiyon 80°C sıcaklıkta, başlangıç molar besleme oranı alkol/asit M: 6:1 da, farklı katalizör miktarlarında yapılmıştır. Katalitik membranın hem reaksiyonu katalizlemesi hem de yan ürün suyu sorplaması sonucunda dönüşüm artmıştır. Katalitik membranın esterleşme reaksiyonu için performansının uygun olduğu düşünülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Katalitik membran, esterifikasyon reaksiyonu, fonksiyonel polimer

Kaynaklar

- [1] I. F. J. Vankelecom, Chem. Rev.: 102 (2002) 3779–3810.
 [2] S. S. Özdemir, M. G. Buonomenna, Applied Catalysis A: General 307 (2006) 167–183.
 [3] Z. C. Gonzalez, M. I. L. Bastarrachea, E. H. Nunez, M. A. Vega, M. O. G. Diaz, Polym. Bull.: 74 (2017) 2741–2754.

P-2

Transfer Hydrogenation Reaction with Ruthenium(II)-(p-cymene) Aminophosphine

Özlem SARI¹, Peter LÖNNECKE², Rafet KILINÇARSLAN¹, Evamarie HEY-HAWKINS²,
Mehmet KARAKUŞ^{1,*}

¹Department Chemistry, Faculty of Science&Literature, Pamukkale University, 20070, Denizli, Turkey

²Institut für Anorganische Chemie der Universität Leipzig, Johannisallee 29, D-04103 Leipzig, Germany
mkarakus@pau.edu.tr

Ruthenium (II) phosphine complexes have been used as catalysts in transfer hydrogenation reactions [1]. An aminophosphine ligand was synthesized according to the known literature procedure [2]. This ligand has been used for the formation of the Ru^{II} complex. The crystal structure of the Ru^{II} aminophosphine complex has been determined by single crystal X-ray diffraction (Figure 1). The data indicate that ruthenium is P-coordinated in a monodentate fashion. We report here the single crystal structure of this complex and the Ru-catalyzed asymmetric transfer hydrogenation of acetophenone (Scheme 1).

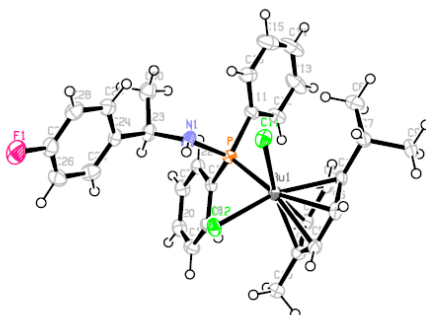
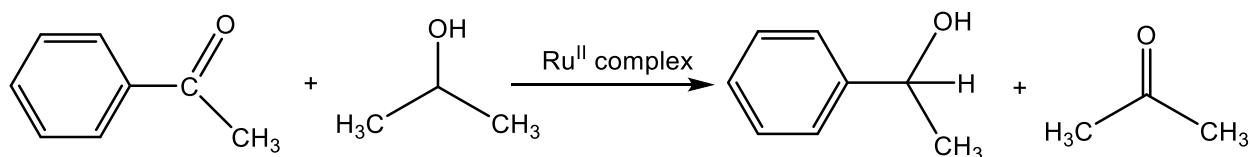


Figure 1. ORTEP diagramme of the Ru^{II} complex



Scheme 1. Transfer hydrogenation of acetophenone.

Acknowledgement

This study was supported by Pamukkale University (Garant No: 2015FBE050).

References

- [1] Rubio, M.; Pizzano, A. *Molecules*, 15, 7732 (2010).
[2] Maier, Ludwig; Diel, Peter J., *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements* (1996), 115, 273-300.

P-2

Rutenyum(II)- (*p*-cymene) Aminofosfin ile Asetofenonun Transfer Hidrojen Transfer Reaksiyonu

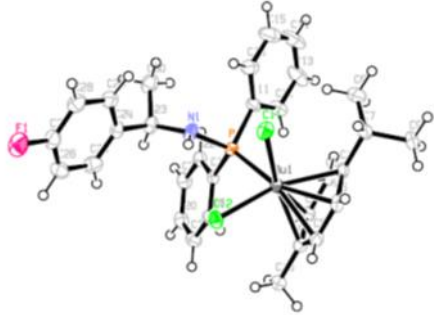
Özlem SARI¹, Peter LÖNNECKE², Rafet KILINÇARSLAN¹, Evamarie Hey-HAWKINS², Mehmet KARAKUŞ^{1,*}

¹Department Chemistry, Faculty of Science&Literature, Pamukkale University, 20070, Denizli, Turkey

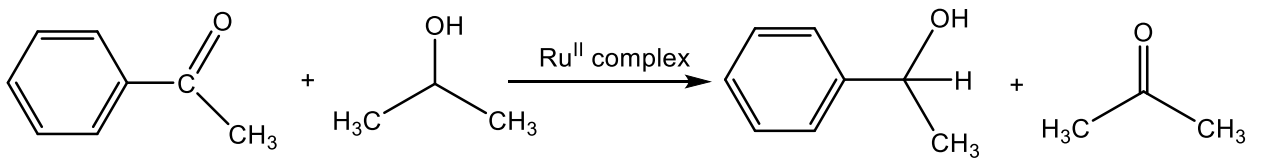
²Institut für Anorganische Chemie der Universität Leipzig, Johannisallee 29, D-04103 Leipzig, Germany

mkarakus@pau.edu.tr

Rutenyum(II) fosfin kompleksleri hidrojen transfer reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmıştır [1]. Aminofosfin ligandı bilinen literatür prosedürüne göre sentezlendi [2]. Bu ligand Ru(II) kompleksinin eldesinde kullanılmıştır. Ru(II) aminofosfin kompleksinin kristal yapısı X-ray difraksiyon yöntemi ile tayin edilmiştir (Şekil 1). Elde edilen veriler ligandın P atomu üzerinden tek dişli olarak rutenyuma bağlandığını göstermektedir. Bu çalışmada kompleksin tek kristal yapısını ve asetofenonun Ru katalizörlü asimetrik hidrojen transfer reaksiyonunu sunuyoruz (Şema 1).



Figür 1. Ru(II) Kompleksinin Ortep Diyagramı



Şema 1. Asetofenonun Hidrojen Transfer Reaksiyonu

Teşekkür: Bu çalışma Pamukkale Üniversitesi tarafından desteklendi (Proje No: 2015FBE050).

Kaynaklar

[1] Rubio, M.; Pizzano, A. *Molecules*, 15, 7732 (2010).

[2] Maier, Ludwig; Diel, Peter J., *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements* (1996), 115, 273-300.

P-3**Biofuels Production Using Starch Over Heterogeneous Catalysts**

Merve UÇAROĞLU^a, Erol ŞEKER^b

^a*Department of Chemical Engineering, İzmir Institute of Technology, 35430 Izmir, Turkey
merveucaroglu@iyte.edu.tr*

^b*Department of Chemical Engineering, İzmir Institute of Technology, 35430 Izmir, Turkey
erolseker@iyte.edu.tr*

The conversion of biomass into fuels is deemed to be a viable choice to remedy the climate change and its adverse effects since the usage of biomass or its derivate, such as starch, is a “CO₂ neutral” process [1]. For instance, enzymatic and acid hydrolyses of starch have some challenges, such as difficult recovery of homogeneous acids and enzymes, and waste generation. In contrast, heterogeneous catalytic hydrolysis of starch may be a viable alternative for the production of bio-fuels and also sugars for the food industry due to the economic and environmental benefits [2,3].

In this study, the effects of acidity and acidic strength of the solid mixed oxides supported nickel catalysts on the product distribution in the hydrolysis of starch was investigated. SiO₂/Al₂O₃ and ZnO/TiO₂ oxides and their supported nickel catalysts were synthesized using a modified sol-gel method by varying oxide compositions and calcination temperature.

This study showed that the product distribution was affected by the acidity and acidic strength created by the catalyst compositions and calcination temperature. The product distribution, such as maltotriose, xylose, glucose and also some unidentifiable saccharides, was found to strongly depend on the nature of acid type created through the catalyst composition and calcination temperature; for instance, Al₂(SO₄)₃ crystalline phase found on SiO₂/Al₂O₃ supported Ni catalyst was more active than ZnO/TiO₂ supported Ni catalyst having only TiO₂ anatase crystalline phase. In addition, it was found that larger Al₂(SO₄)₃ crystallite size (e.g. 42 nm) and lower the acidic strength (e.g. 150 °C), higher glucose yield.

Keywords: Starch, Heterogeneous catalysis, Biomass energy

References

- [1] P. Majidian, M. Tabatabaei, M. Zeinolabedini, M.P. Nagshbandi, Y. Chisti, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82: (2018) 3863-3885.
- [2] M. Chen, T. Shi, H. Guan, S. Wang, X. Wang, Z. Jiang, *Applied Catalysis B: Environmental*, 107 (1-2): (2011) 104-109.
- [3] P.L. Dhepe, O. Masataka, I. Shinji, I. Masaru, F. Atsushi, *Catalysis Letters* 102 (3-4): (2005) 163-169.

P-3**Katı Katalizörler Üzerinde Nişasta Kullanarak Biyoyakıt Üretimi**Merve UÇAROĞLU^a, Erol ŞEKER^b^a*Department of Chemical Engineering, İzmir Institute of Technology, 35430 Izmir, Turkey
merveucaroglu@iyte.edu.tr*^b*Department of Chemical Engineering, İzmir Institute of Technology, 35430 Izmir, Turkey
erolseker@iyte.edu.tr*

Biyokütlenin yakıtlara dönüştürülmesi, iklim değişikliğinin ve onun olumsuz etkilerine çözüm bulabilmek için uygun bir seçenektir, çünkü biyokütle ya da nişasta gibi türevlerinin kullanımı “karbon nötr” bir prostestir ^[1]. Örneğin, biyoyakıtları üretmek için nişasta hidrolizi kullanılabilir. Nişastanın enzimatik ve asit hidrolizi, biyoyakıt üretimi ve gıda endüstrilerinde kullanılmaktadır. Bununla birlikte, kullanılan homojen asitlerin ve enzimlerin geri kazanımı zordur. Ayrıca, asit ve enzim kullanımı atık oluşumuna sebep olmaktadır. Buna karşın, alternatif olarak, nişastanın heterojen katalitik hidrolizi, heterojen katalizörlerin ekonomik ve çevresel avantajları sebebiyle biyoyakıt üretimi ve şeker üretimi için kullanılabilir ^[2,3].

Bu çalışmada, nişasta hidrolizinde katı karbondioksit destekli nikel katalizörlerin asitlik ve asit kuvvetinin ürün dağılımına etkileri araştırılmıştır. SiO₂/Al₂O₃ and ZnO/TiO₂ oksit destekleri ve bu oksitleri destekleyen nikel katalizörleri, değişen oksit bileşimleri ve kalsinasyon sıcaklıkları ile modifiye edilmiş sol-jel yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir.

Bu çalışma, ürün dağılımının, katalizör kompozisyonu ve kalsinasyon sıcaklığının yarattığı asidite ve asidik kuvvetten etkilendiğini göstermiştir. Maltotrioz, ksiloz, glikoz ve bazı tanımlanamayan sakkaritler gibi ürünlerin dağılımlarının, katalizör bileşimi ve kalsinasyon sıcaklığı ile yaratılan asit tipinin doğasına büyük ölçüde bağlı olduğu bulunmuştur; örneğin SiO₂/Al₂O₃ destekli Ni katalizörü üzerinde bulunan Al₂(SO₄)₃ kristal fazı, yalnızca TiO₂ anataz kristal fazına sahip olan ZnO/TiO₂ destekli Ni katalizöründen daha aktif olmuştur. Ayrıca, daha büyük Al₂(SO₄)₃ kristalit boyutunun (ör., 42 nm) ve daha düşük asidik kuvvetin (ör., 150 C°) var olduğu durumlarda, daha büyük glikoz veriminin elde edildiği bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Nişasta, Heterojen kataliz, Biyokütle enerjisi

Kaynaklar

- [1] P. Majidian, M. Tabatabei, M. Zeinolabedini, M.P. Nagshbandi, Y. Chisti, Renewable and Sustainable Energy Reviews,82: (2018) 3863-3885.
 [2] M. Chen, T. Shi, H. Guan, S. Wang, X. Wang, Z. Jiang, Applied Catalysis B: Environmental, 107 (1-2): (2011) 104-109.
 [3] P.L. Dhepe, O. Masataka, I. Shinji, I. Masaru, F. Atsushi, Catalysis Letters 102 (3-4): (2005) 163-169.

P-4

Catalytic Activities of Palladium / Diferrocenylmethylimidazolium Salts in Mizoroki-Heck Coupling Reactions

Dilara MUSAOĞLU^a, Hülya Avcı ÖZBEK^a, Funda DEMİRHAN^a

^aChemistry Department, Faculty of Science and Letters, University of Manisa Celal Bayar,
45140 Manisa, TURKEY

funda.demirhan@cbu.edu.tr

Diferrocenyl-substituted NHCs are a class of ligands that have been less explored and have a great potential in catalysts for organic transformations such as hydrogenation and telomerization [1,2]. The example using such ligands were applied to the Heck reaction by Nolan [3].

Most recently, we reported synthesis, structural characterization, electrochemical and antimicrobial properties of new saturated *N,N'*-bis(ferrocenylmethyl)imidazolium salts (Figure 1). [4]. In this study, to investigate the catalytic properties of these salts, a simple Heck reaction system was chosen and the salts were employed as auxiliary ligands. Therefore, the active complex should form in situ from a diferrocenylmethylimidazolium salt/palladium system (Figure 1).

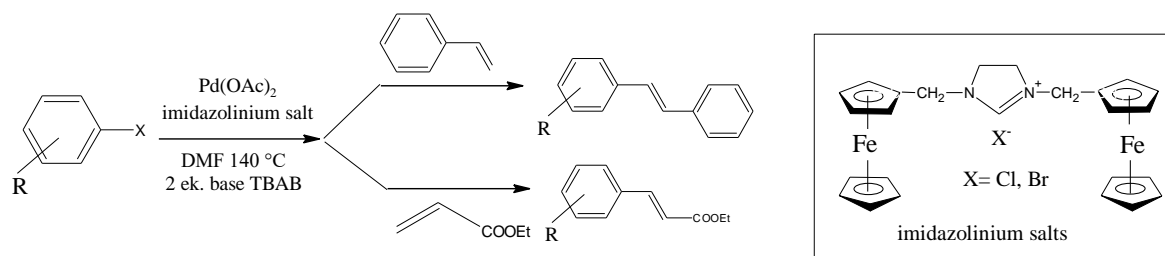


Figure 1 Diferrocenylmethylimidazolium salt/palladium catalyzed Mizoroki-Heck reaction

Keywords: Mizoroki-Heck reaction, Imidazolium Salts, Palladium

Acknowledgment: This work was financially supported by "Scientific Research Project Office of Manisa Celal Bayar University" (BAP 2015-168).

References

- [1] H. Seo, B.Y. Kim, J.H. Lee, H-J. Park, S.U. Son, *Organometallics* 22 (2003) 4783.
- [2] R. Jackstell, A. Frisch, M. Beller, D. Ruttger, M. Malaun, B. Bildstein, *J. Mol. Catal. A* 185 (2002) 105.
- [3] A. Dallas, H. Kutz, A. Farrell, B. Quiltyb, K. Nolan, *Tetrahedron Letters*, 48 (2007) 1017–1021.
- [4] H. Avcı Özbek, P. Sözen Aktas, J.C. Daran, M. Oskay, F. Demirhan, B. Çetinkaya, *Inorganica Chimica Acta* 423 (2014) 435–442.

P-4

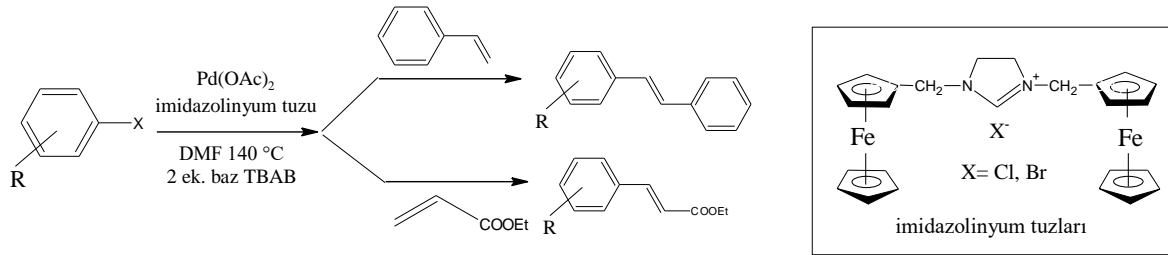
Palladyum / Diferrosenilmetilimidazolinyum Tuzlarının Mizoroki-Heck Kenetlenme Reaksiyonlarındaki Katalitik Etkinliklerinin Belirlenmesi

Dilara MUSAOĞLU^a, Hülya AVCI ÖZBEK^a, Funda DEMİRHAN^a

^aManisa Celal Bayar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü,
45140 Manisa, TURKEY
funda.demirhan@cbu.edu.tr

Diferrosenil grubu içeren NHC'ler ile ilgili az sayıda çalışma vardır ve hidrojenasyon ve telomerizasyon gibi organik dönüşümler için yüksek katalitik potansiyele sahip oldukları rapor edilmiştir [1,2]. Ayrıca Nolan'ın çalışması bu tür ligantların Heck reaksiyonunda uygulanmasına örnektir [3].

Yakın zamanlarda, yeni doymuş *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum tuzlarının (Şekil 1). Sentezi, yapısal karakterizasyonu, elektrokimyasal ve antimikrobiyal özellikleri grubumuz tarafından rapor edilmiştir [4]. Bu çalışmada, bu tuzların katalitik özelliklerinin araştırılması için basit Heck reaksiyon sistemi seçilmiş ve tuzlar yardımcı ligant olarak kullanılmıştır. Böylelikle aktif kompleks in situ olarak diferrosenilmetilimidazolinyum tuzu/palladyum sistemi ile oluşturulmuştur (Şekil 1).



Şekil 1 Diferrosenilmetilimidazolinyum tuzu/palladyum katalizli Mizoroki-Heck reaksiyonu

Anahtar Kelimeler: Mizoroki-Heck reaksiyonu, İmidazolinyum Tuzları, Palladyum

Teşekkür: Bu çalışma Manisa Celal Bayar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Koordinasyon birimi tarafından desteklenmiştir (BAP 2015-168).

Kaynaklar

- [1] H. Seo, B.Y. Kim, J.H. Lee, H-J. Park, S.U. Son, *Organometallics* 22 (2003) 4783.
- [2] R. Jackstell, A. Frisch, M. Beller, D. Ruttger, M. Malaun, B. Bildstein, *J. Mol. Catal. A* 185 (2002) 105.
- [3] A. Dallas, H. Kuhtz, A. Farrell, B. Quiltyb, K. Nolan, *Tetrahedron Letters*, 48 (2007) 1017–1021.
- [4] H. Avcı Özbek, P. Sözen Aktas, J.C. Daran, M. Oskay, F. Demirhan, B. Çetinkaya, *Inorganica Chimica Acta* 423 (2014) 435–442.

P-5

Catalytic Activities of Palladium / Diferrocenylmethylimidazolium Salts in Suzuki-Miyaura Coupling Reactions

Mehmet GÜNALTAY^a, Hülya AVCI ÖZBEK^a, Funda DEMİRHAN^a

^aChemistry Department, Faculty of Science and Letters, University of Manisa Celal Bayar,
45140 Manisa, TURKEY

hulya.avci@cbu.edu.tr

The first examples of *N,N'*-diferrocenyl-substituted imidazolium salts derived from unsaturated imidazol-2-ylidenes, imidazolin-2-ylidenes and benzimidazol-2-ylidenes, have also been structurally characterized by Bildstein and co-workers [1,2]. Recently, this chemistry has been extended and the preparation of *N,N'*-diferrocenyl-linked to silyl, aryl or phosphane/imidazolium salts has been described [3–7]. Jackstell and co-workers first reported that carbene palladium complexes, generated in situ from diferrocenylated imidazolium salts, show remarkable catalytic productivity and regioselectivity for different degrees of telomerization [8]. The example using such ligands were applied to the Heck reaction by Nolan [9]. There has been no report in the literature the use of these ligands in the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction. Most recently, we reported synthesis and structural characterization, of new saturated *N,N'*-bis(ferrocenylmethyl)imidazolium salts (Figure 1) [10]. In this study, we investigated the catalytic activity of these salts for Suzuki-Miyaura coupling reactions as auxiliary ligands in the presence of Pd(OAc)₂ (Figure 1).

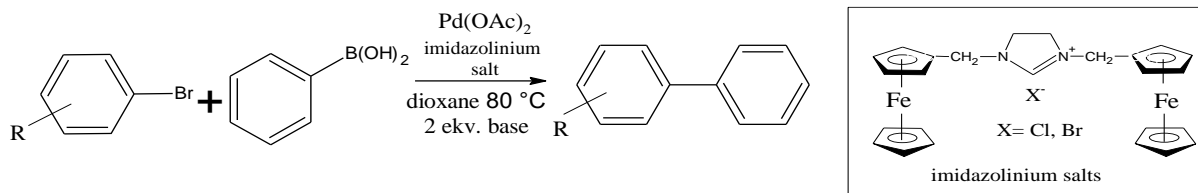


Figure 1 Diferrocenylmethylimidazolium salt/palladium catalyzed Suzuki-Miyaura reaction

Keywords: Suzuki-Miyaura reaction, Imidazolium Salts, Palladium

Acknowledgment: This work was financially supported by "Scientific Research Project Office of Manisa Celal Bayar University" (BAP 2015-168).

References

- [1] B. Bildstein, M. Malaun, H. Kopacka, K. Wurst, M. Mitterbock, K.-H. Ongania, G. Opromolla, P. Zanello, *Organometallics* 18 (1999) 4325.
- [2] (a) B. Bildstein, M. Malaun, H. Kopacka, K.H. Ongania, K. Wurst, *J. Organomet. Chem.* 552 (1998) 45; (b) B. Bildstein, M. Malaun, H. Kopacka, K.H. Ongania, K. Wurst, *J. Organomet. Chem.* 572 (1999) 177.
- [3] D. Brogini, A. Togni, *Helv. Chim. Acta* 85 (2002) 2518.
- [4] H. Seo, B.Y. Kim, J.H. Lee, H.-J. Park, S.U. Son, *Organometallics* 22 (2003) 4783.
- [5] (a) S. Gischig, A. Togni, *Organometallics* 23 (2004) 2479; (b) S. Gischig, A. Togni, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2005) 4745.
- [6] A. Bertogg, F. Camponovo, A. Togni, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005 (2005) 347.
- [7] H. Willms, W. Frank, C. Ganter, *Chem. Eur. J.* 14 (2008) 2719.
- [8] R. Jackstell, A. Frisch, M. Beller, D. Ruttger, M. Malaun, B. Bildstein, *J. Mol. Catal. A* 185 (2002) 105.
- [9] A. Dallas, H. Kuhtz, A. Farrell, B. Quiltyb, K. Nolan, *Tetrahedron Letters*, 48 (2007) 1017–1021.
- [10] H. Avcı Özbek, P. Sözen Aktas, J.C. Daran, M. Oskay, F. Demirhan, B. Çetinkaya, *Inorganica Chimica Acta* 423 (2014) 435–442.

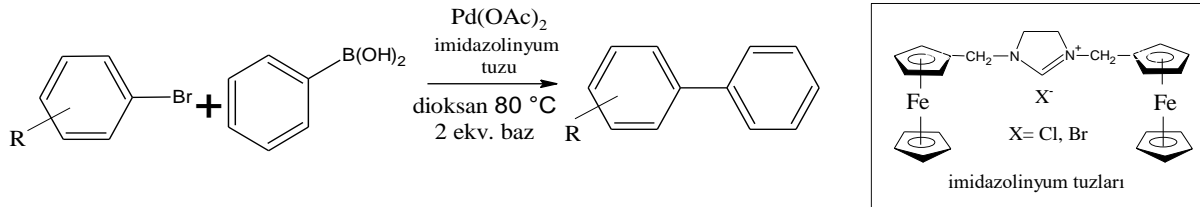
P-5

Palladyum / Diferrosenilmetilimidazolinyum Tuzlarının Suzuki-Miyaura Kenetlenme Reaksiyonlarındaki Katalitik Etkinliklerinin Belirlenmesi

Mehmet GÜNALTAY^a, Hülya AVCI ÖZBEK^a, Funda DEMİRHAN^a

^aManisa Celal Bayar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü,
45140 Manisa, TURKEY
hulya.avci@cbu.edu.tr

İmidazol-2-iliden, imidazolin-2-iliden ve benzimidazol-2-ilidenlerden türetilen *N,N'*-diferrosenil grubu içeren doymamış imidazolinyum tuzlarının ilk örnekleri Bildstein ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir [1,2]. Son yıllarda *N,N'*-diferrosenil-bağlı silil, aril ve fosfan/imidazolinyum tuzlarının sentezlenmesi ile bu alanda ilerleme kaydedilmiştir [3-7]. Jackstell ve arkadaşları diferrosenil imidazolinyum tuzlarından in situ olarak elde edilen ilk karben palladyum komplekslerinin telomerizasyon reaksiyonunda iyi derecede katalitik etkinliğini ve farklı derecelerde alan seçiciliğini rapor etmişlerdir. Ayrıca Nolan'ın çalışması bu tür ligantların Heck reaksiyonunda uygulanmasına örnektir [9]. Bu tür ligantların Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonunda kullanımına ilişkin literatürde herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Yakın zamanlarda yeni doymuş *N,N'*-bis(ferrosenilmetil) imidazolinyum tuzlarının (Şekil 1) sentezi ve yapısal karakterizasyonu grubumuz tarafından rapor edilmiştir. [10]. Bu çalışmada bu tuzların Suzuki-Miyaura kenetlenme reaksiyonlarında Pd(OAc)₂ varlığında yardımcı ligant olarak etkisi araştırılmıştır (Şekil 1).



Şekil 1 Diferrosenilmetilimidazolinyum tuzu/palladyum katalizli Suzuki-Miyaura reaksiyonu

Anahtar Kelimeler: Suzuki-Miyaura reaksiyonu, İmidazolinyum Tuzları, Palladyum

Teşekkür: Bu çalışma Manisa Celal Bayar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Koordinasyon birimi tarafından desteklenmiştir (BAP 2015-168).

Kaynaklar

- [1] B. Bildstein, M. Malaun, H. Kopacka, K. Wurst, M. Mitterbock, K.-H. Ongania, G. Opromolla, P. Zanello, *Organometallics* 18 (1999) 4325.
- [2] (a) B. Bildstein, M. Malaun, H. Kopacka, K.H. Ongania, K. Wurst, *J. Organomet. Chem.* 552 (1998) 45; (b) B. Bildstein, M. Malaun, H. Kopacka, K.H. Ongania, K. Wurst, *J. Organomet. Chem.* 572 (1999) 177.
- [3] D. Broggin, A. Togni, *Helv. Chim. Acta* 85 (2002) 2518.
- [4] H. Seo, B.Y. Kim, J.H. Lee, H.-J. Park, S.U. Son, *Organometallics* 22 (2003) 4783.
- [5] (a) S. Gischig, A. Togni, *Organometallics* 23 (2004) 2479; (b) S. Gischig, A. Togni, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2005) 4745.
- [6] A. Bertogg, F. Camponovo, A. Togni, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005 (2005) 347.
- [7] H. Willms, W. Frank, C. Ganter, *Chem. Eur. J.* 14 (2008) 2719.
- [8] R. Jackstell, A. Frisch, M. Beller, D. Ruttger, M. Malaun, B. Bildstein, *J. Mol. Catal. A* 185 (2002) 105.
- [9] A. Dallas, H. Kuhtz, A. Farrell, B. Quiltyb, K. Nolan, *Tetrahedron Letters*, 48 (2007) 1017–1021.
- [10] H. Avcı Özbek, P. Sözen Aktas, J.C. Daran, M. Oskay, F. Demirhan, B. Çetinkaya, *Inorganica Chimica Acta* 423 (2014) 435–442.

P-6**Progress in Metal Based Core- Shell Silica Microsphere Catalysts**

Gamze GÜNDÜZ MERİÇ¹, Levent DEĞİRMENÇİ^{1*}

¹*Bilecik Seyh Edebali University, Department of Chemical Engineering, Bilecik, 11210, TURKEY.*

levent.degirmenci@bilecik.edu.tr

Microspheres have been widely used as catalysts, optical materials, gas sensors, etc. in recent years [1- 2]. Microspheres have been prepared by many methods including impregnation, grafting, precipitation, reverse suspension, sol-gel, electrostatic attraction technology [3- 4]. The monometallic Fe (iron) and Ni (nickel) microsphere catalysts, encapsulated by porous silica shell, were synthesized via sol-jel microencapsulation method.

In this study, the monometallic Fe@SiO₂ core-shell silica microspheres were prepared by a modified sol- gel microencapsulation method [5]. Ni based core- shell silica microspheres (Ni@SiO₂) were also prepared by modification of sol- gel microencapsulation method [6]. The structure of the samples was characterized by XRD. Morphology was observed using SEM. The specific surface area, the pore volume and pore size distribution determined using BET and BJH method. Metal loadings of Fe and Ni were determined using ICP. The catalytic activity of Fe@SiO₂ and Ni@SiO₂ core-shell silica microspheres were investigated on liquid phase hydrogen peroxide decomposition and gas phase dry reforming of methane reactions (DRM), respectively. It was observed that after 4 h, the decomposition of H₂O₂ was approximately found 60 % for Fe@SiO₂ core-shell silica microspheres catalytic reaction. Ni@SiO₂ core-shell silica microsphere catalysts with high and stable activity has also been synthesized and tested for DRM reaction. The catalytic tests were conducted at 750 °C for 3 h. CH₄ conversion at the end of 3 h were determined as max. 78 % for Ni-based microsphere catalysts.

Keywords: core- shell structure, nickel, iron, microsphere, DRM, decomposition of H₂O₂

References

- [1] J.A.R. Salvador, S.A.C. Figueiredo, R.M.A. Pinto, S.M. Silvestre, *Future Med. Chem.* 4 (2012) 1495-1523.
- [2] H. Lu, S. Wang, L. Zhao, B. Dong, Z. Xu, J. Li, *RSC Adv.* 2 (2012) 3374-3378.
- [3] L. Zhao, J.G. Yu, B. Cheng, *J. Solid State Chem.* 178 (6) (2005) 1818-1824.
- [4] J.Y. Wang, X.L. Yang, *Colloid. Polym. Sci.* 286 (3) (2008) 283-291.
- [5] Gunduz Meric, G., Degirmenci, L. *Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der.* (2016) 31, 2.
- [6] Gunduz Meric, G., Arbag, H., Degirmenci, L. *International journal of hydrogen energy* 42 (2017) 16579 - 16588.

P-6**Metal Bazlı Çekirdek- Duvar Yapılı Silika Mikro Kürelerin Gelişimi****Gamze GÜNDÜZ MERİÇ¹, Levent DEĞİRMENCI^{1*}**¹*Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Bilecik, 11210.
levent.degirmenci@bilecik.edu.tr*

Mikro küreler son yıllarda katalizörler, optik materyaller, gaz sensörleri vb. birçok alanda yaygın şekilde kullanılmaktadır [1-2]. Mikro küreler emdirme, aşılama, çöktürme, ters süspansiyon, sol-jel, elektrostatik çekim teknolojisi gibi birçok yöntemle hazırlanmaktadır [3-4]. Gözenekli silika duvar ile kapsüle edilmiş mono metalik Fe (demir) ve Ni (nikel) mikro küre katalizörler, sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemi ile sentezlenmiştir.

Bu çalışmada mono metalik Fe@SiO₂ çekirdek-duvar yapılı silika mikro küreler, modifiye edilmiş sol-jel mikroenkapsülasyon yöntemi ile hazırlanmıştır [5]. Ni bazlı çekirdek-duvar yapılı silika mikro küreler (Ni@SiO₂) de sol-jel mikroenkapsülasyon yönteminin modifikasyonu ile hazırlanmıştır [6]. Katalizörlerin yapısal tayini XRD analizi ile karakterize edilmiştir. Morfolojileri SEM analizi kullanılarak gözlenmiştir. BET ve BJH yöntemi kullanılarak spesifik yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu dağılımı belirlenmiştir. ICP metodu kullanılarak Fe ve Ni metal yükleme oranları belirlenmiştir. Fe@SiO₂ ve Ni@SiO₂ çekirdek-duvar yapılı silika mikro kürelerin katalitik aktiviteleri, sırasıyla, sıvı faz hidrojen peroksit bozunma reaksiyonu ve gaz fazı metanın kuru reformlanma (DRM) reaksiyonunda incelenmiştir. H₂O₂ bozunma reaksiyonu sonunda Fe@SiO₂ silika mikro küreler 4 saat sonunda % 60 dönüşüm vermiştir. Yüksek ve kararlı aktiviteye sahip Ni@SiO₂ çekirdek-duvar yapılı silika mikro küreler de DRM reaksiyonu için test edilmiş ve 3 saat sonunda max. % 78 CH₄ dönüşümü elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: çekirdek-duvar yapısı, nikel, demir, mikro küre, DRM, H₂O₂ bozunması

References

- [1] J.A.R. Salvador, S.A.C. Figueiredo, R.M.A. Pinto, S.M. Silvestre, Future Med. Chem. 4 (2012) 1495-1523.
- [2] H. Lu, S. Wang, L. Zhao, B. Dong, Z. Xu, J. Li, RSC Adv. 2 (2012) 3374-3378.
- [3] L. Zhao, J.G. Yu, B. Cheng, J. Solid State Chem. 178 (6) (2005) 1818-1824.
- [4] J.Y. Wang, X.L. Yang, Colloid. Polym. Sci. 286 (3) (2008) 283-291.
- [5] Gunduz Meric, G., Degirmenci, L. Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der.(2016) 31, 2.
- [6] Gunduz Meric, G., Arbag, H., Degirmenci, L. International journal of hydrogen energy 42 (2017) 16579 - 16588.

P-7**Synthesis, Characterization and Catalytic Activities of Palladium(II),
Ruthenium(II) Complexes**Mustafa BİNGÖL^a, Kenan BULDURUN^a, Nevin TURAN^a, Naki ÇOLAK^b^a*Chemistry Department, Muş Alparslan University, 49250 Muş, TURKEY*^b*Department of Chemistry, Hitit University, 19100 Çorum, TURKEY**n.turan@alparslan.edu.tr*

A large number of Schiff bases and their complexes have been studied for their interesting and important properties, e.g., their ability to reversibly bind oxygen, catalytic activity in hydrogenation of olefins and transfer of an amino group, and complexing ability towards some toxic metals^[1]. Transition metal complexes bearing Schiff base ligands are effective as catalysts in homogeneous as well as heterogeneous catalysis, and activity of these complexes varies with ligand species, coordination area and metal ions^[2].

Schiff base ligand were prepared by condensation of 2-amino-6-methyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[*b*]thiophene-3-carbonitrile with 2,3,4-trimethoxybenzaldehyde. The Schiff base reacted with Pd(II) and Ru(II) metal salts to give 1:1 and 2:1 complexes. Elemental analysis, electronic spectra, magnetic susceptibility measurements and infrared data were used to infer the structures. The thermal decomposition of the complexes was also reported. By using GC, the catalytic activity of the Pd(II) complex for the Suzuki coupling reaction was studied. Ru(II) complex studied catalytic activity in the transfer hydrogenation of ketones.

Herein, we were studied the preparation, structural characterization and catalytic activity of two novel Pd(II) and Ru(II) complexes.

Keywords: Catalysis, Suzuki-Miyaura, Pd(II) and Ru(II) complexes.

References

- [1] M. Gehad Geindy, O. Mohamed Mohamed, H. Ahmed Mohamed, Turk Journal of Chemistry 30 (2006) 361–382.
- [2] S. Dayan, N.K. Ozpazan, N. Ozdemir, O. Dayan, Journal of Organometalic Chemistry 770 (2014) 21-28.
- [3] N. Turan, K. Buldurn, European Journal of Chemistry 9(1) (2018) 22-29.

P-7**Rutenyum(II), Palladyum(II) Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Katalitik Aktiviteleri**Mustafa BİNGÖL^a, Kenan BULDURUN^a, Nevin TURAN^a, Naki ÇOLAK^b^a*Kimya Bölümü, Muş Alparslan Üniversitesi, 49250 Muş, TÜRKİYE*^b*Kimya Bölümü, Hitit Üniversitesi, 19100 Çorum, TÜRKİYE**n.turan@alparslan.edu.tr*

Çok sayıda Schiff bazları ve bunların kompleksleri, ilginç ve önemli özellikleri, örneğin, oksijenleri tersine çevirebilme yetenekleri, olefinlerin hidrojenasyonunda katalitik aktivite, bir amino grubunun transferi ve bazı toksik metallerle karşı kompleks oluşturma yetenekleri üzerinde çalışılmıştır^[1]. Schiff baz ligandlarını taşıyan geçiş metali kompleksleri homojen ve heterojen katalizde katalizörler olarak etkilidir ve bu komplekslerin aktivitesi ligand türleri, koordinasyon alanı ve metal iyonları ile değişir^[2].

Schiff bazı ligandı, 2-amino-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[*b*]tiyofen-3-karbonitrilin 2,3,4-trimetoksibenzaldehid ile kondenzasyonu ile hazırlandı. Schiff bazı, 1:1 ve 2:1 kompleksleri vermek üzere Pd(II) ve Ru(II) metal tuzları ile reaksiyonu gerçekleştirildi. Elementel analiz, elektronik spektrum, manyetik duyarlılık ölçümleri ve kızılötesi veriler yapıları bulmak için kullanıldı. İlave olarak komplekslerin termal bozunması da incelendi. GC kullanılarak, Pd(II) kompleksinin Suzuki eşleşme tepkimelerindeki katalitik aktivitesi çalışıldı. Ru(II) kompleksi kullanılarak ketonların hidrojen transfer tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri incelendi.

Burada, iki yeni Pd(II) ve Ru(II) kompleksinin hazırlanması, yapısal karakterizasyonu ve katalitik aktivitesi çalışıldı.

Anahtar Kelimeler: Kataliz, Suzuki-Miyaura, Pd(II) ve Ru(II) kompleksler

Kaynaklar

- [1] M. Gehad Geindy, O. Mohamed Mohamed, H. Ahmed Mohamed, Turk Journal of Chemistry 30 (2006) 361–382.
 [2] S. Dayan, N.K. Ozpozan, N. Ozdemir, O. Dayan, Journal of Organometallic Chemistry 770 (2014) 21-28.
 [3] N. Turan, K. Buldurn, European Journal of Chemistry 9(1) (2018) 22-29.

P-8

Efficient Heterogeneous Catalyst for Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reaction: Magnetically Recoverable Nano-Fe₃O₄@SBA-15-NHC-Pd Complex

Sedat YAŞAR^a, Mitat AKKOÇ^a, Nadir KİRAZ^b, İsmail ÖZDEMİR^a

^a İnönü University, Faculty of Science and Art, Department of Chemistry, Malatya/ Turkey

^b Akdeniz University, Faculty of Science, Department of Chemistry, Antalya/Turkey

sedat.yasar@inonu.edu.tr

The greenness of chemical transformations is closely related to the use of different type catalysts.

Developments on the mesoporous material SBA-15 have provided a good candidate for a solid support for the immobilization of homogeneous catalysts. SBA-15 is a mesoporous silica sieve based on uniform hexagonal pores with a narrow pore size distribution and a tunable pore diameter of between 5 and 15 nm [1]. The thickness of the framework walls is about 3.1 to 6.4 nm, which gives the material a higher hydrothermal and mechanical stability than, for instance, MCM-41 [2]. The high internal surface area of typically 400–900 m²/g makes SBA-15 a well suited material for various applications. It can be used as a support material for catalysts [3]. It is generally believed that the high surface area of heterogeneous catalysts results in their high catalytic activity.

N-heterocyclic carbene (NHC) ligands have attracted much attention as appropriate transition metal ligands. Recently, NHCs have drawn much attention as substitutes for phosphines because of higher less toxicity, stability in air and moisture, and the formation of stronger bonds with various transition metals.

Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions represents one of the most challenging area of catalysis, especially for heterogeneous catalysis systems. In homogeneous catalytic systems, NHC-palladium(II) complexes have shown very good catalytic activity on the Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions, which have many applications in the preparation of natural products, fine chemicals and various intermediates for drugs.

Recently, various types of NHC-palladium(II) complexes have been developed as heterogeneous catalysts for C–C bond formation reactions through immobilizing palladium(II) on various solid supports [4]. But these heterogeneous catalysts suffer from many difficulties such as easy agglomeration, and leaching of palladium(II) from the catalyst to the reaction mixture. Hence, the design and synthesis of new catalysts that are not only active and stable, but also easy to separate and reuse, is extremely necessary to facilitate the C–C bond formation reactions.

In this review, progress in the field of synthesis and characterisation of magnetically recoverable Fe₃O₄@SBA-15@NHC-Pd complex and investigation of catalytic activity in Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction is described and, the advantages of recoverable nano-Fe₃O₄@SBA-15@NHC-Pd catalyst is discussed.

Keywords: Magnetic Nano catalyst, NHC-Pd complex, Suzuki-Miyaura coupling

References

- [1] D. Y. Zhao, J. L. Feng, Q. S. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* 279 (1998) 548–552.
- [2] K. Cassiers, T. Linssen, M. Mathieu, M. Benjelloun, K. Schrijnemakers, P. Van Der Voort, P. Cool, E. F. Vansant, *Chem. Mater.* 14 (2002) 2317–2324.
- [3] C. Hess, *ChemPhysChem* 10 (2009) 319–326.
- [4] J. L. Serrano, J. Pérez, L. García, G. Sánchez, J. García, P. Lozano, V. Zende, A. Kapdi, *Organometallics* 34 (2015) 522.

P-8**Suzuki-Miyaura Çapraz eşleşme Reaksiyonları için Etkili Heterojen****Katalizör: Tekrar Kullanılabilen Nano-Fe₃O₄@SBA-15-NHC-Pd****Kompleksi**

Sedat YAŞAR^a, Mitat AKKOÇ^a, Nadir KİRAZ^b, İsmail ÖZDEMİR^a

^a İnönü Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Malatya/ Türkiye

^b Akdeniz Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Antalya/ Türkiye

sedat.yasar@inonu.edu.tr

Yeşil kimyada kimyasal dönüşümler kullanılan katalizör türlerine bağlıdır. SBA-15 gibi mezopor metaryellerin homojen katalizörlerin sabit yüzeylere tutturulmasında oldukça önemlidir. SBA-15 por ölçüsü 5-15 nm aralığında olan uniform heksagonal yapıda olan silica temelli mesopor yapıdaki bir metaryaldir. Heksagonal yapıdaki duvar kalınlığı 3.1 ile 6.4 nm aralığında olup bu özellik malzemeye MCM-41'e göre daha yüksek hidrotermal ve mekanik kararlılık kazandırmaktadır [2]. 400-900 m²/g aralığındaki yüksek iç yüzey alanı SBA-15'I değişik uygulamalar için ön plana çıkarmaktadır. SBA-15 malzemesi katalizörler için destek malzemesi olarak kullanılmaktadır [3]. Heterojen katalizörlerde yüksek yüzey alanının yüksek katalitik aktivite ile sonuçlandırıldığına inanılmaktadır.

N-heterosiklik karben (NHC) ligandları geçiş metalleri için uygun bir liganttır. Son zamanlarda, NHC ligandları fosfin ligantlarının yerini almaktadır. Bunun nedeni olarak NHC'lerin düşük toksisitesi, hava ve neme karşı yüksek kararlılığı ve değişik geçiş metalleri ile yapmış olduğu güçlü metal bağı görülmektedir.

Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonları heterojen kataliz alanında en çok çalışılan ve rabet gören reaksiyonların başında gelmektedir. Homojen kataliz sistemlerde NHC-Pd(II) kompleksleri Suzuki-Miyaura reaksiyonlarında yüksek katalitik aktivite göstermişlerdir. Bu reaksiyonlar sonucunda doğal ürünlerin sentezi ve pek çok ilaç hammadde veya ara ürünü sentezlenmektedir.

Son zamanlarda, değişik türden destek maddelerine tutturulmuş immobilize NHC-Pd(II) heterojen katalizörleri kompleksleri C-C bağ oluşum reaksiyonları için geliştirilmiştir[4]. Fakat bu heterojen katalizörlerin aglomerasyon veya palladium metalinin yapıdan ayrılması gibi bazı sorunlardan dolayı kullanım zorlukları vardır. Bu yüzden, aktif ve kararlı katalizörlerin dizaynı ve sentezinin yanında reaksiyon ortamından kolay ayrılabilen ve tekrar tekrar kullanılabilen katalizörlerin sentezi oldukça önemlidir.

Bu bildiriye, magnetik olarak reaksiyon ortamından kolaylıkla ayrılabilen ve tekrar tekrar kullanılabilen magnetik özellikteki nano Fe₃O₄@SBA-15@NHC-Pd kompleksinin sentezi, karakterizasyonu ve Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonlarındaki aktiviteleri incelenilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Magnetik Nano katalizör, NHC-Pd kompleksi, Suzuki-Miyaura eşleşmesi

Kaynaklar

- [1] D. Y. Zhao, J. L. Feng, Q. S. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, Science 279 (1998) 548–552.
 [2] K. Cassiers, T. Linssen, M. Mathieu, M. Benjelloun, K. Schrijnemakers, P. Van Der Voort, P. Cool, E. F. Vansant, Chem. Mater. 14 (2002) 2317–2324.
 [3] C. Hess, ChemPhysChem 10 (2009) 319–326.
 [4] J. L. Serrano, J. Pérez, L. García, G. Sánchez, J. García, P. Lozano, V. Zende, A. Kapdi, Organometallics 34 (2015) 522

P-9**Investigation of Photocatalytic Carbonation Reaction in Sodium Metaborate Solution**

Murat Efgan KİBAR^a, Ayşe Nilgün AKIN^a

^a*Department of Chemical Engineering, Kocaeli University, 41380 Kocaeli, TURKEY, efgankibar@kocaeli.edu.tr*

In recent years, sodium borohydride hydrolysis is one of the prominent processes for hydrogen production. As an advantageous process, the by-product sodium metaborate (NaBO₂) formed is the bottleneck of the process. It can be recycled by high temperature and high hydrogen pressure conditions, but this is not a positive approach for the hydrogen economy. Recovery of NaBO₂ is an alternative process can be proposed instead of recycling NaBO₂. Thus, NaBO₂ can be evaluated and different application areas of NaBO₂ are developed.

Titania is the most preferable photocatalyst and catalyst support for photocatalytic reactions due to its availability, chemical stability, low cost and resistance to corrosion. Titania is an active catalyst when irradiated by UV light but solar spectrum consist of about 4% of UV light. The other problem occurs during the reactions that titania exhibits a high recombination rate therefore high recombination rate lowers the catalytic activity^[1]. Although the titania has good properties in photocatalytic reactions it needs some modifications for superior catalytic properties such as coloring, change of size or shape and addition of active metal/metal oxide^[2].

Titania nanotubes were synthesized by hydrothermal method. H₂ reduction method also used to obtain black nanotube titania. Two sets of metal loaded catalysts were prepared. In the first procedure, the nanotube titania was colored then the metals were loaded. For the second procedure, metal loaded catalysts were prepared then the H₂ reduction was applied. All catalysts used for carbonation reaction in sodium metaborate solution.

The conversions were calculated due to the online observation of feed and output stream concentrations. The catalysts, before and after reactions, were characterized with the analytical techniques of BET, X-ray powder diffraction and transmission electron microscopy. The liquid products were analyzed by ATR-FTIR.

In this study, the physical and chemical properties of commercial TiO₂ were enhanced by hydrothermal and reductive treatments. The synthesized CuO_x-CeO₂/nt-(w,b)TiO₂ catalysts exhibited high conversions on CO₂ reduction in sodium metaborate solution.

Keywords: Carbonation, CO₂ reduction, Nanotube titania, Photocatalyst, Sodium metaborate

References

- [1] M. E. Kibar, A. N. Akın, Environmental Science and Pollution Research 25 (2018) 3446-3457.
- [2] H. Abdullah, M. M. R. Khan, H. R. Ong, Z. Yaakob, Journal of CO₂ Utilization 22 (2017) 15-32.
- [3] Y. Wang, Y. He, Q. Lai, M. Fan, Journal of Environmental Sciences (2014) 2139-2177.

P-9

Sodyum Metaborat Çözeltisinde Fotokatalitik Karbonlama Tepkimesinin İncelenmesi

Murat Efgan KİBAR^a, Ayşe Nilgün AKIN^a

^aKimya Mühendisliği Bölümü, Kocaeli Üniversitesi, 41380 Kocaeli, TÜRKİYE, efgankibar@kocaeli.edu.tr

Son yıllarda, hidrojen eldesi için öne çıkan süreçlerden birisi de sodyum borhidrür hidrolizidir. Oldukça avantajlı bir süreç olmakla birlikte, oluşan yan ürün sodyum metaborat (NaBO_2), bu sürecin dar boğazını oluşturmaktadır. Yüksek sıcaklık ve yüksek hidrojen basıncında geri dönüşümü sağlanabilmektedir ancak bu durum hidrojen ekonomisi için olumlu bir yaklaşım değildir. Alternatif bir süreç ise NaBO_2 'nin geri dönüşümü yerine geri kazanımı önerilebilir. Böylelikle, NaBO_2 değerlendirilmiş ve farklı uygulama alanları geliştirilmiş olur^[1].

Titanyum dioksit (TiO_2), bulunabilirlik, kimyasal kararlılık, düşük maliyet ve korozyon direnci özelliklerine bağlı olarak, fotokatalitik tepkimelerde sıklıkla tercih edilen katalizör ve katalizör desteğidir. TiO_2 , UV ışın ile uyarılınca aktif bir katalizördür ancak gün ışığının yaklaşık %4'ü UV ışın içerir. Diğer bir sorun ise titanyum dioksitin yüksek rekombinasyon hızıdır ve yüksek rekombinasyon hızı katalitik aktiviteyi düşürür^[2].

Katalitik tepkimelerde titanyum dioksit, iyi özellikler sergilese de daha üstün katalitik özellikler için renklendirme, boyut veya şekil değiştirme ve aktif metal/metal oksit eklenmesi gibi değişikliklere ihtiyaç duymaktadır^[3].

TiO_2 nanotüpler (nt- TiO_2) hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir. Ayrıca H_2 indirme metodu ise siyah nt- TiO_2 elde edilmesi için kullanılmıştır. İki set metal yüklenmiş katalizör hazırlanmıştır. İlk prosedüre göre, öncelikle nanotüpler renklendirilmiş ardından metal yüklenmiştir. İkinci prosedürde ise, öncelikle metal yüklemesi yapılmış ve ardından H_2 indirgeme uygulanmıştır. Katalizörler, sodyum metaborat çözeltisinde karbonlama tepkimesi için kullanılmıştır.

Dönüşme, besleme ve çıkış gaz akımlarının sürekli gözlenmesi ile hesaplanmıştır. Tepkime öncesinde ve sonrasında, katalizörler, BET, X-ışını kırınımı ve geçirimli elektorn mikroskobu gibi analitik yöntemlerle karakterize edilmiştir. Sıvı ürün analizinde ATR-FTIR kullanılmıştır.

Bu çalışmada, ticari TiO_2 'nin, fiziksel ve kimyasal özellikleri, hidrotermal ve indirgeme işlemleri ile geliştirilmiştir. CO_2 giderimi için, $\text{CuO}_x\text{-CeO}_2/\text{nt-(beyaz,siyah)TiO}_2$ katalizörü ile, sodyum metaborat çözeltisinde yüksek verim sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Karbonlama, CO_2 giderimi, Nanotüp titanyum dioksit, Fotokatalizör, Sodyum metaborat

Kaynaklar

- [1] M. E. Kibar, A. N. Akın, Environmental Science and Pollution Research 25 (2018) 3446-3457.
 [2] H. Abdullah, M. M. R. Khan, H. R. Ong, Z. Yaakob, Journal of CO_2 Utilization 22 (2017) 15-32.
 [3] Y. Wang, Y. He, Q. Lai, M. Fan, Journal of Environmental Sciences (2014) 2139-2177.

P-10

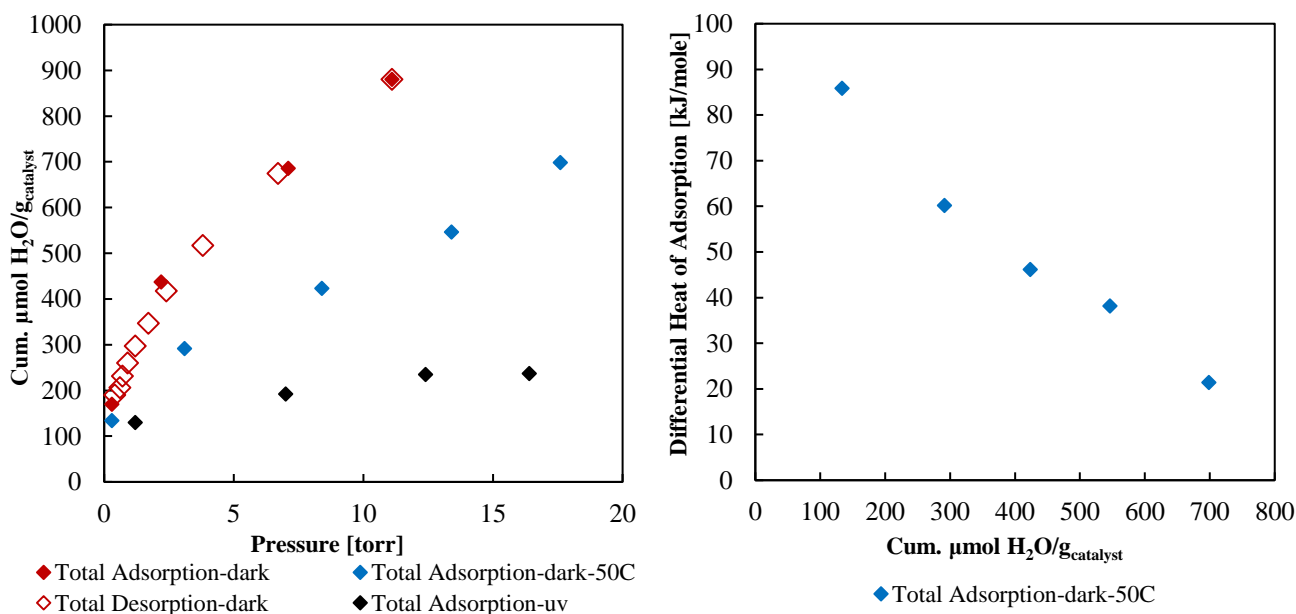
H₂O and CO₂ Adsorption Measurements over TiO₂ Surface with/ without Illumination for Artificial Photosynthesis

Begüm YILMAZ, Deniz ÜNER*

Middle East Technical University, Department of Chemical Engineering, Üniversiteler Mahallesi Dumlupınar Bulvarı No: 1, Cankaya, Ankara, 06800, Turkey

*uner@metu.edu.tr

Artificial photosynthesis ($CO_2 + H_2O \xrightarrow{h\nu} organics + O_2$) is the sum of two reactions: water splitting ($H_2O \xrightarrow{h\nu} H_2 + \frac{1}{2}O_2$) and CO₂ reduction ($CO_2 + H_2 \rightarrow organics + H_2O$). In order to understand photocatalytic reactions of H₂O and CO₂, extensive adsorption studies of these materials were conducted over TiO₂ photocatalyst via static volumetric chemisorption experiments connected to a Setaram Tian Calvet C80 microcalorimeter. Multilayer adsorption isotherms were observed for H₂O whereas the amount of adsorption was comparatively less for CO₂ in the case of no illumination. Measured adsorption was almost tenfold of monolayer capacity when water up to 20 torr introduced to system at room temperature. In addition, adsorption amount was decreased at 50°C where initial heat of adsorption was found as ~90 kJ/mole. For CO₂, on the other hand, adsorption amount was increased nearly twofold after O₂ and UV light treatment at room temperature. Lastly, it was observed that under UV illumination, only a strongly bound monolayer adsorption was present, suggesting weakly adsorbed molecules could not sustained under UV light illumination, possibly due to heat released after recombination.



Keywords: artificial photosynthesis, TiO₂ semiconductor, photocatalytic reactions

**This study was financially supported by TUBITAK (Project Number: 117M040). Authors kindly acknowledge Yiğit Sarışen for his assistance during some of the experiments.

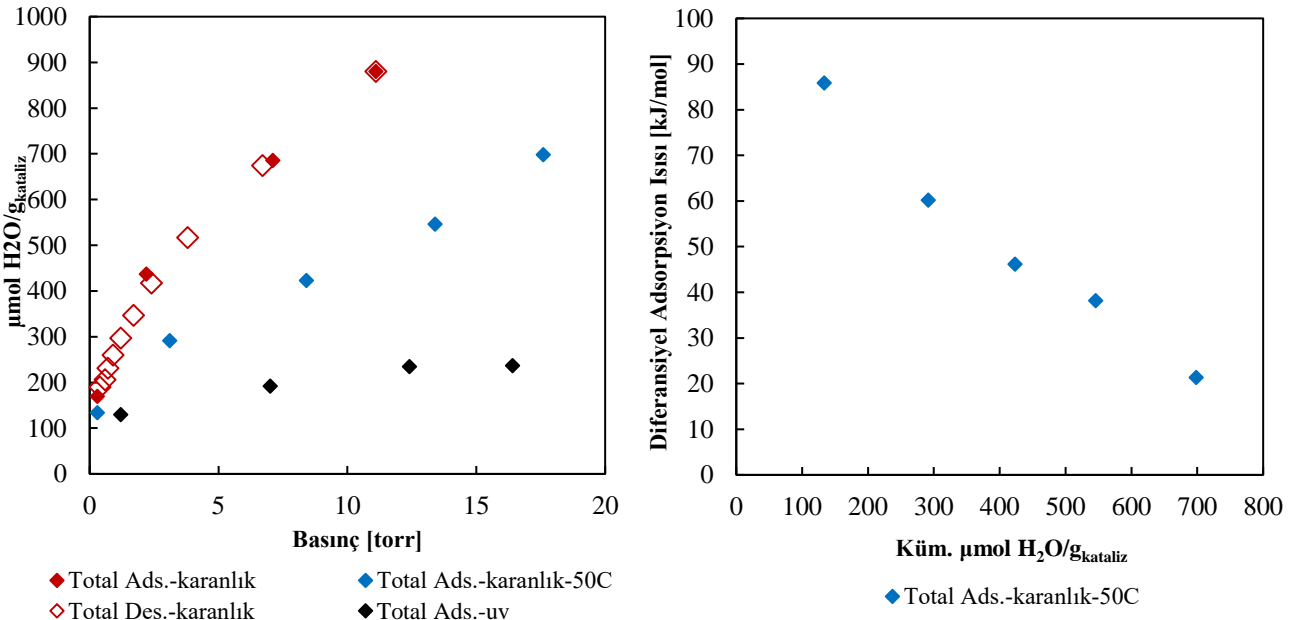
P-10

Yapay Fotosentez için TiO₂ Yüzeyinde Işıklı / Işıksız H₂O ve CO₂ Adsorpsiyon Ölçümleri

Begüm YILMAZ, Deniz ÜNER*

Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Üniversiteler Mahallesi
Dumplupınar Bulvarı No: 1, Çankaya, Ankara, 06800, Türkiye
*uner@metu.edu.tr

Yapay fotosentez ($CO_2 + H_2O \xrightarrow{hv} organikler + O_2$) iki reaksiyonun toplamıdır: su ayırma ($H_2O \xrightarrow{hv} H_2 + \frac{1}{2}O_2$) ve CO₂ indirgenmesi ($CO_2 + H_2 \rightarrow organikler + H_2O$). H₂O ve CO₂'in fotokatalitik reaksiyonlarını anlayabilmek için, kapsamlı bir adsorplanma çalışması, Setaram c80 model TianCalvet tipi bir kalorimetreye bağlı bir sistemde statik volümetrik adsorplanma deneyleriyle TiO₂ üzerinde gerçekleştirilmiştir. H₂O için çok katmanlı adsorpsiyon izotermi gözlenirken, ışıksızlık durumunda adsorpsiyon miktarı CO₂ açısından nispeten daha azdır. Ölçülen adsorpsiyon, oda sıcaklığında sisteme 20 torr değerine kadar su verildiğinde, neredeyse tek katman kapasitesinin on kat üzerindedir. Ayrıca adsorpsiyon miktarı, başlangıçtaki adsorpsiyon ısısının ~ 90 kJ / mol olduğu 50°C'de azalmıştır. Öte yandan CO₂ için, adsorpsiyon miktarı, oda sıcaklığında O₂ ve UV ışık tedavisinden sonra yaklaşık iki kat artmıştır. Son olarak, UV aydınlatması altında, güçlü bir şekilde bağlanmış tek tabakalı bir adsorpsiyonun mevcut olduğu gözlenmiştir; bu, zayıf bir şekilde adsorbe edilen moleküllerin, muhtemelen rekombinasyondan sonra açığa çıkan ısıya bağlı olarak, UV ışığı aydınlatması altında yüzeye bağlı kalmasının sürdürülemediğini düşündürmektedir.



Anahtar Kelimeler: yapay fotosentez, TiO₂ yarıiletkeni, fotokatalitik reaksiyonlar

**Bu çalışma için gerekli kaynaklar TÜBİTAK tarafından sağlanmaktadır (Proje No: 117M040). Yazarlar, Yiğit Sarışen'e ölçümlerin bir kısmında verdiği destek için teşekkür ederler.

P-11**Performance of Mesoporous Perovskites for Catalytic Pyrolysis of Date Stone**

Rahmiye Zerrin YARBAY ŞAHİN*, Nurgül ÖZBAY

*Bilecik Seyh Edebali University, Faculty of Engineering, Chemical Engineering Department, 11210 Bilecik/Turkey.***zerrin.yarbay@bilecik.edu.tr*

Catalytic pyrolysis is one of the promising techniques for converting biomass to fuels via thermochemical decomposition of materials such as organic wastes at elevated temperatures without oxygen¹. In present work, mesoporous perovskite type catalysts, such as %30 LaNiO₃/SBA-15 and %30 LaMnO₃/SBA-15, were synthesized and XRD, N₂ sorption and SEM techniques were used for the characterization. The performance of mesoporous perovskite type catalysts on the production of bio-oil during the catalytic pyrolysis of date stone were tested in a bench scale fixed bed reactor at 520°C with 100 cm³/min sweeping gas (N₂) velocity and heating rate 100°C/min in presence of catalysts taking into consideration the products yields. 30% LaMnO₃/SBA-15 was the most effective catalyst in terms of bio-oil yield (28.32 wt%) compared to %30 LaNiO₃/SBA-15 used one. Oxygen level of the bio-oils decreased to 16.76 wt% when 30% LaMnO₃/SBA-15 catalyst used. This is due to the potential of mesoporous perovskite catalysts to promote deoxygenation reactions, such as dehydration, decarbonylation and decarboxylation which also improve the bio-oil quality. In order to establish bio-oil quality, bio-oils were analysed by elemental analysis, Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) analysis and gas chromatography/mass spectrometry (GC-MS). The bio-oils consisted of mainly phenolics, acids and hydrocarbons as further confirmed by GC-MS results. These results denoted that the lower content of oxygen and higher hydrogen content combined with higher heating value showed promise for production of high-quality bio-oil from date stone by catalytic pyrolysis.

Keywords: Bio-oil, Catalytic pyrolysis, Characterization, Date stone, Mesoporous perovskite.

References

[1] N. Ozbay, A. S. Yargic, & R. Z. Yarbay Sahin, Journal of the Energy Institute 91(3) (2018) 424-433.

P-11**Mezogözenekli Perovskitlerin Hurma Çekirdeğinin Katalitik Pirolizindeki Performansı**

Rahmiye Zerrin YARBAY ŞAHİN*, Nurgül ÖZBAY

*Bilecik Seyh Edebali Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 11210 Bilecik/Türkiye.***zerrin.yarbay@bilecik.edu.tr*

Katalitik piroliz, organik atık gibi malzemelerin oksijen olmadan yüksek sıcaklıklarda termokimyasal ayrışması yoluyla biyokütlenin yakıtlara dönüştürülmesi için ümit verici tekniklerden biridir¹. Bu çalışmada, %30 LaNiO₃/SBA-15 ve %30 LaMnO₃/SBA-15 gibi mezogözenekli perovskit tipi katalizörler sentezlenmiş ve karakterizasyonu için XRD, N₂ sorpsiyon ve SEM teknikleri kullanılmıştır. Mezogözenekli perovskit tipi katalizörlerin katalitik pirolizi sırasında sıvı ürün (bio-oil) eldesi, 100 cm³/dak süpürücü gaz (N₂) hızı ve 100 °C/dak'lık ısıtma hızı ile 520°C'de gerçekleştirilmiştir. %30 LaNiO₃/SBA-15 ile karşılaştırıldığında, %30 LaMnO₃/SBA-15 sıvı ürün verimi açısından en etkili katalizör (ağırlıkça% 28.32) olmuştur. Sıvı ürünlerin oksijen içeriği, %30 LaMnO₃/SBA-15 katalizörü kullanıldığında ağırlıkça % 16.76'ya düşmüştür. Bu, dehidrasyon, dekarbonilasyon ve dekarboksilasyon gibi sıvı ürün kalitesini iyileştiren deoksijenasyon reaksiyonlarını geliştirmek için mezogözenekli perovskit katalizörlerin potansiyelinden kaynaklanır. Sıvı ürünün kalitesi elementel analizi, Fourier-dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) analizi ve gaz kromatografisi/kütle spektrometresi (GC-MS) ile analiz edilmiştir. GC-MS sonuçlarıyla sıvı ürünlerin esas olarak fenolikler, asitler ve hidrokarbonlardan oluştuğu görülmüştür. Sıvı ürünlerin düşük oksijen içeriği ve yüksek hidrojen içeriği ile birlikte yüksek ısıl değeri, hurma çekirdeğinin katalitik pirolizinden yüksek kaliteli sıvı ürün eldesinin umut verici olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Sıvı ürün, Katalitik piroliz, Karakterizasyon, Hurma çekirdeği, Mezogözenekli perovskit.

Kaynaklar

[1] N. Ozbay, A. S. Yargic, & R. Z. Yarbay Sahin, Journal of the Energy Institute 91(3) (2018) 424-433.

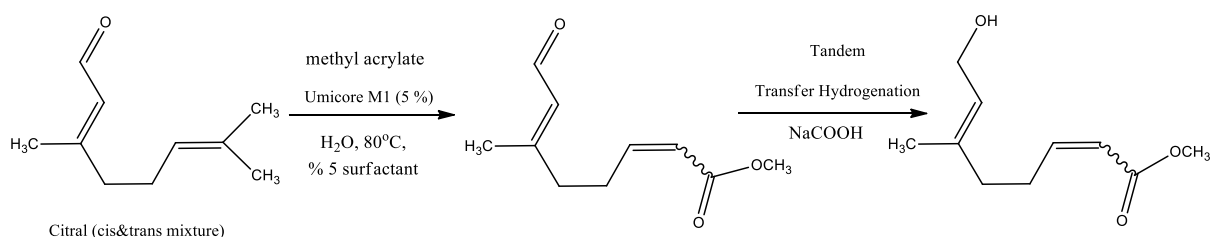
P-12

Ruthenium Mediated Transfer Hydrogenation and Tandem Cross-Metathesis/Transfer Hydrogenation Reactions in Aqueous Media

Bengi Özgün ÖZTÜRK, Sinem ÖZTÜRK, Solmaz KARABULUT ŞEHİTOĞLU

Hacettepe University, Department of Chemistry, 06800, Beytepe, Ankara TURKEY

Transfer hydrogenation reactions are of great importance for the production of functional alcohol derivatives. Organic materials bearing ketone or aldehyde functionality can be transformed into corresponding chiral alcohol derivatives in the presence of a transition metal catalysts such as ruthenium [1, 2]. Following the development of Noyori catalyst, several ruthenium complexes were developed for the transfer hydrogenation of ketones/aldehydes. Although these catalyst systems perform better in protic organic solvents such as isopropyl alcohol, ethanol, there are only a few examples of successful water compatible ruthenium catalytic systems reported in literature [3]. The main problem in aqueous media is the stability of hydrogen gas in water. Micelle structures in water offer a great solution for the current problem, thus increasing the stability of hydrogen gas within hydrophobic micelle center.



Grubbs type ruthenium complexes are versatile catalysts for various transformations including ring closing metathesis of dienes, polymerization reactions, cross-metathesis reactions and C-C and C-O bond forming reactions. Recently, Grubbs and Hoveyda Grubbs type catalysts shown to catalyze transfer hydrogenation reactions in polar aprotic solvents such as THF. To the best of our knowledge, no water compatible transfer hydrogenation process using ruthenium metathesis catalysts was reported up to date. In this study we used emulsion conditions for transfer hydrogenation of various ketones/aldehydes using ruthenium indenylidene based metathesis catalysts. Tandem cross-metathesis/transfer hydrogenation protocols were also developed for the transformation of a natural substrate; citral.

Keywords: Citral, cross-metathesis, transfer hydrogenation of ketones, ruthenium

References

- [1] M.R. Carrasco, P. Gajewski, *Advanced Synthesis and Catalysis*, 358 (2016) 515-519
- [2] S. Denizaltı, B. Çetinkaya, 2015, *Journal of Organometallic Chemistry*, 779 (2015) 62-66
- [3] I. Nieto, M. S. Livings, *Organometallics*, 30 (2011) 6330-6342

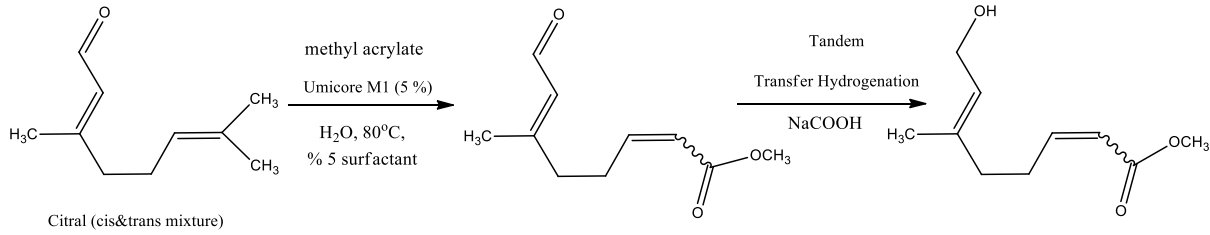
P-12

Su Ortamında Rutenyum Araçlı Transfer Hidrojenasyon ve Tandem Çapraz Metatez/Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonları

Bengi Özgün ÖZTÜRK, Sinem ÖZTÜRK, Solmaz KARABULUT ŞEHİTOĞLU

Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü, 06800, Beytepe, Ankara TÜRKİYE

Transfer hidrojenasyon reaksiyonları fonksiyonel alkol türevlerinin üretimi için oldukça önemlidir. Keton ve aldehit fonksiyonel grubu içeren organik maddeler ilgili kiral alkol türevlerine rutenyum gibi bir geçiş metal katalizörü varlığında dönüştürülebilirler [1-2]. Noyori katalizörünün geliştirilmesini takiben aldehit/ketonların dönüşümü için birçok rutenyum kompleksi geliştirilmiştir. Bu katalizörler her ne kadar izopropil alkol, etanol gibi protik organik çözücüler içeriisinde daha iyi performans gösterse de su ortamına uyumlu rutenyum bazlı katalizör sistemlerinin sadece birkaç örneği literatürde mevcuttur [3]. Su ortamındaki ana sorun hidrojen gazının ortamdaki kararlılığıdır. Su ortamındaki misel yapıları bu soruna büyük bir çözüm önermektedir. Böylelikle hidrojen gazı hidrofobik misel merkezinde kararlılığı artırılmaktadır.



Grubbs tipi rutenyum kompleksleri birçok dönüşüm için; dienlerin halka kapanma metatez reaksiyonları, polimerizasyon reaksiyonları, çapraz metatez reaksiyonları ve C-C ve C-O bağ oluşum reaksiyonları için kullanışlı katalizörlerdir. Yakın zamanda, Grubbs ve Hoveyda-Grubbs tipi katalizörlerin polar aprotik THF gibi çözücülerde transfer hidrojenasyon reaksiyonları rapor edilmiştir. Bilindiği kadarıyla literatürde rutenyum metatez katalizörlerinin kullanıldığı su uyumlu bir transfer hidrojenasyon prosesi rapor edilmemiştir. Bu çalışmada rutenyum indeniliden bazlı metatez katalizörleri kullanılarak emülsiyon koşullarında birçok keton/aldehitin transfer hidrojenasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Doğal substrat olan sitralin tandem çapraz metatez/transfer hidrojenasyon preaksiyonları için bir protokol de geliştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sitral, çapraz metatez, ketonların transfer hidrojenasyonu, rutenyum

Kaynaklar

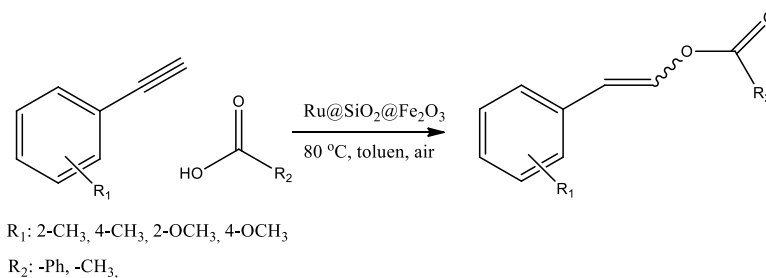
- [1] M.R. Carrasco, P. Gajewski, *Advanced Synthesis and Catalysis*, 358 (2016) 515-519
 [2] S. Denizaltı, B. Çetinkaya, 2015, *Journal of Organometallic Chemistry*, 779 (2015) 62-66
 [3] I. Nieto, M. S. Livings, *Organometallics*, 30 (2011) 6330-6342

P-13

Carboxylic Acid Addition Reactions to Terminal Alkynes Using Hoveyda-Grubbs Catalysts Supported on Magnetically Separable Core/Shell Silica

Bengi Özgün ÖZTÜRK, Didar GÜRCÜ, Solmaz KARABULUT ŞEHİTOĞLU

Hacettepe University, Chemistry Department, 06800, Beytepe, Ankara-TURKEY



Enol ester structures are important building block in synthetic organic chemistry [1]. These intermediates can be used in synthesis of halo ketones, cycloaddition and cyclopropanation reactions. The formation of C-O bonds using highly reactive alkynes and carboxylic acids catalyzed by transition metal complexes generates enol-ester derivatives via markovnikov addition. Ruthenium based catalysts Show excellent selectivity and activity in carboxylic acid addition to alkynes. Ruthenium precursors such as $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, (arene) $\text{RuCl}_2\text{PCy}_3$ were used for markovnikov addition reactions [2]. On the otherhand, the reaction mechanism can be manipulated to reverse the selectivity to anti-markovnikov addition using different initiators such as $\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2)(\eta^3\text{-CH}_2\text{CMe}=\text{CH}_2)_2$ [3]. Although several ruthenium based initiators were used for carboxylic acid addition reactions to alkynes, the number of studies that were focused on reusable catalytic systems for this reaction is limited.

In this study, we report the catalytic activity of ammonium tagged Hoveyda-Grubbs catalysts that were supported on magnetically separable core/shell silica supported on carboxylic acid addition to terminal alkynes. The support material was synthesized using Stöber method by coating magnetic $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles with a thin layer of SiO_2 , followed by coating with a thick second SiO_2 layer. Ammonium tagged Hoveyda-Grubbs catalysts were supported on core/Shell support and showed excellent activity and selectivity on acetic acid addition to phenyl acetylene. In addition the catalyst was shown to be reusable up to eight times without a significant loss in catalytic activity.

Keywords: Ruthenium, Core/Shell, Silica, Carboxylic Acid Addition, Alkynes

References

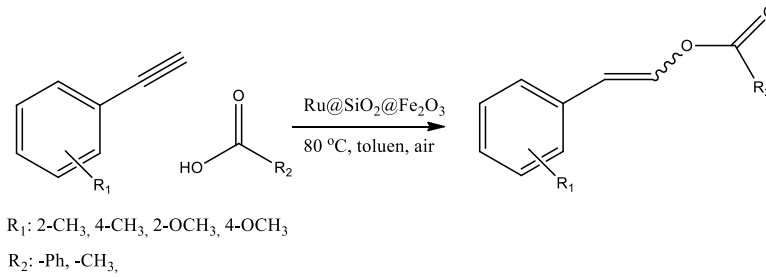
- [1] L.H. Pignolet, *Homogeneous Catalysis with Metal Phosphines*, Plenum Press, New York, 1983.
 [2] N. Leadbeater, K. Scott, L. Scott, *J. Org. Chem.* 65 (2000) 3231.
 [3] K. Melis, F. Verpoort, *J. Mol. Catal. A. Chem.*, 194 (2003) 39.

P-13

Manyetik Olarak Ayrılabilir Çekirdek/Kabuk Silika Üzerine Desteklenmiş Hoveyda-Grubbs Katalizörleri Varlığında Uç Alkinlere Karboksilik Asit Eklenme Reaksiyonları

Bengi Özgün ÖZTÜRK, Didar GÜRCÜ, Solmaz KARABULUT ŞEHİTOĞLU

Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü, 06800, Beytepe, Ankara, TÜRKİYE



Enol ester yapıları sentetik organik kimyada oldukça önemli yapı bloklarıdır [1]. Bu ara ürünler halo ketonların sentezinde, siklokatılma ve siklo propanasyon gibi reaksiyonlarda kullanılmaktadırlar. Oldukça reaktif alkin ve karboksilik asitlerin geçiş metal kompleksleri varlığında C-O bağ oluşum reaksiyonları markovnikov eklenmesiyle enol-ester yapıları oluştururlar. Rutenyum bazlı katalizörler karboksilik asitlerin Alkinlere eklenmesinde benzer bir reaktivite gösterirler. Ru₃(CO)₁₂, (arene)RuCl₂PCy₃ gibi rutenyum öncülleri kullanıldığında markovnikov eklenme reaksiyonu olmaktadır [2]. Diğer bir yandan as Ru(Ph₂P(CH₂)_nPPh₂)(η³-CH₂CMe=CH₂)₂ gibi katalizörler kullanıldığında ise reaksiyon mekanizması manipüle edilerek seçicilik ters yöne anti-markovnikov eklenmesine çevrilebilir [3]. Karboksilik asitlerin Alkinlere eklenme reaksiyonlarında birçok farklı rutenyum bazlı katalizör kullanılıyor olsa da tekrar kullanılabilir katalitik sistemlerin sayısı kısıtlıdır.

Bu çalışmada, manyetik olarak ayrılabilir çekirdek/kabuk yapısına sahip silika üzerine desteklenmiş amonyum grubu içeren Hoveyda-Grubbs katalizörlerinin katalitik aktiviteleri, uç Alkinlere karboksilik asit eklenme reaksiyonları üzerinde test edilmiştir. Destek malzemesi manyetik α-Fe₂O₃ çekirdeğinin Stöber metoduyla ilkin ince bir SiO₂ tabakası ile sonrasında ise ikinci bir kalın SiO₂ katmanı ile kaplanmıştır. Amonyum grubu içeren Hoveyda-Grubbs katalizörü çekirdek/kabuk yapıları destek malzemesi üzerine desteklenmiş ve asetik asitin fenil asetilen yapısına eklenme reaksiyonlarında yüksek aktivite ve seçicilik göstermiştir. Buna ek olarak katalizör sekiz tekrara kadar, katalitik aktivitesinde herhangi bir düşme olmadan kullanılabilirliği gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Rutenyum, Çekirdek/Kabuk, Silika, Karboksilik Asit Eklenme, Alkin

Kaynaklar

- [1] L.H. Pignolet, Homogeneous Catalysis with Metal Phosphines, Plenum Press, New York, 1983.
[2] N. Leadbeater, K. Scott, L. Scott, J. Org. Chem. 65 (2000) 3231.
[3] K. Melis, F. Verpoort, J. Mol. Catal. A. Chem., 194 (2003) 39.

P-14**Theoretical Investigation of Adsorption/Desorption Reaction between Metal Salts and Ammonia Based on “Unreacted Shrinking Core” Model**

Zeynep KARAKAŞ HELVACI^a, Yusuf ULUDAĞ^{b,*}, Gürkan KARAKAŞ^{c,*}

^a *Department of Chemical Engineering, Middle East Technical University, Ankara, 06800, Turkey, +90 312 2104391, zkarakas@metu.edu.tr*

^b *Department of Chemical Engineering, Middle East Technical University, Ankara, 06800, Turkey, +90 312 2104374, yuludag@metu.edu.tr*

^c *Department of Chemical Engineering, Middle East Technical University, Ankara, 06800, Turkey, +90 312 2102630, gkarakas@metu.edu.tr*

Adsorption/desorption reactions between metal salts and ammonia have been widely investigated due to increase in their applications (chemical heat pump, hydrogen storage etc.). The main advantage of these reactions is the capacity of the amount of adsorbed ammonia. However, according to the studies, metal salt pellets can expand or retain its initial size depending on the pressure during the formation of pellet. In this study, the case in which pellet retains its initial size is investigated based on “Unreacted Shrinking Core” model. Due to the difference between the molar volumes of reactants and products, core volume decreases while the total volume of grains increases with time. In the model, pellet and grains are assumed as spherical and system is assumed as isothermal and isobaric. For the solution of the governing differential equations, “Finite Difference Method” is applied in an explicit form. According to this mathematical approach, position is divided into grid points and time increment is selected accordingly. Position increments are selected with the consideration of increase in the total grain diameter. Grain radius and porosity is selected as 300 microns and 0.5. When pressure is 2 atm and temperature is 298 K, core radius diminishes from 300 microns to 200 microns and total grain radius increases from 300 microns to 380 microns in 250 seconds. Since it is assumed that pellet volume does not change, increase in total grain volume causes decrease in porosity. Moreover, system is investigated for three different temperature values; 298 K, 330 K, 360 K. According to the simulation, as temperature increases, adsorption reaction kinetics decreases, which leads to decrease in the change of core and total grain radius.

Keywords: Chemical Heat Pump, Solid-Gas Reactions Systems, Unreacted Shrinking Core Model

P-14**Metal Tuzlarının Amonyak Adsorplama ve Desorplama Reaksiyonlarının “Unreacted Shrinking Core” Modeline göre Teorik Olarak İncelenmesi**

Zeynep KARAKAŞ HELVACI^a, Yusuf ULUDAĞ^{b,*}, Gürkan KARAKAŞ^{c,*}

^aOrta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara, 06800, Türkiye, 0312 2104391, zkarakas@metu.edu.tr

^bOrta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara, 06800, Türkiye, 0312 2104374, yuludag@metu.edu.tr

^cOrta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara, 06800, Türkiye, 0312 2102630, gkarakas@metu.edu.tr

Metal tuzları ve amonyak arasında gerçekleşen adsorplama/desorplama tepkimeleri kullanım alanlarının artması nedeniyle (kimyasal ısı pompası, hidrojen depolanması vb.) son yıllarda sıklıkla araştırılan bir konudur. Bu tepkime sistemlerinin en büyük avantajı metal tuzlarının adsorbe etme kapasitelerinin çok yüksek olmasıdır. Ancak yapılan deneysel çalışmalarda görülmüştür ki, pelet haline getirilen metal tuzları, sıkıştırılma basınçlarına ve gözeneklilik oranlarına bağlı olarak, adsorplama tepkimesi sonucunda ilk hacimlerini koruyabilirler ya da şişebilirler. Bu çalışmada, tepkime sırasında pellet hacminin değişiklik göstermediği durum “unreacted shrinking core” teorisi baz alınarak modellenmiştir. Tepkimeye giren maddelerin ve ürünlerin molar hacimlerindeki büyük farktan dolayı, parçacığın çekirdek kısmı zamana bağlı olarak azalırken, parçacığın tüm hacmi zamana bağlı olarak artmaktadır. Pellet ve parçacıklar küresel olarak kabul edilmiş olup, sistem sıcaklığı ve basıncı sabit alınmıştır. Model için “Finite Difference Method” kullanılmıştır. Bu matematiksel modele göre, pozisyon belirli aralıklara ayrılmış ve bu aralıklara uygun zaman aralıkları tayin edilmiştir. Pozisyon aralığı, parçacıkların hacimlerindeki değişim göz önünde bulundurularak seçilmiştir. Parçacık boyutları 300 mikrometre ve gözeneklilik oranı 0.5 olarak alınmıştır. 2 atmosfer basınç ve 298 K sıcaklık için alınan sonuçlara göre, 250 saniye sonunda çekirdek kısmının yarıçapı 300 mikrometreden 200 mikrometreye düşerken, parçacığın toplam yarıçapı yaklaşık 380 mikrometreye çıkmıştır. Pelletin hacmi değişmediği varsayımından dolayı, büyüyen parçacıklar gözeneklilik oranını azaltmış ve 250 saniye sonunda yaklaşık 0.05 değerine ulaşmıştır. Ayrıca sistem üç farklı sıcaklık değeri içinde değerlendirilmiştir. 298 K, 330 K ve 360 K, sıcaklık değerleri için yapılan simulasyonda sıcaklığın artışı ile adsorplama tepkimesinin hızının azalması sonucu, çekirdek ve toplam parçacık hacmindeki değişimin azalması gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kimyasal Isı Pompası, Katı-Gaz Reaksiyon sistemleri, Unreacted Shrinking Core Modeli

P-15

A Quantitative Assessment of the Reducibility of TiO₂: The Effect of Pt and UV Irradiation

Deniz ÜNER, Selda ODABAŞI, Mustafa Yasin ASLAN

Department of Chemical Engineering, Middle East Technical University, 06800, Ankara, Turkey
uner@metu.edu.tr

In an effort to quantify the effect of UV-irradiation and the presence of a precious metal on the reduction characteristics of TiO₂ (P25) and 0.5 wt% Pt/TiO₂, a temperature programmed reduction (H₂-TPR) study was conducted. H₂-TPR profiles of fresh TiO₂ and Pt/TiO₂ were obtained in a Micromeritics 2720, under a flow of 25 mL/min H₂ (% 10 vol.) in Ar, with a heating rate of 5 °C/min. In the second experiment, fresh TiO₂ and Pt/TiO₂ samples were exposed to UV irradiation for 2 h under He flow of 25 mL/min, followed by H₂-TPR experiment identical to the previous case. H₂-TPR profiles are shown in Figure 1. The amounts of hydrogen consumption during H₂-TPR of UV-irradiated and fresh (non-UV-irradiated) samples were quantified against AgO TPR measurement and the results are presented in Table 1.

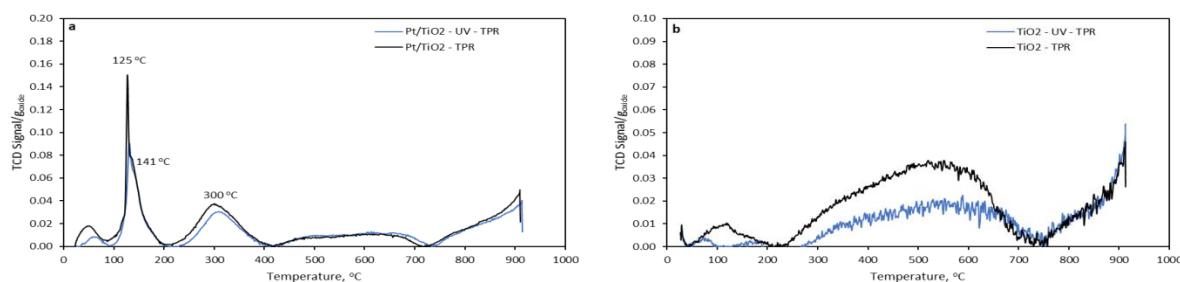


Figure 1. H₂-TPR profiles of (a) UV-irradiated and fresh Pt/TiO₂ (b) UV-irradiated and fresh TiO₂

Table 1. Comparison of amount of H₂ consumption during H₂-TPR

	Pt/TiO ₂			TiO ₂		
	H ₂ consumption, mol/g TiO ₂	H ₂ consumption, mol/mol TiO ₂	% Ti in reduced form	H ₂ consumption, mol/g TiO ₂	H ₂ consumption, mol/mol TiO ₂	% Ti in reduced form
Dark	2.54x10 ⁻⁴	2.03x10 ⁻²	1.015	1.86x10 ⁻⁴	1.49x10 ⁻²	0.743
After UV-irradiation	2.07x10 ⁻⁴	1.65x10 ⁻²	0.827	1.52x10 ⁻⁴	1.21x10 ⁻²	0.607
Difference	4.70x10 ⁻⁵	3.75x10 ⁻³	0.188	3.40x10 ⁻⁵	2.72x10 ⁻³	0.136

The enhancement of the reducibility of TiO₂ in the presence of Pt and after UV irradiation will be discussed in terms of the oxygen vacancy formation during photocatalysis.

Keywords: TiO₂, UV-irradiation, Pt, reduction

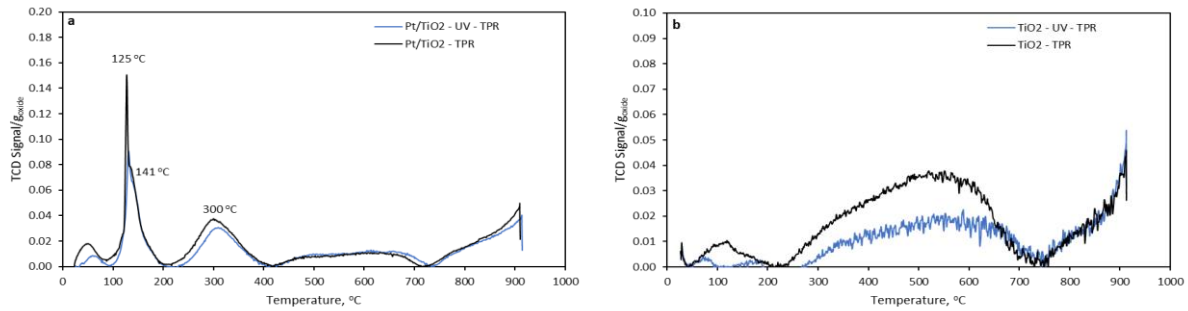
P-15

TiO₂'nin İndirgenabilirliğinin Kantitatif bir Değerlendirmesi: Pt ve UV-İşınımının Etkileri

Deniz ÜNER, Selda ODABAŞI, Mustafa Yasin ASLAN

Kimya Mühendisliği Bölümü, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, 06800, Ankara, Türkiye
uner@metu.edu.tr

UV-ışınımını ve kıymetli metal varlığının, TiO₂ (P25) ve kütlece %0.5 Pt/TiO₂'nin indirgenme karakteristiklerine etkisini ölçmek amacıyla, bir sıcaklık programlı indirgeme (H₂-TPR) çalışması yürütüldü. Taze TiO₂ ve Pt/TiO₂'nin H₂-TPR profilleri, Micromeritics 2720 analiz cihazı ile 25 mL/dk. içerisinde hacimce %10 H₂ olan Ar gazı akışında, 5 °C/dk. ısıtma hızında elde edildi. İkinci deneyde, taze TiO₂ ve Pt/TiO₂ numuneleri 2 saat boyunca UV-ışınması altında 25 mL/dk He akışında tutulmuş ve bir önceki deneyle aynı olacak şekilde H₂-TPR deneyi gerçekleştirildi. H₂-TPR profilleri Şekil 1'de gösterildi. H₂-TPR deneyleri sırasında UV-ışınımı altında bekletilmiş ve taze (UV ışınımı altında bekletilmemiş) numunelerin hidrojen tüketim miktarları AgO maddesinin H₂-TPR ölçümü sırasında elde edilen değere dayalı olarak hesaplandı ve sonuçlar Tablo 1'de gösterildi.



Şekil 1. (a) UV-ışımalı ve taze Pt/TiO₂ (b) UV-ışımalı ve taze TiO₂ numunelerinin H₂-TPR profilleri

Tablo 1. H₂-TPR sırasında tüketilen H₂ miktarlarının karşılaştırılması

	Pt/TiO ₂			TiO ₂		
	H ₂ tüketimi, mol/g TiO ₂	H ₂ tüketimi, mol/mol TiO ₂	İndirgenen % Ti	H ₂ tüketimi, mol/g TiO ₂	H ₂ tüketimi, mol/mol TiO ₂	İndirgenen % Ti
Karanlık	2.54x10 ⁻⁴	2.03x10 ⁻²	1.015	1.86x10 ⁻⁴	1.49x10 ⁻²	0.743
UV-ışınımı sonrası	2.07x10 ⁻⁴	1.65x10 ⁻²	0.827	1.52x10 ⁻⁴	1.21x10 ⁻²	0.607
Fark	4.70x10 ⁻⁵	3.75x10 ⁻³	0.188	3.40x10 ⁻⁵	2.72x10 ⁻³	0.136

TiO₂'nin Pt metali varlığında ve UV-ışınımı sonrasında indirgenebilirliğindeki artış (iyileşme) fotokataliz sırasında oksijen boşluğu oluşumu yönünden tartışılacaktır.

Anahtar Kelimeler: TiO₂, UV-ışınması, Pt, indirgenme

P-16

Active *p*-cymene-ruthenium(II)-NHC Complexes for Alkylation of Amines

Emine Özge KARACA,^a Beyhan YIĞİT,^b Murat YIĞİT,^b Nevin GÜRBÜZ,^{a,c} İsmail ÖZDEMİR^{a,c}

^a*İnönü University Catalysis Research and Application Center, 44280 Malatya, TURKEY*

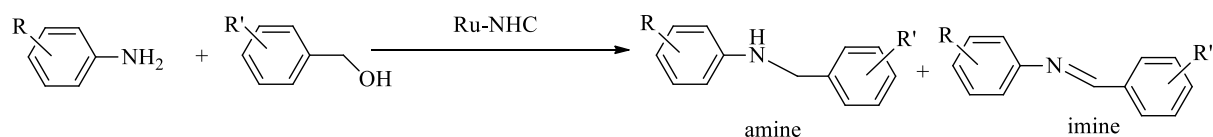
^b*Adiyaman University Faculty of Science and Art, Chemistry Department, 02040 Adiyaman, TURKEY*

^c*İnönü University Faculty of Science and Art, Chemistry Department, 44280 Malatya, TÜRKİYE*

nevin.gurbuz@inonu.edu.tr

In recent years, N-heterocyclic carbenes have been used as an alternative to phosphine ligands used for homogeneous catalyst synthesis in organometallic chemistry [1]. In contrast to phosphine ligands, N-heterocyclic carbene ligands more advantageous because they have strong σ -donor properties, low toxicity and can be synthesized more easily. The synthesis methods of amine compounds have been the subject of extensive research since amine compounds have an important biological, medical, agricultural, dye and polymer chemistry in organic chemistry [2-3]. The hydrogen autotransfer method used in the synthesis of amines has been carried out atmospheric pressures and without special mechanisms, since it does not require additional hydrogen. This method requires more milder conditions than conventional methods. When it comes to selectivity, cost, efficiency and environmental considerations, it has many advantages over conventional methods. In the alkylation of amines by hydrogen autotransfer method, only water comes out as a by-product [4]. Waste materials have low molecular weight, making the method unrivaled in terms of atom effect. All these features make this method suitable for environmentally friendly and green chemistry.

To the best of our knowledge, the studies of using Ru-NHC complexes in the alkylation of amines with alcohols are rare in the literature. In this work Ru-N-heterocyclic carbene (NHC) complexes were synthesized and fully characterized by elemental analysis, ¹H NMR, ¹³C NMR and IR spectroscopy. These complexes were tested *N*-alkylation of aromatic amines. Compounds are stable and have high catalytic activity on *N*-alkylation of aromatic amines reaction by without using any solvent.



Keywords: *N*-heterocyclic carbene, Ru-NHC, *N*-alkylation

References

- [1] M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* 510 (2014) 485.
 [2] (a) Amino Group Chemistry: From Synthesis to the Life Sciences; A. Ricci, Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2008. (b) Amines: Synthesis, Properties, and Applications; S. A. Lawrence, Ed.; Cambridge University Press: Cambridge, U.K., 2006.
 [3] (a) T. C. Nugenta, M. El-Shazly, *Adv. Synth. Catal.* 352 (2010) 753-819. (b) Modern Amination Methods; A. Ricci, Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2000.
 [4] S. Pan, T. Shibata, *T. ACS Catal.* 3 (2013) 704-712.

P-16

Aminlerin Alkilasyonu için Aktif p-cymene-Ruthenium (II)-NHC

Kompleksleri

Emine Özge KARACA,^a Beyhan YİĞİT,^b Murat YİĞİT,^b Nevin GÜRBÜZ,^{a,c} İsmail ÖZDEMİR^{a,c}

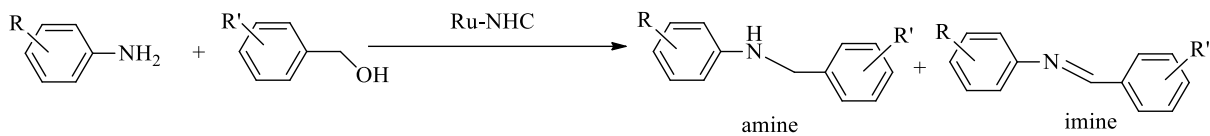
^aİnönü Üniversitesi Kataliz Araştırma ve Uygulama Merkezi, 44280 Malatya, TÜRKİYE

^bAdıyaman Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 02040 Adıyaman, TÜRKİYE

^cİnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 44280 Malatya, TÜRKİYE

Son yıllarda, N-heterosiklik karbenler, organometalik kimyada homojen katalizör sentezi için kullanılan fosfin ligandlarına alternatif olarak kullanılmıştır [1]. Fosfin ligandlarının aksine, N-heterosiklik karben ligandları daha avantajlıdır, çünkü güçlü σ -donör özellikleri, düşük toksisitesi vardır ve daha kolay sentezlenebilirler. Amin bileşiklerinin sentez yöntemleri, geniş bir araştırmaya konu olmuştur çünkü amin bileşikleri organik kimyada önemli bir biyolojik, tıbbi, tarımsal, boya ve polimer kimyasına sahiptir [2-3]. Aminlerin sentezinde kullanılan hidrojen ototransfer yöntemi, atmosferik basınçlar ve özel mekanizmalar olmaksızın gerçekleştirilmiştir, çünkü ek hidrojen gerektirmez. Bu yöntem, geleneksel yöntemlerden daha hafif koşullar gerektirir. Seçicilik, maliyet, verimlilik ve çevresel hususlar söz konusu olduğunda, geleneksel yöntemlere göre birçok avantajı vardır. Hidrojen ototransfer yöntemi ile aminlerin alkilasyonunda, sadece su bir yan ürün olarak ortaya çıkmaktadır [4]. Atık materyaller düşük moleküler ağırlığa sahiptir, bu da yöntemi atom etkisi açısından rakipsiz hale getirir. Tüm bu özellikler çevre dostu ve yeşil kimya için uygun bir yöntemdir.

Bildiğimiz kadarıyla, aminlerin alkolle alkilasyonunda Ru-NHC komplekslerinin kullanımı literatürde nadirdir. Bu çalışmada Ru-N-heterosiklik karben (NHC) kompleksleri sentezlendi ve tamamen element analizi, ¹H NMR, ¹³C NMR ve IR spektroskopisi ile karakterize edildi. Bu kompleksler, aromatik aminlerin N-alkilasyonunu test etti. Bileşikler stabildir ve herhangi bir çözücü kullanılmadan aromatik amin reaksiyonunun N-alkilasyonu üzerinde yüksek katalitik aktiviteye sahiptir.



Anahtar Kelimeler: N-heterocyclic carbene, Ru-NHC, N-alkylation

Referanslar

- [1] M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* 510 (2014) 485.
 [2] (a) Amino Group Chemistry: From Synthesis to the Life Sciences; A. Ricci, Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2008. (b) Amines: Synthesis, Properties, and Applications; S. A. Lawrence, Ed.; Cambridge University Press: Cambridge, U.K., 2006.
 [3] (a) T. C. Nugenta, M. El-Shazly, *Adv. Synth. Catal.* 352 (2010) 753-819. (b) *Modern Amination Methods*; A. Ricci, Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2000.
 [4] S. Pan, T. Shibata, *T. ACS Catal.* 3 (2013) 704-712.

P-17**Synthesis and Characterization of ZrO₂-La₂O₃-SiO₂ Mixed Oxide**

Mecit Cengiz ÖLMEZ^{a*}, Rahmiye Zerrin YARBAY ŞAHİN^a, Nurgül ÖZBAY^a,
Kamil Burak DERMENÇİ^b, Servet TURAN^b

^a*Bilecik Seyh Edebali University, Faculty of Engineering, Chemical Engineering Department, 11210 Bilecik/Turkey.*

^b*Eskisehir Technical University, Faculty of Engineering, Department of Materials Science and Engineering, Eskişehir/Turkey.*

**mecitolmez1994@gmail.com*

Mixed-metal oxides have been widely used for fuel cells, lithium batteries, gas sensors, catalyst supports and adsorbents. Besides, these materials can also perform as electrode materials to degrade recalcitrant organic pollutants, such as dyes, pesticides, and phenols¹.

In the study, ZrO₂-La₂O₃-SiO₂ mixed-metal oxides were synthesized by hydrothermal synthesis method and the effect of solvent and calcination temperature on synthesis conditions were investigated. In the synthesis of mixed oxides, tetragonal ZrO₂-cubic La₂O₃-tetragonal SiO₂ phases were observed in XRD images when water was used as solvent and calcined at 500°C. When calcined at 1050°C, tetragonal ZrO₂ and hexagonal La₂O₃ were obtained. Tetragonal ZrO₂-hexagonal and cubic La₂O₃-tetragonal SiO₂ phases were observed in the XRD images of the sample calcined at 500°C when alcohol was used, and tetragonal ZrO₂-hexagonal and cubic La₂O₃-tetragonal SiO₂ phases were observed in the XRD images of the sample calcined at 1050°C. When water is used as a solvent, small folded structures come together to form regular structures, while a spherical granular homogeneous structure is formed when alcohol is used as a solvent. It is suggested that the synthesized materials can be utilised as catalyst support material.

Keywords: Hydrothermal synthesis; Characterization; ZrO₂-La₂O₃-SiO₂ mixed-metal oxide.

References

[1] H. Park, N. Mameda & K. H. Choo, *Chemical Engineering Journal* 345 (2018) 233-241.

P-17**ZrO₂-La₂O₃-SiO₂ Karışık Oksit Sentezi ve Karakterizasyonu**

Mecit Cengiz ÖLMEZ^{a*}, Rahmiye Zerrin YARBAY ŞAHİN^a, Nurgül ÖZBAY^a,
Kamil Burak DERMENCİ^b, Servet TURAN^b

^a*Bilecik Seyh Edebali Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 11210 Bilecik/Türkiye.*

^b*Eskişehir Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü,*

Eskişehir/Turkey.

**mecitolmez1994@gmail.com*

Karışık metal oksitler yakıt hücreleri, lityum piller, gaz sensörleri, katalizör destekleri ve adsorbanlar için yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, bu materyaller ayrıca boyalar, pestisitler ve fenoller gibi organik kirleticileri bozundurmak için elektrot malzemeleri olarak da kullanılabilir¹.

Çalışma kapsamında, ZrO₂-La₂O₃-SiO₂ karışık metal oksitleri hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenmiş olup sentez koşullarında çözücü ve kalsinasyon sıcaklığı etkisi araştırılmıştır. Karışık oksitlerin sentezlenmesinde çözücü olarak su kullanıldığında ve 500°C'de kalsine edilmesi durumunda XRD görüntülerinde tetragonal ZrO₂-kübik La₂O₃-tetragonal SiO₂ fazları görülmüştür. 1050°C'de kalsine edilmesi durumunda ise tetragonal ZrO₂ ve hegzagonal La₂O₃ elde edilmiştir. Oksitlerin sentezlenmesinde alkol kullanıldığında 500°C'de kalsine edilen numunenin XRD görüntülerinde tetragonal ZrO₂-hegzagonal ve kübik La₂O₃-tetragonal SiO₂ fazları, 1050°C'de kalsine edilen numunenin XRD görüntülerinde ise tetragonal ZrO₂-hegzagonal ve kübik La₂O₃-tetragonal SiO₂ fazları tespit edilmiştir. Çözücü olarak su kullanıldığında küçük kıvrımlı yapılar bir araya gelerek çubuksu düzenli yapılar oluştururken, çözücü olarak alkol kullanımı durumunda küresel tanecikli, homojen bir yapı meydana gelmiştir. Sonuçlar kapsamında sentezlenen malzemelerin katalizör destek malzemesi olarak kullanılması önerilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Hidrotermal sentez; Karakterizasyon; ZrO₂-La₂O₃-SiO₂ karışık metal oksit.

Kaynaklar

[1] H. Park, N. Mameda & K. H. Choo, *Chemical Engineering Journal* 345 (2018) 233-241.

P-18**Effects of Mn Promotion on Elementary Reactions of Cobalt Catalyzed Fischer-Tropsch Synthesis**Merve GENÇOĞLU, Ali Can KIZILKAYA^a*^aDepartment of Chemical Engineering, Izmir Institute of Technology, Izmir, TURKEY
alicankizilkaya@iyte.edu.tr*

Fischer-Tropsch Synthesis (FTS) is a crucial process that allows to convert synthesis gas (a mixture of mainly CO and H₂) that can be obtained from coal, natural gas, biomass into waxes or chemicals. Cobalt is the widely applied catalyst for the production of waxes. Maximizing the activity, selectivity and stability of the catalyst is crucial for the economic feasibility of the process. Various promoters are used for this purpose, including Mn, which is reported to increase the selectivity to waxes^[1]. Although the effects of Mn promotion on FTS over Co are now well-documented, how the Mn promoter influences the elementary reactions on the molecular level remains unclear^[2].

In this study, we employ periodic Density Functional Theory calculations using Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) on the flat Co(111) surface to investigate how Mn promotion effects the adsorption of CO and H, as well as the elementary reactions that are involved in the process such as CO dissociation and water formation. Our calculations on the 0.25 ML MnO covered Co(111) surface indicate that CO prefers to adsorb in close contact to the MnO structure and its adsorption energy increases from -1.68 eV to -1.78 eV. For H, the adsorption energy decreases from -2.80 eV to -2.69 eV. These results are in qualitative agreement with the literature. Future work on the project will focus on obtaining the activation barriers of main elementary reactions for MnO promoted cobalt catalyzed FTS on both flat and stepped cobalt surfaces.

Keywords: Fischer-Tropsch Synthesis, Cobalt, Manganese Oxide, Promoter, Density Functional Theory.

References

- [1] G. L. Bezemer, P. B. Radstake, U. Falke, H. Oosterbeek, H. P. C. E. Kuipers, A. J. van Dillen, K. P. de Jong *J. Catal.* 237 (2006) 152-161
[2] G. R. Johnson, S. Werner, and A.T. Bell, *ACS Catal.* 5 (2015) 5888-5903

P-18**Mn Geliştiricisinin Kobalt Katalizli Fischer-Tropsch Sentezi'nin Temel Reaksiyonlarına Etkisi**Merve GENÇOĞLU, Ali Can KIZILKAYA^a*^aDepartment of Chemical Engineering, Izmir Institute of Technology, Izmir, TURKEY
alicankizilkaya@iyte.edu.tr*

Fischer-Tropsch Sentezi (FTS), kömür, doğal gaz ve biyokütleden elde edilen sentez gazının parafin veya kimyasallara dönüşümüne imkan veren önemli bir süreçtir. Parafin üretimi için genellikle kobalt katalizörü kullanılmaktadır. Bu sürecin ekonomik olarak uygulanabilir olması için kobalt katalizörünün etkinliğinin, seçiciliğinin ve kararlılığının en üst noktaya çıkarılması gerekmektedir. Bu amaçla çeşitli geliştiriciler kullanılmakta olup, bunlardan biri parafin seçiciliğini arttırdığı raporlanan Mn geliştiricisidir^[1]. Mn geliştirme etkisinin Co üzerindeki FTS'deki etkileri iyi belgelenmiş olmasına rağmen, Mn geliştiricisinin temel reaksiyonlara moleküler düzeydeki etkisi halen netlik kazanmamıştır^[2].

Bu çalışmada, Mn geliştiricisinin CO ve H adsorpsiyonunu ve bunun yanı sıra CO ayrışması ve su oluşumu gibi sürecin temel reaksiyonlarını nasıl etkilediğini araştırmak için düz Co (111) yüzeyinde Viyana Ab-initio Simulation Package (VASP) kullanarak periyodik Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi hesaplamaları yapılmaktadır. 0.25 ML MnO kaplı Co(111) yüzeyi üzerindeki hesaplarımız CO'nun, MnO yapısına yakın yerlere tutunmayı tercih ettiğine ve adsorpsiyon enerjisinin 168 kJ/mol'dan 178 kJ/mol'a yükseldiğine işaret etmektedir. Hidrojen atomunun adsorpsiyon enerjisi ise 280 kJ/mol'dan den 269 kJ/mol'a düşmektedir. Bu sonuçlar literatür ile nitel olarak örtüşmektedir. Projenin ileriki çalışmalarında, MnO tarafından geliştirilmiş kobalt bazlı Fischer-Tropsch Sentezi'nin temel reaksiyonlarının aktivasyon bariyerlerinin hem düz hem de merdivenli kobalt yüzeyleri üzerinde eldesine odaklanılacaktır.

Anahtar Kelimeler: Fischer-Tropsch Sentezi, Kobalt, Manganez Oksit, Geliştirici, Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

Kaynaklar

[1] G. L. Bezemer, P. B. Radstake, U. Falke, H. Oosterbeek, H. P. C. E. Kuipers, A. J. van Dillen, K. P. de Jong J. Catal. 237 (2006) 152-161

[2] G. R. Johnson, S. Werner, and A.T. Bell, ACS Catal. 5 (2015) 5888-5903

P-19**Photooxidation Reaction of NO on ZnO Surface and the Kinetic Study of the Catalyst Deactivation**Orhun KAHRAMAN,¹ Selin ERNAM¹, Ertuğrul ERKOÇ², Deniz ÜNER¹¹*Middle East Technical University, Ankara, 06531, Ankara*²*Bursa Technical University, Bursa, 16330, Turkey*³*Admire-Tech ltd. Bursa, 16059, Turkey*

orhun.kahraman@metu.edu.tr

selin.ernam@metu.edu.tr

Liquid phase precipitation method is used to synthesize ZnO nanoparticles. Through this, one particular model ZnO surface (AT 08) with a rather uniform particle distribution is synthesized and its photocatalytic activity was tested by measuring its ability to oxidize NO under 50% relative humidity following the ISO 22197 standard test system [1]. The results of the NO oxidation are compared with commercial TiO₂ paying special attention to the catalyst deactivation problem. Although commercial TiO₂ does not show deactivation and maintains its activity until a certain number of catalytic cycle, for AT 08 on the other hand it is seen that the reaction intermediates that are produced throughout the reaction stay adsorbed on the surface resulting in deactivation up to %30 even after 6 consecutive NO oxidation cycles. Several techniques are used to overcome the deactivation problem of AT 08 where UV exposure is one of them. It is observed that the UV exposure upon the reacted surface decomposes the surface intermediates up to a certain point. Langmuir-Hinschelwood mechanism is used to investigate the decomposition mechanism of the surface intermediates.

Keywords: Photocatalysis, NO Oxidation, Catalyst Deactivation**References**

[1] D. Uner, I. Bayar, T. Tabari, Applied Surface Science, 354 (2015), 260-266.

P-19**ZnO Yüzeyinde NO Fotooksidasyon Reaksiyonu ve Katalizör Deaktivasyonunun Kinetik İncelemesi**Orhun KAHRAMAN,¹ Selin ERNAM¹, Ertuğrul ERKOÇ^{2,3} Deniz ÜNER¹¹*Middle East Technical University, Ankara, 06531, Ankara*²*Bursa Technical University, Bursa, 16330, Turkey*³*Admire-Tech ltd. Bursa, 16059, Turkey*

orhun.kahraman@metu.edu.tr

selin.ernam@metu.edu.tr

ZnO nanoparçacıkların sentezinde sıvı faz çökertme metodu kullanılmıştır ve parçacıkların homojen dağıldığı bir AT 08 ZnO yüzey modeli sentezlenmiştir. Yüzeyin fotokatalitik aktivitesi %50 bağıl nemde ISO 22197 standartlarına uygun olarak NO'yu oksidizasyon gücünü ölçerek test edilmiştir [1]. NO oksidasyonunun sonuçları özellikle deaktivasyon problemi dikkate alınarak ticari TiO₂ ile karşılaştırılmıştır. Ticari TiO₂ deaktivasyon göstermemektedir ve aktivitesini belirli bir sayıda katalitik döngüye kadar koruyabilmektedir ancak AT 08'de reaksiyon boyunca oluşan araürünlerin yüzeyde adsorbe kaldığı görülmüş ve sadece 6 NO oksidasyon döngüsünden sonra bile yüzeyde %30'a kadar deaktivasyona sebep olmuştur. AT 08'in deaktivasyon problemini çözmek için bazı teknikler denenmiştir. Reaksiyon gerçekleşmiş yüzeyin UV ışığına maruz bırakılması reaksiyon ara ürünlerini bir noktaya kadar ayrıştırdığı gözlemlenmiştir. Yüzeydeki araürünlerin ayrışma mekanizmasını incelemek için Langmuir-Hinschelwood mekanizması kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Fotokataliz, NO Oksidasyonu, Katalizör Deaktivasyonu**Kaynaklar****[1]** D. Uner, I. Bayar, T. Tabari, Applied Surface Science, 354 (2015), 260-266.

P-20**Design of Mesoporous Small-Pore Zeolites for Direct Conversion of Methane to Methanol**

Özgün MEMİOĞLU, Bahar İPEK*

Department of Chemical Engineering, Middle East Technical University, 06800, Ankara, TURKEY
bipek@metu.edu.tr

Methane is the main component of natural gas, a useful feedstock and an abundant material. Therefore, valorization of the methane is considered as an important field of research. Conversion of methane to valuable materials such as methanol is a highly desired yet challenging process due to the high activation energy (439 kJ mol⁻¹)^[1] of C–H bonds in methane and weak acidity of methane. Weaker C–H bond energy of methanol causes over-oxidation of methanol to CO and CO₂ even at low conversions^[1,2]. Zeolites exchanged with copper and iron could activate the methane at low temperatures and allow selective methanol formation amounts reaching 86 μmol CH₃OH/g_{cat} using a 3-step cyclic process^[3]. For this purpose, different copper-exchanged zeolites have been tested and omega, mordenite, SSZ-13 and SSZ-39 showed the highest methanol formation rates (30 –86 μmol CH₃OH/g_{cat}) under similar conditions^[3,4]. The ultimate goal in methane conversion to methanol is to provide continuous methanol production via catalytic process performed at low temperatures. In continuous production of methanol from methane using H₂O and N₂O, Cu- exchanged SSZ-13 showed better methanol selectivity and methanol formation rates when compared to medium-pore zeolites such as ZSM-5^[5]. For the purpose of forming catalytically active sites that will give high yield and high selectivity of methanol at mild reaction conditions, we developed Cu-exchanged small-pore zeolites such as SSZ-13 and SSZ-39 with different Cu concentrations and with introduced mesoporosity. The preparation and characterization of these zeolites will be reported.

Keywords: Methane, methanol, SSZ-39, SSZ-13

References

- [1] M. V. Parfenov, E. V. Starokon, L. V. Pirutko, G.I. Panov, J. Catal. 318 (2014) 14–21.
- [2] R.D. Armstrong, V. Peneau, N. Ritterskamp, C.J. Kiely, S.H. Taylor, G.J. Hutchings, ChemPhysChem 19 (2018) 469–478.
- [3] M.B. Park, H. Ahn, A. Mansouri, M. Ranocchiari, (2017) 3705–3713.
- [4] M.J. Wulfers, S. Teketel, B. Ipek, R.F. Lobo, Chem. Commun. 51 (2015) 4447–4450.
- [5] B. Ipek, R.F. Lobo, Chem. Commun. 52 (2016) 13401–13404.

P-20**Metan'ın Metanole Dönüştürülmesi İçin Mezoporlu-Küçük Gözenekli Zeolitlerin Tasarımı**Özgün MEMİOĞLU, Bahar İPEK **Kimya Mühendisliği Bölümü, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, 06800, Ankara, TÜRKİYE
bipek@metu.edu.tr*

Doğal gazın ana bileşeni olan metan bol miktarda bulunan faydalı bir hammaddedir. Bu nedenle, metanın değerlendirilmesi önemli bir araştırma alanıdır. Metanın metanol gibi değerli materyallere dönüştürülmesi, oldukça arzu edilen fakat metanın C–H bağlarının yüksek aktivasyon enerjisi (439 kJ mol^{-1})^[1] ve zayıf asitliği nedeniyle zorlu olan bir süreçtir. Metanolün zayıf C–H bağ enerjisi, düşük dönüşümlerde bile metanolün CO ve CO₂'ye oksidasyonuna neden olur^[1,2]. Bakır ve demir ile iyon değişimi yapılan zeolitler düşük sıcaklıklarda metanı aktifleştirebilir ve 3-aşamalı çevrimsel bir işlem kullanarak $86 \mu\text{mol CH}_3\text{OH/g}_{\text{cat}}$ miktarına ulaşan seçici metanol oluşumunu sağlayabilir. Bu amaçla, farklı bakır değişimli zeolitler test edilmiş ve omega, mordenit, SSZ-13 ve SSZ-39, benzer koşullar altında en yüksek metanol oluşumu oranlarını ($30\text{-}86 \mu\text{mol CH}_3\text{OH} / \text{g}_{\text{cat}}$) göstermiştir^[3,4]. Metanın metanole dönüşümün ana amacı, düşük sıcaklıklarda, katalitik işlemle sürekli metanol üretimini sağlamaktır. H₂O ve N₂O kullanılarak metandan sürekli metanol üretiminde, bakır iyon değişimli SSZ-13, ZSM-5 gibi orta-gözenekli zeolitlere kıyasla daha yüksek metanol seçiciliği ve metanol oluşum hızları göstermiştir^[5]. Bu çalışmada, orta reaksiyon koşullarında yüksek verim ve yüksek metanol seçiciliği gösterebilecek katalitik aktif bölgeler oluşturmak amacıyla, farklı Cu konsantrasyonları bulunan Cu iyon değişimli SSZ-13, SSZ-39 gibi küçük gözenekli zeolitler mezogözeneklilik eklenerek geliştirilmiştir. Bu zeolitlerin hazırlanması ve karakterizasyonu bildirilecektir.

Anahtar Kelimeler: Metan, metanol, SSZ-39, SSZ-13**Referanslar**

- [1] M. V. Parfenov, E. V. Starokon, L. V. Pirutko, G.I. Panov, J. Catal. 318 (2014) 14–21.
- [2] R.D. Armstrong, V. Peneau, N. Ritterskamp, C.J. Kiely, S.H. Taylor, G.J. Hutchings, ChemPhysChem 19 (2018) 469–478.
- [3] M.B. Park, H. Ahn, A. Mansouri, M. Ranocchiari, (2017) 3705–3713.
- [4] M.J. Wulfers, S. Teketel, B. Ipek, R.F. Lobo, Chem. Commun. 51 (2015) 4447–4450.
- [5] B. Ipek, R.F. Lobo, Chem. Commun. 52 (2016) 13401–13404.

P-21**High and Stable Performance in CO_x-Free Hydrogen Production from Ammonia over Red Mud Modified by Simple Treatments**

Samira Fatma KURTOĞLU,^{a,b} Sezen SOYER-UZUN,^c Alper UZUN^{a,b,d,*}

^aDepartment of Chemical and Biological Engineering, Koç University, Rumelifeneri Yolu, Sariyer, 34450 Istanbul, Turkey;

^bKoç University TÜPRAŞ Energy Center (KUTEM), Koç University, Rumelifeneri Yolu, Sariyer, 34450 Istanbul, Turkey;

^cDepartment of Chemical Engineering, Bogazici University, Bebek, 34342 Istanbul, Turkey;

^dKoç University Surface Science and Technology Center (KUYTAM), Koç University, Rumelifeneri Yolu, Sariyer, 34450 Istanbul, Turkey
auzun@ku.edu.tr

Ammonia is one of the most promising candidates for hydrogen storage as it is carbon-free and is liquified under mild conditions^[1]. Among several proposed catalysts Ru-based ones provides the highest activity for ammonia decomposition to hydrogen and nitrogen. However, the high cost and limited availability of Ru triggered the research towards cheaper alternatives such as Ni- or Fe-based catalysts. In this regard, red mud (RM) which is a hazardous waste produced 150 million tons per year offers a great potential^[2]. Because RM contains up to 40 wt.% Fe₂O₃ and iron is also active for this reaction. Structural modifications of RM were performed as systematically as possible to reveal structural requirements for high catalytic activity. RM was modified by acid digestion in HCl at various temperatures (85 and 220 °C) followed by calcination in air at temperatures ranging between 500-1000 °C^[3]. The resulting samples were each reduced under H₂ at 700°C to obtain metallic iron (Fe) out of Fe₂O₃. These modified red mud (MRM) samples characterized in deep by XRD, XRF, SEM/EDX, XPS, TGA, TPR, and BET were then tested for ammonia decomposition reaction. Results show that Fe₃N_y particles are forming during the induction period under NH₃ flow^[4]. Furthermore, at differential conversions at 500 °C, a decrease in nanoparticle size of Fe₃N_y causes an increase in catalytic activity. One of the catalysts provided 98.8±0.5 % conversion at a space velocity of 120 000 cm³ NH₃ h⁻¹ gcat⁻¹ and at 700 °C which is the record high value among all iron-based catalysts. Here, we showed that it is possible to convert a hazardous waste produced vastly into a highly efficient, cost-effective and eco-friendly catalyst for hydrogen production by ammonia decomposition.

Keywords: Red Mud, Hydrogen storage, Ammonia decomposition

References

- [1] F. Schüth, R. Palkovits, R. Schlögl, D. S. Su, *Energy and Environmental Science*, 5 (2012) 6278-6289.
- [2] K. Kaya, S. F. Kurtoğlu, A. Uzun, S. Soyer-Uzun, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57 (2018) 7156-7168.
- [3] S. F. Kurtoğlu, S. Soyer-Uzun, A. Uzun, *Ceramics International*, 42 (2016) 17581-17593.
- [4] S. F. Kurtoğlu, A. Uzun, *Scientific Reports*, 6 (2016) 32279.

P-21**Amonyaktan Hidrojen Üretilmesinde Yüksek Performans Eldesi için
Kırmızı Çamurun Yapısının Basit Yöntemlerle Modifiye Edilmesi**

Samira Fatma KURTOĞLU^{a,b}, Sezen SOYER-UZUN^c, Alper UZUN^{a,b,d,*}

^a*Kimya ve Biyoloji Mühendisliği, Koç Üniversitesi, Rumelifeneri Yolu, Sarıyer, 34450 İstanbul, Türkiye;*

^b*Koç Üniversitesi TÜPRAŞ Enerji Merkezi (KUTEM), Koç Üniversitesi, Rumelifeneri Yolu, Sarıyer, 34450 İstanbul, Türkiye;*

^c*Kimya Mühendisliği, Boğaziçi Üniversitesi, Bebek, 34342 İstanbul, Türkiye;*

^d*Koç Üniversitesi Yüzey Teknolojileri Araştırma Merkezi (KUYTAM), Koç Üniversitesi, Rumelifeneri Yolu, Sarıyer, 34450 İstanbul, Türkiye
auzun@ku.edu.tr*

Amonyak, karbon içermemesi ve kolayca sıvı halde depolanabilmesi gibi sebeplerden en umut vaat eden hidrojen depolama teknolojisi olarak kabul edilmektedir^[1]. Araştırılan çeşitli katalizörler arasında görülmüştür ki, rutenyum bazlı katalizörler amonyağın hidrojene ve azota ayrışmasında en yüksek performansı vermektedir. Ancak, rutenyumun kısıtlı ulaşılabilirliği ve yüksek maliyeti sebebiyle araştırmalar nikel veya demir bazlı katalizörler gibi maliyeti daha düşük alternatiflere odaklanmıştır. Bu bağlamda, yılda 150 milyon tondan fazla üretilen ve tehlikeli bir atık kabul edilen kırmızı çamur (KÇ) yüksek bir potansiyele sahiptir^[2]. Çünkü, KÇ'nin kütlece %40'ı Fe₂O₃'ten oluşmaktadır ve demir bazlı katalizörler bu reaksiyon için aktiflik göstermektedir. Kompleks bir yapıya sahip KÇ mümkün olduğunca sistematik bir şekilde modifiye edilmiş ve yüksek performans için gereken yapısal faktörler belirlenmiştir. KÇ iki farklı sıcaklıkta asitte parçalanmış (85 and 220 °C) ve sıcaklığı 500-1000 °C arasında değişen değerlerde hava altında kalsine edilmiştir^[3]. Modifikasyon sonucu elde edilen her bir numune 700 °C'de H₂ akışına maruz bırakılmış ve katalizörlerde Fe₂O₃'ten metalik demir (Fe) elde edilmesi sağlanmıştır. Bu modifiye edilmiş KÇ katalizörleri detaylıca XRD, XRF, SEM/EDX, XPS, TGA, TPR ve BET analiz yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Sonuçlar göstermiştir ki NH₃ akışı altında numunelerde Fe₃N_y parçacıkları oluşmaktadır^[4]. Buna ek, düşük % NH₃ dönüşüm miktarlarında ve 500 °C'de numunelerde Fe₃N_y nanoparçacık boyutunun küçülmesiyle birlikte katalitik performans artmaktadır. Katalizörler arasından en umut vaat edeni 120 000 cm³ NH₃ h⁻¹ g_{kat}⁻¹ akışta ve 700 °C'de % 98.8±0.5 dönüşüm oranı vermektedir. Bu değer amonyaktan hidrojen eldesinde literatürdeki tüm demir bazlı katalizörler arasında rekor değerdir. Bu çalışma, tehlikeli ve miktarca çok fazla açığa çıkan bir endüstriyel atık olan KÇ'nin amonyaktan hidrojen üretilmesi için önemli ölçüde verimli, ekonomik ve çevre dostu bir katalizöre dönüştürülebileceğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Kırmızı Çamur, Hidrojen depolama, Amonyak ayrışması

Kaynaklar

[1] F. Schüth, R. Palkovits, R. Schlögl, D. S. Su, Energy and Environmental Science, 5 (2012) 6278-6289.

[2] K. Kaya, S. F. Kurtoglu, A. Uzun, S. Soyer-Uzun, Industrial & Engineering Chemistry Research, 57 (2018) 7156-7168.

[3] S. F. Kurtoglu, S. Soyer-Uzun, A. Uzun, Ceramics International, 42 (2016) 17581-17593.

[4] S. F. Kurtoglu, A. Uzun, Scientific Reports, 6 (2016) 32279.

P-22**Record High Partial Hydrogenation Selectivity on A Commercial Supported Nickel Catalyst Coated with Tributyl(Methyl)Phosphonium Methyl Sulfate**

Ahsan JALAL,^{a,b} Alper UZUN^{a,b,c*}

^a*Department of Chemical and Biological Engineering, Koç University, Rumelifeneri Yolu, Sariyer, 34450 Istanbul, Turkey;*

^b*Koç University TÜPRAŞ Energy Center (KUTEM), Koç University, Rumelifeneri Yolu, Sariyer, 34450 Istanbul, Turkey;*

^c*Koç University Surface Science and Technology Center (KUYTAM), Koç University, Rumelifeneri Yolu, Sariyer, 34450 Istanbul, Turkey*
auzun@ku.edu.tr

Ionic liquids (IL) are promising approach to tune selectivity of catalytic reaction over supported catalyst. IL layer not only control effective concentration of reactants, intermediate and product, also control electronic environment of active sites. Here, we report our results on a commercial supported nickel catalyst (65 wt% Ni/SiO₂-Al₂O₃, abbreviated as Ni65) coated with tributyl(methyl)phosphonium methyl sulfate, [P₄₄₄₁][MeSO₄] and utilized for the partial hydrogenation of 1,3-butadiene, an important industrial process.

Ni65 was first reduced at 650 °C in flowing H₂ and passivated at room temperature in diluted O₂ before coating with the [P₄₄₄₁][MeSO₄]. Reactivation temperature for the uncoated and IL-coated sample was determined as 150 °C. First, we optimized reaction condition for uncoated catalyst to give best selectivity towards total butenes. We found that Ni65 can give approximately 95% total butenes selectivity at 1,3-butadiene and H₂ partial pressure of 120 mm Hg and 240 mm Hg, respectively, with balancing He at 145 °C. Upon coating Ni65 with IL, we found that Ni65 becomes almost complete selectivity for whole conversion range. X-ray photoelectron spectroscopy data shows electrons are donated from IL to Ni decreasing adsorption energies of intermediates. Also, COSMO-RS calculations shows that solubility of 1,3-butadiene in [P₄₄₄₁][MeSO₄] is approximately 1.5-times higher than those of butene intermediates/products. Such difference might provide an increase in selectivity towards partial hydrogenation. However, we infer that the ligand effect of the IL is the major effect controlling the partial hydrogenation performance. The filter effect, on the other hand, helps to maintain such high partial hydrogenation selectivity at all conversion levels^[1].

Keywords: Ionic liquid, Solid catalyst with ionic liquid layer (SCILL), 1,3-butadiene

References

[1] A. Jalal, A. Uzun, Applied Catalysis A: General 562 (2018) 321-326.

P-22**Tribütil(metil)fosfonyum Metil Sülfat Kaplanmış Ticari Destekli Nikel Katalizörü üzerinde Kısmi Hidrojenlenmede Rekor Seçicilik****Ahsan JALAL,^{a,b} Alper UZUN^{a,b,c*}**^a*Kimya ve Biyoloji Mühendisliği, Koç Üniversitesi, Rumelifeneri Yolu, Sarıyer, 34450 İstanbul, Türkiye;*^b*Koç Üniversitesi TÜPRAŞ Enerji Merkezi (KUTEM), Koç Üniversitesi, Rumelifeneri Yolu, Sarıyer, 34450 İstanbul, Türkiye;*^c*Koç Üniversitesi Yüzey Teknolojileri Araştırma Merkezi (KUYTAM), Koç Üniversitesi, Rumelifeneri Yolu, Sarıyer, 34450 İstanbul, Türkiye
auzun@ku.edu.tr*

İyonik sıvılar (İS), katalitik reaksiyonlarda seçiciliğin kontrol edilmesi açısından umut vaat etmektedirler. İS reaktantların, ara ürünlerin ve ürünlerin konsantrasyonlarını kontrol etmekle kalmazlar, ayrıca aktif bölgelerin elektronik yapılarını değiştirebilmektedirler. Bu çalışmada ticari bir destekli nikel katalizör (kütlece % 65 Ni/SiO₂-Al₂O₃, Ni65 olarak kısaltılacaktır) tribütil(metil)fosfonyum metil sülfat, [P₄₄₄₁][MeSO₄] ile kaplanmıştır ve endüstriyel açıdan önem taşıyan 1,3-bütadienin kısmi hidrojenlenmesi için denenmiştir.

Ni65 [P₄₄₄₁][MeSO₄] ile kaplanmadan önce 650 °C'de H₂ akışı altında indirgenmiş ve akabinde oda sıcaklığında düşük konsantrasyonlu O₂ altında pasifleştirme gerçekleştirilmiştir. Hem İS kaplanmış hem kaplanmamış katalizör için reaktivasyon sıcaklığı 150 °C olarak belirlenmiştir. Reaksiyon koşulları İS kaplanmamış katalizörün bütenlere en yüksek seçiciliği sağlayacağı şekilde optimize edilmiştir. Sonuçlar göstermektedir ki, 145 °C'de 1,3-bütadien ve H₂'nin kısmi basınçları sırasıyla 120 mmHg ve 240 mmHg iken (He ile dengelenmektedir) Ni65 bütenlere % 95 seçicilik göstermektedir. Ni65 [P₄₄₄₁][MeSO₄] ile kaplandıktan sonra bu katalizörün aynı reaksiyon koşullarında her yüzde dönüşüm değerinde, neredeyse tam seçicilik gösterdiği belirlenmiştir. X-ışını fotoelektron spektroskopisi sonuçları göstermektedir ki İS'den nikel elektron transferi olmaktadır ve bu ara ürünlerin adsorpsiyon enerjilerini düşürmektedir. 1,3-bütadienin [P₄₄₄₁][MeSO₄] içinde çözünürlüğünün büten ara ürün ve ürünlerinden 1,5 kat daha fazla olduğu da COSMO-RS hesaplamalarıyla bulunmuştur. Böyle bir fark kısmi hidrojenlenmede seçiciliğin artmasında etkili olabilir. Fakat, İS'nin ligand-etkisinin kısmi hidrojenlenmede performansı kontrol eden ana etken olduğu sonucuna varmaktayız. Öte yandan, İS'nin filtreleme etkisi bu kadar yüksek bir seçiciliğin her bir dönüşüm değerinde ulaşılmasına yardımcı olmaktadır^[1].

Anahtar Kelimeler: İyonik sıvılar, İyonik sıvı kaplanmış katı katalizörler, 1,3-bütadien**Kaynaklar**

[1] A. Jalal, A. Uzun, Applied Catalysis A: General 562 (2018) 321-326.

P-23**Sepiolite-supported Nickel Catalysts for CO_x-Free Hydrogen Production by Ammonia Decomposition**

Samira Fatma KURTOĞLU^{a,b,†}, S. SARP^{a,b,†}, Sezen SOYER-UZUN^c, Alper UZUN^{a,b,d,*}

^a*Department of Chemical and Biological Engineering, Koç University, Rumelifeneri Yolu, Sariyer, 34450 Istanbul, Turkey;*

^b*Koç University TÜPRAŞ Energy Center (KUTEM), Koç University, Rumelifeneri Yolu, Sariyer, 34450 Istanbul, Turkey;*

^c*Department of Chemical Engineering, Bogazici University, Bebek, 34342 Istanbul, Turkey;*

^d*Koç University Surface Science and Technology Center (KUYTAM), Koç University, Rumelifeneri Yolu, Sariyer, 34450 Istanbul, Turkey*

†These authors contributed equally.

auzun@ku.edu.tr

Hydrogen is considered as one of the most promising energy carriers; however, it faces significant storage limitations. In this regard, storing hydrogen in carbon-free ammonia is a promising approach^[1]. Ru-based catalysts which are the most active ones for ammonia decomposition reaction suffer from high cost and complicated production techniques. Right after Ru-based catalysts, Ni-based ones are considered as the second best performing catalysts which offer economic advantages. Sepiolite, which is a hydrous magnesium aluminum silicate clay mineral was used as a support for nickel. Sepiolite offers several advantages such as its relatively high surface area (298.3 m²/g) and basic character. Sepiolite was calcined at temperatures between 500-1000°C to obtain a set of supports with different characteristics. Using simple incipient wetness impregnation, 5 wt.% Ni loaded catalysts were prepared. The catalysts were reduced under hydrogen flow at 650 °C and then tested for ammonia decomposition. The 5 wt.% Ni catalyst supported on sepiolite calcined at 700 °C (Ni/Sp-C700) provided 99.2 % conversion at 650 °C and at a space velocity of 8300 cm³ NH₃ h⁻¹ g_{cat}⁻¹ which was superior to the other catalysts in our pool^[2]. This performance which is comparable to many catalysts in the literature containing even higher loadings than 30 wt.% Ni remains stable for 100h^[2]. XRD analysis of the used catalysts indicate that the smallest Ni crystallites (2.3 nm) are forming on this best performing sample. Furthermore, CO₂-TPD measurements showed that the support Sp-C700 has comparable basic properties to two commonly used metal oxides supports with electron donor property, La₂O₃ and MgO. Sepiolite offers great potential for its utilization as a cost-effective support for Ni-based catalysts providing basic property and high dispersion of the metal.

Keywords: Sepiolite, Hydrogen storage, Ammonia decomposition

References

- [1] F. Schüth, R. Palkovits, R. Schlögl, D. S. Su, *Energy and Environmental Science*, 5 (2012) 6278-6289.
 [2] S. F. Kurtoğlu, S. Sarp, C. Yılmaz Akkaya, B. Yağcı, A. Motallebzadeh, S. Soyer-Uzun, A. Uzun, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43 (2018) 9954-9968.

P-23**Sepiyolit (Lületaşı) Destekli Nikel Katalizörler Üzerinde Amonyaktan Hidrojen Üretimi**

Samira Fatma KURTOĞLU^{a,b,†}, S. SARP^{a,b,†}, Sezen SOYER-UZUN^c, Alper UZUN^{a,b,d,*}

^a*Kimya ve Biyoloji Mühendisliği, Koç Üniversitesi, Rumelifeneri Yolu, Sarıyer, 34450 İstanbul, Türkiye;*

^b*Koç Üniversitesi TÜPRAŞ Enerji Merkezi (KUTEM), Koç Üniversitesi, Rumelifeneri Yolu, Sarıyer, 34450 İstanbul, Türkiye;*

^c*Kimya Mühendisliği, Boğaziçi Üniversitesi, Bebek, 34342 İstanbul, Türkiye;*

^d*Koç Üniversitesi Yüzey Teknolojileri Araştırma Merkezi (KUYTAM), Koç Üniversitesi, Rumelifeneri Yolu, Sarıyer, 34450 İstanbul, Türkiye*

[†]*Eşit derecede katkıda bulunmuşlardır.*

auzun@ku.edu.tr

Hidrojen enerjisi günümüzün en geleceği parlak alternatif enerji sağlayıcılarından sayılmaktadır; fakat, depolanmasıyla ilgili sorunlar vardır. Bu bağlamda, hidrojeni karbon içermeyen amonyak içerisinde depolamak umut vaat eden bir yaklaşımdır^[1]. Rutenyum-bazlı katalizörler amonyağın ayrışması reaksiyonunda en yüksek performans veren katalizörler olsalar da, yüksek maliyetlidirler ve hazırlanma yöntemleri zahmetlidir. Hemen rutenyumdan sonra, nikel bazlı katalizörler bu reaksiyon için en iyi çalışan katalizörler olarak bilinmektedirler ve ekonomik açıdan daha çekicidirler. Magnezyum hidrosilikat bir kil minerali olan sepiyolit (lületaşı) bu çalışmada nikel için bir destek malzemesi olarak kullanılmıştır. Sepiyolitın yüzey alanının yüksek olması (298.3 m²/g) ve bazik özellik göstermesi gibi avantajları vardır. Sepiyolit 500-1000 °C arasında değişen sıcaklıklarda kalsine edilmiştir ve böylelikle farklı yapısal özellikte destek malzemeleri elde edilmiştir. Basit emdirme yöntemi ile % 5 Ni yüklü katalizörler hazırlanmıştır. Ardından bu katalizörler H₂ akışı altında 650 °C’de indirgenmiştir ve akabinde amonyaktan hidrojen eldesi için performans testleri yapılmıştır. 700 °C’de kalsine edilen sepiyolitın deste olarak kullanıldığı kütlece %5 Ni yüklü katalizör (Ni/Sp-C700) 650°C’de ve 8300 cm³ NH₃ h⁻¹ g_{kat}⁻¹ akış hızında % 99.2 amonyak dönüşümü vermektedir ve bu değer hazırlanan katalizörler arasında en yüksek değerdir^[2]. Bu performans literatürdeki kütlece %30 ve daha fazla Ni yüklü katalizörler arasında bile dikkat çekici bir performans vermektedir. En iyi performans veren bu katalizör üzerinde en küçük Ni nanoparçacıklarının olduğu (2.3nm) XRD analizi ile görülmektedir. Sıcaklık programlı CO₂ desorpsiyonu deneyleri göstermiştir ki, Sp-C700 destek malzemesi, bazik özellikleri ve dolayısıyla aktif metale elektron transfer etmeleri sebebiyle sıkça kullanılan MgO ve La₂O₃ destekleriyle benzer bazik özellik göstermektedir. Bu çalışmada, sepiyolitın bazik özellik göstermesi ve nikel metalinin iyi dağılımını sağlaması sebepleriyle umut vaat eden ekonomik bir destek malzemesi olduğu gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sepiyolit, Hidrojen depolanması, Amonyak ayrışması

Kaynaklar

[1] F. Schüth, R. Palkovits, R. Schlögl, D. S. Su, Energy and Environmental Science, 5 (2012) 6278-6289.

[2] S. F. Kurtoglu, S. Sarp, C. Yılmaz Akkaya, B. Yağcı, A. Motallebzadeh, S. Soyer-Uzun, A. Uzun, International Journal of Hydrogen Energy, 43 (2018) 9954-9968.

P-24**Highly Dispersed Nickel Nanoparticles on Graphene Aerogels as Catalysts for Hydrogen Production from Ammonia**

Tolga KOÇER,^{a,b}, F.Eylül Saraç ÖZTUNA^c, Samira KURTOĞLU^{a,b}, Uğur ÜNAL^{c,d,e,*}, Alper UZUN,^{a,b,e,*}

^a Dept. of Chemical & Biological Eng., Koç University, Sariyer, 34450, Istanbul

^b Koç University TÜPRAŞ Energy Center (KUTEM), Koç University, Sariyer, 34450, Istanbul

^c Department of Material Science and Engineering, Koç University, Sariyer, 34450, Istanbul

^d Department of Chemistry, Koç University, 34450 Sariyer, Istanbul

^e Koç University Surface Science and Technology Center, Koç University, 34450 Sariyer, Istanbul

ugunal@ku.edu.tr, auzun@ku.edu.tr

Hydrogen is one of the promising energy sources due to its high energy density and environmental friendliness. However, storage and transportation require high pressures. To overcome this problem, storing hydrogen in ammonia can be a good solution since ammonia has low liquification pressure, high hydrogen weight content and CO_x-free emission. The catalysts of choice for decomposition reaction of ammonia are Ru-, Ni-, Co-, and Fe-based ones. Ni-based catalysts are widely-used among the aforementioned ones due to its more abundant nature than Ru-based ones along with lower cost^[1]. As support materials, graphene aerogels (GAs) are promising with their excellent high surface area and electrical conductivity, enhancing dispersion of the metal and promoting electron transfer^[2]. In this study, GA supported Ni nanoparticles were used as ammonia decomposition catalysts. Following one-step hydrothermal self-assembly of GA, Ni precursor was simply adsorbed onto GA by immersion into Ni²⁺ salt solution. After supercritical CO₂ drying, Ni precursor was converted into metallic nanoparticles by thermal reduction at 700 °C under flowing H₂/Ar (named thereafter Ni/GA). Based on the thermogravimetric analysis, the nickel loading of Ni/GA was determined as 37.7 wt%. STEM images revealed highly dispersed Ni nanoparticles with approximate diameters around 10 nm. This catalyst provides 56.2 % conversion at 600 °C and at a space velocity of 30,000 mL NH₃ h⁻¹ g_{cat}⁻¹. However, it deactivated above 600 °C. To overcome the deactivation issue, K-added Ni/GA catalysts (Ni/GA-K) were produced since K can hinder sintering of Ni nanoparticles^[3]. In fact, 4 wt% K-added Ni/GA-K exhibited stable 79.3 % conversion at 700 °C and space velocity of 30,000 mL NH₃ h⁻¹ g_{cat}⁻¹.

Keywords: ammonia decomposition, graphene aerogel, nickel nanoparticles

References

- [1] Schüth, F., et al (2012). Energy & Environmental Science, 5(4), 6278-6289.
 [2] Oztuna, F. E., et al (2017). Electrochimica Acta, 250, 174-184.
 [3] Yin, S. F., et al (2004). Applied Catalysis A: General, 277(1-2), 1-9.

P-24**Grafen Aerojellerde Yüksek Derece Dağınık Nikel Nanoparçacıklarının
Amonyaktan Hidrojen Üretiminde Katalizör Olarak Kullanılması**

Tolga KOÇER,^{a,b}, F.Eylül Saraç ÖZTUNA^c, Samira KURTOĞLU^{a,b}, Uğur ÜNAL^{c,d,e,*}, Alper UZUN,^{a,b,e,*}

^a Kimya-Biyoloji Mühendisliği Bölümü, Koç Üniversitesi, Sarıyer, 34450, İstanbul

^b Koç Üniversitesi TÜPRAŞ Enerji Merkezi (KUTEM), Koç University, Sarıyer, 34450, İstanbul

^c Department of Material Science and Engineering, Koç University, Sarıyer, 34450, İstanbul

^d Kimya Bölümü, Koç Üniversitesi, 34450 Sarıyer, İstanbul

^e Koç Üniversitesi Yüzey Bilimleri ve Teknolojileri Merkezi, Koç Üniversitesi, 34450 Sarıyer, İstanbul

ugunal@ku.edu.tr, auzun@ku.edu.tr

Hidrojen yüksek enerji yoğunluğu ve çevre dostu özelliklerinden dolayı gelecek vaadeden enerji kaynaklarından bir tanesidir. Ancak, depolanması ve taşınması yüksek basınçlar gerektirir. Bu sorunu aşmak için hidrojeni düşük sıvılaştırma basıncına, yüksek hidrojen içeriğine sahip ve CO_x salınımı olmayan amonyak içerisinde depolamak iyi bir çözüm olabilir. Amonyakın analiz reaksiyonu için kullanılabilecek katalizörler Ru-, Ni-, Co- ve Fe- temelli olanlardır. Ni- temelli olan katalizörler, en iyi performans veren Ru- temellilere göre doğada daha fazla bulunması ve daha ucuz olmasından dolayı yaygın olarak kullanılmalıdır^[1]. Katalizöre destek malzemesi olarak grafen aerojeller (GA), yüksek yüzey alanı ve elektriksel iletkenlik, metalin dağılımını artırıcı ve elektron transferini artırıcı özellikleriyle gelecek vaatmektedir^[2]. Bu çalışmada, GA destekli Ni nanoparçacıkları amonyak analiz reaksiyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. GA'nın tek adımlı hidrotermal öztoplanma işleminden sonra Ni parçacıkları basitçe GA'nın, Ni²⁺ içeren çözeltiye daldırılarak yüzeyine tutturulmuştur. Süperkritik CO₂ kurutmasından sonra, Ni parçacıkları 700°C'de H₂/Ar akışı altında ısıl indirgenmesiyle metalik Ni nanoparçacıklarına (Ni/GA) dönüştürülmüştür. Isıl ağırlık ölçüm analizlerine göre, Ni/GA'nın nikel yüklemesi kütlece %37.7'dir. STEM çekimleri yüksek derecede dağınık Ni nanoparçacıklarının çapını yaklaşık olarak 10 nm olarak vermiştir. Bu hazırlanan katalizör 600 °C'de, 30,000 mL NH₃ sa⁻¹ g_{kat}⁻¹ akış altında %56.2 amonyak dönüşümü vermiştir. Ancak 600 °C'den yüksek sıcaklıklarda deaktive olmuştur. Bu durumu aşmak için, K eklenmiş Ni/GA katalizörleri (Ni/GA-K) üretilmiştir çünkü K Ni nanoparçacıklarının toplanmasını engellemektedir^[3]. Aslında kütlece %4 K eklenmiş katalizör 700 °C'de, 30,000 NH₃ sa⁻¹ g_{kat}⁻¹ akış altında stabil %79.3 dönüşüm göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: amonyak ayrıştırma, grafen aerojel, nikel nanoparçacıkları

Kaynaklar

[1] Schüth, F., et al (2012). Energy & Environmental Science, 5(4), 6278-6289.

[2] Oztuna, F. E., et al (2017). Electrochimica Acta, 250, 174-184.

[3] Yin, S. F., et al (2004). Applied Catalysis A: General, 277(1-2), 1-9.

P-25

CO_x-Free Hydrogen Production from Ammonia Decomposition over MOF-derived Highly Dispersed Fe-based Catalysts

Özge AKARÇAY^{a,b}, Samira Fatma KURTOĞLU^{a,c}, Alper UZUN^{a,c,d} *

^aDepartment of Chemical and Biological Engineering, Koç University, Rumelifeneri Yolu, Sariyer, 34450 Istanbul, Turkey;

^bTurkish Petroleum Refineries Co. (TUPRAS) R&D Center, Korfez, Kocaeli, 41790 (Turkey)

^cKoç University TÜPRAŞ Energy Center (KUTEM), Koç University, Rumelifeneri Yolu, Sariyer, 34450 Istanbul, Turkey;

^dKoç University Surface Science and Technology Center (KUYTAM), Koç University, Rumelifeneri Yolu, Sariyer, 34450 Istanbul, Turkey
auzun@ku.edu.tr

H₂ is a clean energy source; however, it encounters storage and transportation limitations. Ammonia (NH₃) has high volumetric and gravimetric H₂ density and is one of the most promising H₂ vectors^[1]. Ru-based catalysts are the best performing ones in NH₃ decomposition, but they suffer from high cost. Fe-based catalysts are considered as economic alternatives for ammonia decomposition. Recently, metal organic frameworks have been used as precursors for preparing stable and diverse materials such as porous carbon, metal oxides and carbon embedded metal nanoparticles offering great potential in the area of catalysis^[2]. Here, we utilized Fe-BTC (iron 1,3,5-benzenetricarboxylic acid) derived highly dispersed and loaded, carbon supported Fe-based catalysts for ammonia decomposition. Six different catalysts were synthesized by pyrolysis of Fe-BTC at 400, 450, 500, 600, 650 and 900°C under N₂ environment for 8 h. Characterization by XRD, SEM and Raman spectroscopy shows that as pyrolysis temperature decreases, nanoparticle size decreases and the graphitic degree of the support increases. Resultant catalysts were activated at 500°C under NH₃ flow for 15h and then tested for ammonia decomposition at temperatures up to 500°C. Results show that small metal particle size and higher graphitic degree of carbon support have a positive effect on catalytic performance. For the sample pyrolyzed at 400 °C (Fe-BTC@400), 85.5±0.5% conversion was achieved at a space velocity of 4000 cm³ NH₃ h⁻¹ g_{cat}⁻¹ and at 500°C. In brief, Fe-based catalysts consisting of small iron nanoparticle sizes (<6nm) at very high loadings (up to 50 wt.%) were prepared with negligible sintering after harsh reaction conditions. Furthermore, it was shown that one of these carbon embedded Fe catalyst provides high conversion at quite low temperatures compared to many other Fe-based catalysts in the literature which provide high performance for ammonia decomposition at 700°C or higher.

Keywords: Fe-BTC, MOF-derived catalysts, Ammonia decomposition

References

- [1] S. Mukherjee, S. V. Devaguptapu, A. Sviripina, C.R.F. Lun, G. Wu, Applied Catalysis B: Environmental, 226 (2018) 162-181.
[2] L. Oar-Arteta, T. Wezendonk, X. Sun, F. Kapteijn, J. Gascon, Materials Chemistry Frontiers, 1 (2017) 1709-45.

P-25**Yüksek Dağılımlı Fe-bazlı Metal Organik Kafesten Türetilmiş Katalizörler Üzerinde Amonyaktan Hidrojen Üretimi**Özge AKARÇAY^{a,b}, Samira Fatma KURTOĞLU^{a,c}, Alper UZUN^{a,c,d} *^a*Kimya ve Biyoloji Mühendisliği, Koç Üniversitesi, Rumelifeneri Yolu, Sarıyer, 34450 İstanbul, Türkiye;*^b*Türkiye Petrol Rafinerileri Aş. (TÜPRAŞ) AR-GE Merkezi, Körfez, 41790 Kocaeli, Türkiye;*^c*Koç Üniversitesi TÜPRAŞ Enerji Merkezi (KUTEM), Koç Üniversitesi, Rumelifeneri Yolu, Sarıyer, 34450 İstanbul, Türkiye;*^d*Koç Üniversitesi Yüzey Teknolojileri Araştırma Merkezi (KUYTAM), Koç Üniversitesi, Rumelifeneri Yolu, Sarıyer, 34450 İstanbul, Türkiye;*
auzun@ku.edu.tr

H₂ temiz bir enerji kaynağıdır, ancak, H₂'nin depolanması ve taşınmasıyla ilgili sorunlar vardır. Amonyak, yüksek hacimsel ve ağırlıksal H₂ yoğunluğu ile gelecek vaat eden H₂ vektörlerinden biridir^[1]. Ru-bazlı katalizörler NH₃ bozunum reaksiyonunda en iyi çalışan katalizördür. Ancak, Ru-bazlı katalizörlerin yüksek maliyet ve düşük miktarından dolayı kullanımı uygulanabilir değildir. Fe-bazlı katalizörler ise ekonomik açıdan avantajlı alternatif katalizörler olarak değerlendirilir. Yakın zamanda, metal organik kafesler çok daha yüksek kararlılıkta ve çeşitlilikle materyaller olan gözenekli karbon, metal oksitler ve karbon içine gömülü metal nanoparçacıkları sentezlemek için öncül malzemeler olarak kullanılmaya başlanmıştır^[2]. Bu çalışmada, Fe-BTC (demir 1,3,5-benzotrikarboksilik asit) metal organik kafesinden türetilmiş, yüksek dağılım ve yükleme miktarına sahip karbon destekli Fe-bazlı katalizörler amonyak bozunumunda kullanılmıştır. 6 farklı katalizör, azot gazı altında 400, 450, 500, 600 ve 900°C sıcaklıklarında, 8 saat boyunca ısı bozunum yolu ile sentezlenmiştir. XRD, SEM ve Raman spektroskopisi sonuçları göstermektedir ki ısı bozunum sıcaklığı düştükçe nanoparçacık boyutu düşmüştür ve karbon destek malzemesinin grafit özelliğinin oranı artmıştır. Elde edilen katalizörler, 500°C'de 15 saat aktive edilmiş ve 500°C'ye kadar değişen farklı sıcaklıklarda saf amonyak altında amonyak bozunum reaksiyonu için test edilmiştir. Sonuçlar küçük metal nanoparçacık boyutunun ve destek malzemesinin grafitik özelliğinin artmasının katalitik performansı pozitif yönde etkilediğini göstermiştir. 400°C'de ısı bozunuma uğramış Fe-BTC@400 katalizörü için 4000 cm³ NH₃ h⁻¹ g_{kat}⁻¹ akışta, 500°C'de, 85.5±0.5 % dönüşüm değeri elde edilmiştir. Özetle, bu çalışmada yüksek demir yüklemesine (kütlece %50'ye kadar) ve küçük metal parçacık boyutuna sahip (<6nm) demir bazlı katalizörlerin sentezlendiği ve reaksiyon koşullarında parçacık topaklaşması olmadığı gösterilmiştir. Ayrıca, bu karbon içine gömülü demir katalizörlerin, literatürdeki bulunan ve 700°C ve üzerinde iyi performans veren çoğu demir-bazlı katalizörün aksine oldukça düşük sıcaklıklarda yüksek aktiflik verdiği gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fe-BTC, MOF-türevi malzemeler, amonyak ayrıştırması**Kaynaklar**

[1] S. Mukherjee, S. V. Devaguptapu, A. Sviripina, C.R.F. Lun, G. Wu, Applied Catalysis B: Environmental, 226 (2018) 162-181.

[2] L. Oar-Arteta, T. Wezendonk, X. Sun, F. Kapteijn, J. Gascon, Materials Chemistry Frontiers, 1 (2017) 1709-45.

ORAL PRESENTATIONS

O-1

Photocatalytical Performance of Pristine and Boron Doped TiO₂**Nanotube Arrays Under Sun and UV-Visible Light**Kübra BİLGİN¹, Mustafa EROL²

1. *Uludağ University, Department of Physicochemistry, Görükle, 16059, Bursa, Turkey*
2. *Dokuz Eylül University, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Buca, 35390, İzmir, Turkey*

Titanium dioxide nanotube arrays (TNTAs) were fabricated on commercially pure titanium substrates by the anodic oxidation method under potentiostatic regime. Anodic oxidation was performed in aqueous solutions containing hydrofluoric acid (HF), oxalic acid (C₂H₂O₄.2H₂O) and sodium fluoroborate (NaBF₄) at room temperature. The in-situ incorporation of boron in to TiO₂ structure was carried out in anodization process. The anodized samples were annealed at 480°C for 2 h in air in order to obtain anatase transformation and increased crystallinity. As-prepared TNTAs were characterized by scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy, X-ray diffraction, atomic force microscopy and diffuse reflection spectroscopy. The photocatalytic activity of pristine and B doped TNTAs on the degradation of methylene blue (MB) under UV-Visible light and sun light irradiation for 120 minutes was compared.

Keywords: Titanium dioxide, Anodic oxidation, boron, photo catalysis.

O-1

Saf ve Bor Doplu TiO₂ Nanotüp Yapıların Güneş ve UV-Görünür Işık Altındaki Fotokatalitik Performansları

Kübra BİLGİN¹, Mustafa EROL²

1. *Uludağ Üniversitesi, Fizikokimya Bölümü, Görükle, 16059, Bursa, Türkiye*
2. *Dokuz Eylül Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Buca, 35390, İzmir, Turkey*

Titanyum dioksit nanotüp yapılar (TNTYlar), anodik oksidasyon yöntemi ile ticari saf titanyum altlıklar üzerine potansiyostatik rejim altında üretilmiştir. Anodik oksidasyon; hidroflorik asit (HF), okzalik asit (C₂H₂O₄.2H₂O) ve sodyum floroborat (NaBF₄) içeren sulu çözeltiler kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Yapıya bor katkısı anotlama işlemi sırasında eş zamanlı sağlanmıştır. Anataz dönüşümü ve kristalinitenin artırılması amacıyla, anotlanan numuneler 480°C'de 2 saat hava ortamında ısıl işleme tabi tutulmuştur. Üretilen TNTYlar, taramalı elektron mikroskobu, enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi, X-ışınları difraktometresi, atomik kuvvet mikroskobu, difüz yansıma spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Saf ve B doplu TNTYların 120 dakikalık süre için güneş ışığı ve Uv-Görünür ışık altındaki aktiviteleri karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Titanyum dioksit, anodik oksidasyon, bor, fotokataliz.

O-2**Ab-initio Applications Thermodynamics in Surface Science and Heterogeneous Catalysis**M. Oluş ÖZBEK^a

^a *Chemical Engineering Department, Yeditepe University, İstanbul, TURKEY, olus.ozbek@yeditepe.edu.tr*

Density Functional Theory (DFT) has been used in chemistry for the last three decades and has proven itself to be reliable and strong tool. Furthermore, introduction of the periodic techniques enabled scientists to better represent and understand the infinitely large surfaces, an area which the cluster models lacked.

When applied for a system, DFT solves for the electronic structure at zero temperature and zero pressure conditions. The basic results such as electronic energy, electronic structure and geometry are sufficient for most of the cases. Even under these conditions DFT stands as an irreplaceable tool to study the unobservable phenomena such as transition states and metastable structures. However, at an initial glance relating these basic DFT results to real life applications may appear confusing or unrealistic. At this point it is crucial to understand that these basic results contain the relevant information needed to describe the effect of temperature on the atomic level.

Through the combination of the DFT results and thermodynamic relations it is possible to reach finite temperature and pressure conditions. Furthermore, this methodology enables the study of the larger systems by dividing them into smaller sub-systems, whose interactions are governed by thermodynamic laws. This kind of application is especially useful for the study of surface reactions, where a solid surface (solid phase) is interacting with a gas phase. This makes DFT yet another efficient tool to study and understand the catalytic systems by filling the physically unobservable gaps.

Keywords: DFT, catalyst, surface, thermodynamics.

O-2**Yüzey Bilimi ve Heterojen Katalizde Ab-initio Termodinamik Uygulamaları**M. Oluş ÖZBEK^a

^a *Kimya Mühendisliği Bölümü, Yeditepe Üniversitesi, İstanbul, TÜRKİYE, olus.ozbek@yeditepe.edu.tr*

Kimya alanında son 30 yıldır kullanılmakta olan Density Functional Theory (yoğunluk fonksiyonel teorisi, DFT) kendisini güvenilir ve güçlü bir araç olarak ispat etmiştir. Periyodik tekniklerin uygulanmaya başlaması ile de, küme modellerinde eksik olan, sonsuz büyüklükteki yüzeylerin modellenmesi ve çalışılması mümkün olmuştur.

DFT uygulandığı sistemde sıfır sıcaklık ve basınç koşullarında elektronik yapıyı çözümler. Çözümde çıkan temel sonuçlar olan elektronik enerji, elektronik yapı ve geometri pek çok durumda yeterli olmaktadır. Bu koşullarda bile DFT geçiş halleri ve meta-kararlı yapılar gibi gözlemlenemeyen olguları çalışmak için yeri doldurulamaz bir araçtır. Ancak ilk bakışta temel DFT sonuçlarını gerçek hayattaki uygulamalara bağdaştırmak gerçekçi gelmeyebilir. Bu noktada önemli olan üretilen temel sonuçların sıcaklık etkisini tanımlamak için gerekli bilgiyi atom seviyesinde içerdiğini bilmektir.

DFT sonuçlarını termodinamik bağıntılar ile birlikte kullanarak sonlu sıcaklık ve basınç koşullarına ulaşmak mümkündür. Bu teknik aynı zamanda büyük sistemlerin, etkileşimlerin termodinamik kanunlar ile tanımlandığı daha küçük alt sistemlere parçalanarak çalışmasına da olanak vermektedir. Bu türden uygulamalar özellikle katı yüzeyin gaz fazı ile etkileşime girdiği yüzey reaksiyonlarını çalışmak için faydalıdır. Bu sayede DFT, fiziksel olarak gözlenemeyen eksikliklerin doldurulmasını sağlayarak katalizör sistemlerinin çalışmasında ve anlaşılmasında efektif bir araç olmaktadır.

Anahtar Kelimeler: DFT, katalizör, yüzey, termodinamik.

O-3**Catalytic Reduction of Hexavalent Chromium(VI) to Chromium(III) in the Presence of Pd@GO/APTED Nanocatalyst by Using Formic Acid (HCOOH) as Reducing Agent**

Ahmet BULUT, Mehmet YURDERİ, Mehmet ZAHMAKIRAN*

Nanomaterials and Catalysis (NanoMatCat) Research Group, Department of Chemistry, Science Faculty, Van Yüzüncü Yıl University, 65080, Van, Turkey

*zmehmet@yyu.edu.tr

Today, the catalytic reduction of hexavalent chromium Cr (VI) to Cr (III) is one of the major challenges in environmental chemistry and catalysis due to the high stability, pollutant and toxic structure of hexavalent chromium Cr (VI) [1]. Hexavalent chromium (Cr (VI)) is the third most common environmental pollutant produced by industrial processes (metal electroplating, leather tanning, pigment production, etc.) in wastewater [2-3]. In this work, graphene oxide impregnated palladium(0) nanoparticles were generated by a novel technique comprised of (i) surface functionalization of reduced graphene oxide with N - [(3-trimethoxy) propyl] ethylenediamine triacetic acid trisodium (APTED), (ii) ion-exchange of sodium ions with palladium(II) cations and (iii) their reduction with sodium borohydride in aqueous solution at room temperature. The catalytic performance of the resulting Pd@r-GO/APTED was investigated in the catalytic reduction of Cr(VI) to Cr(III) in the presence of formic acid (HCOOH) used as reducing agent. The results showed that Pd@r-GO/APTED is highly active catalytic material in this catalytic transformation by providing turnover frequency value of 272 mol (Cr(IV))/mol Pd.min even at room temperature.

Keywords: Chromium (VI), Reduction, Nanoparticles, Catalyst, Formic Acid

References

- [1] M. Celebi, K. Karakas, İ.E. Ertas, M. Kaya, M. Zahmakliran, CHEMISTRYSELECT 2 (2018) 8312-8319.
- [2] J. Kotas, Z. Stasicka, Environ. Pollut. 107 (2000) 263–269.
- [3] L. H. Keith, W. A. Telliard, . Environ. Sci. Technol. 13(1979) 416–420.

O-3

İndirgeyici Madde Olarak Formik Asit (HCOOH) Kullanılarak Pd @ GO / APTED Nanokatalizörü Varlığında Heksavalent Kromun (VI) Krom (III) 'e Katalitik İndirgenmesi

Ahmet BULUT, Mehmet YURDERİ, Mehmet ZAHMAKIRAN*

Nanomalzemeler ve Kataliz (NanoMatCat) Araştırma Grubu, Van Yüzüncü yıl Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 65080, Van

*zmehmet@yyu.edu.tr

Günümüzde, Cr(VI)'nın yüksek kararlılık, kirlilik ve toksik yapısından dolayı Cr(VI)'nın Cr(III)' e katalitik indirgenmesi, çevre kimyası ve katalizindeki en büyük zorluklardan biridir. Cr(VI), endüstriyel prosesler (metal elektrokaplama, deri tabaklama, pigment üretimi vb.) tarafından üretilen atık sularındaki üçüncü ve en yaygın çevresel kirletici maddelerden biridir. Bu çalışmada, grafen oksite emdirilmiş paladyum(0) nanoparçacıkları, (i) indirgenmiş grafen oksidin N - [(3-trimetoksi) propil] etilendiamin triasetik asit trisodyum (APTED) ile yüzey fonksiyonelleştirilmesi, (ii) paladyum(II) katyonları ile sodyum iyonlarının iyon değişimi ve (iii) oda sıcaklığında sulu çözeltide sodyum borhidrid ile indirgenmesi sonucu oluşan yeni bir teknikte üretilmiştir. Elde edilen Pd@r-GO/APTED'in katalitik performansı, indirgeyici madde olarak kullanılan formik asit (HCOOH) varlığında Cr(VI)'in Cr(III)'e katalitik indirgenmesinde incelenmiştir. Sonuçlar, Pd@r-GO/APTED'in, bu katalitik dönüşümde, oda sıcaklığında bile 272 mol (Cr (IV))/mol Pd.dak çevrim frekansı değerini sağlayarak yüksek derecede aktif katalitik malzeme olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Krom(VI), İndirgeme, Nanoparçacık, Kataliz, Formik Asit

Kaynaklar

- [1] M. Celebi, K. Karakas, İ.E. Ertas, M. Kaya, M. Zahmakliran, CHEMISTRYSELECT 2 (2018) 8312-8319.
- [2] J. Kotas, Z. Stasicka, Environ. Pollut. 107 (2000) 263–269.
- [3] L. H. Keith, W. A. Telliard. Environ. Sci. Technol. 13(1979) 416–420.

O-4

Hydrolytic Dehydrogenation of Hydrazine-Borane (N₂H₄BH₃) Catalyzed by Al₂O₃ Nanofibers Supported Cobalt Nanoparticles

Mehmet YURDERİ, Ahmet BULUT, İsmail Burak BAGUÇ, Mehmet ZAHMAKIRAN*

Nanomaterials and Catalysis (NanoMatCat) Research Laboratory, Department of Chemistry, Van Yüzüncü Yıl University, 65080 Van, TURKEY

*zmehmet@yyu.edu.tr

Hydrogen, a clean and renewable fuel, is commonly regarded as one of the cleanest and most reliable sources of energy for energy infrastructure due to its high energy capacity (143 MJ·kg⁻¹) and its environmental friendly. However, the application of the hydrogen-based economy is still limited due to the lack of reliable and efficient hydrogen storage technologies [1]. Hydrazine-borane (HB, N₂H₄BH₃), one of the most promising materials for the storage of hydrogen, has drawn attention from the recent developments in this area. Hydrazine-borane, which is prepared after the reaction with hydrazine hemisulfate (N₂H₄ · 1/2H₂SO₄) sodium borohydride (NaBH₄) in tetrahydrofuran (THF), has a stable high hydrogen content (15.4%) and a B-N compound potentially having a 100% efficiency of hydrogen utilization [2-6]. In this context, in this work, cobalt(0) nanoparticles (Co@Al₂O₃-NF) impregnated with aluminum oxide nanofibers (Al₂O₃-NF) were prepared by impregnation-reduction method under mild conditions. The subsequently prepared Co@Al₂O₃-NF catalytic material was tested in the dehydrogenation reaction of hydrazine-borane at room temperature with the turnover frequency (TOF) value of 2437 mol H₂ (mol Co min)⁻¹ and found to be highly efficient in this important catalytic reaction.

Keywords: Hydrazine-borane, Hydrogen, Hydrolysis, Nanocatalysis, Cobalt.

References

- [1] Z. Zhang, S. Zhang, Q. Yao, X. Chen, ZH. Lu, *Inorg. Chem.* 2017, 56, 11938–11945
- [2] T. Hügle, M. F. Kühnel, D. Lentz, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 7444–7446.
- [3] J. Goubeau, E. Ricker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1961, 310, 123–142.
- [4] T. He, H. Wu, G. Wu, J. Wang, W. Zhou, Z. Xiong, J. Chen, T. Zhang, P. Chen, *Energy Environ. Sci.* 2012, 5, 5686– 5689.
- [5] H. Wu, W. Zhou, F. E. Pinkerton, T. J. Udovic, T. Yildirim, J. J. Rush, *Energy Environ. Sci.* 2012, 5, 7531–7535.
- [6] R. Moury, G. Moussa, U. B. Demirci, J. Hannauer, S. Bernard, E. Petit, A. van der Lee, P. Miele, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012, 14, 1768–1777.

O-4

Al₂O₃ Nanofiberleri Destekli Co Nanoparçacıkları Tarafından Katalizlenen Hidrazin-Boranın (N₂H₄BH₃) Hidrolizi

Mehmet YURDERİ, Ahmet BULUT, İsmail Burak BAGUÇ, Mehmet ZAHMAKIRAN*

Nanomalzemeler ve Kataliz (NanoMatCat) Araştırma Laboratuvarı, Kimya Bölümü, Van Yüzyüncü Yıl Üniversitesi, 65080 Van, TÜRKİYE

*zmehmet@yyu.edu.tr

Temiz ve yenilenebilir bir yakıt olan hidrojen, genel olarak yüksek enerji kapasitesine (143 MJ·kg⁻¹) sahip ve çevre dostu olmasından dolayı enerji alt yapısı için en temiz ve en güvenilir enerji kaynaklarından biri olarak kabul edilir. Bununla birlikte, hidrojen-tabanlı ekonominin uygulanması, güvenilir ve verimli hidrojen depolama teknolojilerinin eksikliği nedeniyle halen kısıtlıdır [1]. Bu yöndeki son gelişmelere bakılarak hidrojenin depolanması için umut veren malzemelerden biri olan hidrazin-boran (HB, N₂H₄BH₃) ilgi çekicidir. Tetrahidrofuran (THF) içerisinde hidrazin hemisülfatın (N₂H₄ ·1/2H₂SO₄) sodyum borhidrür (NaBH₄) ile tepkimesi sonucu sentezlenmekte olan hidrazin-boran, oda sıcaklığında kararlı, yüksek hidrojen içeren (kütlece % 15.4) ve potansiyel olarak % 100 hidrojen kullanım etkinliğine sahip bir B-N bileşiğidir [2-6]. Bu bağlamda bu çalışmamızda, alüminyum oksit nanofiberlere (Al₂O₃-NF) emdirilmiş kobalt(0) nanoparçacıkları (Co@Al₂O₃-NF) uygun koşullar altında emdirme-indirgeme yöntemiyle hazırlanmıştır. Daha sonra hazırlanan bu Co@Al₂O₃-NF katalizörü oda sıcaklığında 2437 mol H₂ (mol Co dk.)⁻¹ çevrim frekansını sağlayarak hidrazin-boranın dehidrojenlenme tepkimesinde test edildi ve bu önemli katalitik tepkimede katalizörümüzün son derece etkin olduğu bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Hidrazin-boran, Hidrojen, Hidroliz, Nanokataliz, Kobalt.

Kaynaklar

- [1] Z. Zhang, S. Zhang, Q. Yao, X. Chen, ZH. Lu, Inorg. Chem. 2017, 56, 11938–11945
- [2] T. Hügle, M. F. Kühnel, D. Lentz, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 7444–7446.
- [3] J. Goubeau, E. Ricker, Z. Anorg. Allg. Chem. 1961, 310, 123–142.
- [4] T. He, H. Wu, G. Wu, J. Wang, W. Zhou, Z. Xiong, J. Chen, T. Zhang, P. Chen, Energy Environ. Sci. 2012, 5, 5686– 5689.
- [5] H. Wu, W. Zhou, F. E. Pinkerton, T. J. Udovic, T. Yildirim, J. J. Rush, Energy Environ. Sci. 2012, 5, 7531–7535.
- [6] R. Moury, G. Moussa, U. B. Demirci, J. Hannauer, S. Bernard, E. Petit, A. van der Lee, P. Miele, Phys. Chem. Chem. Phys. 2012, 14, 1768–1777.

O-5

Fine-tuning Redox Reactivity of Precious Metal-free $\text{LaCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ Hybrid Perovskite Catalysts with Bulk Oxygen Vacancies

Kerem Emre ERCAN,[†] Merve KURT,[†] Mustafa KARATOK,[†] Zafer SAY,[†] Zehra AYBEGÜM OK,[†] Ali Vala KOÇ,[†] and Emrah ÖZENSOY,[†]

[†] Department of Chemistry, Bilkent University, 06800, Ankara, Turkey;
kerem.ercan@bilkent.edu.tr

A simple and a reproducible synthetic protocol [1] was utilized to synthesize hybrid perovskites with a nominal stoichiometry of $\text{LaCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0.1-0.9$), whose bulk B-site stoichiometry, surface/bulk B-site oxidation states, and bulk oxygen vacancy population can be controlled in a gradual manner. Structural and functional properties of these materials were investigated with: XRD, BET, ICP-MS, XPS, TEM, STEM-EDX, *in-situ* XANES, *in-situ* FTIR and TPD. An efficient methodology was presented to estimate entire bulk stoichiometry and the bulk oxygen deficiency of the hybrid perovskites by combining average bulk-oxidation state information provided by XANES and bulk A-site and B-site atomic ratios measured in ICP-MS. Here, we demonstrate that these bulk-oxygen vacancies have a strong influence on the redox activity of the hybrid perovskites allowing them to efficiently switch between high and low B-site oxidation states in a reversible fashion under relatively moderate redox conditions without requiring elevated temperatures for regeneration, unlike LaCoO_3 and LaMnO_3 benchmark systems. In these hybrid perovskite systems, A-site bulk oxidation state seems to remain intact without presenting a strong influence on reactivity. Furthermore, we exploit catalytic disproportionation of NO_2 (g) into surface nitrates/nitrites on the hybrid perovskite surfaces as a proof of principle, in order to illustrate that perovskites such as $\text{La}_{1.01}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.24}\text{O}_{2.97}$ and $\text{La}_{1.04}\text{Co}_{0.65}\text{Mn}_{0.31}\text{O}_{2.97}$ with a particular bulk-oxygen vacancy population and electronically-modified hybrid B-site cations with specific oxidation states can reveal superior reactivity in transforming NO_2 (g) into surface nitrates/nitrites that can surpass single B-site benchmark perovskites such as LaCoO_3 and LaMnO_3 . It is likely that this is accomplished by the diffusion of bulk oxygen vacancies to the surface which eventually governs the surface redox reactivity.

Keywords: LaCoO_3 , LaMnO_3 , $\text{LaCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$, Perovskite, hybrid, *in-situ* FTIR and TPD

References

[1] C. H. Kim, W. Li, and K. A. Dahlberg, "Method and architecture for oxidizing nitric oxide in exhaust gas from hydrocarbon fuel source with a fuel lean combustion mixture," 2011.

O-5

Redoks Özellikleri İnce Ayarlanabilen Değerli Metallerden Arındırılmış LaCo_xMn_{1-x}O₃ Hibrit Perovskit Katalizörler ile Külçe/Oylum Oksijen Boşlukları

Kerem Emre ERCAN,[†] Merve KURT,[†] Mustafa KARATOK,[†] Zafer SAY,[†] Zehra AYBEGÜM OK,[†] Ali Vala KOÇ,[†] and Emrah ÖZENSOY,[†]

[†] Kimya Bölümü, İ.D Bilkent Üniversitesi, 06800, Ankara, Türkiye
kerem.ercan@bilkent.edu.tr

Nominal stokiyometrisi LaCo_xMn_{1-x}O₃ ($x = 0.1-0.9$) olan perovskitlerin sentezlenmesi için basit ve tekrarlanabilir bir sentez protokolünden yararlanılarak, bu perovskitlerin B sitelerindeki stokiyometrisi, B-sitelerindeki yüzey/külçe türlerinin oksidasyonu ve külçe oksijen boşluk popülasyonları kademeli olarak kontrol edilebilir [1]. Bu yapıların yapısal ve fonksiyonel özellikleri XRD, BET, ICP-MS, XPS TEM, , *in-situ* XANES, *in-situ* FTIR ve TPD yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Malzemelerin oylum yapılarındaki oksijen boşlukları ve yine oylum yapılarının oksidasyon durumları hakkında elde edilen bilgiler XANES metodu kullanılarak verimli bir şekilde ortaya konmuş olup, perovskit yapısının A ve B sitelerindeki metal oranları ICP-MS ile incelenmiştir. Geline nokta, oylum-oksijen boşlukları hibrit perovskit malzemelerinin redoks kapasitesi üzerinde güçlü bir etkisi olduğu anlaşılmış olup, yüksek sıcaklıklarda rejenere edilebilen LaMnO₃ ve LaCoO₃ gibi basit yapıların aksine hibrit perovskitlerdeki B-sitelerinin makul sıcaklık düzeylerinde tersinir bir şekilde indirgenip yükseltgendiği saptanmıştır. Diğer yandan hibrit perovskit sistemlerinde, A sitelerinin oylum oksidasyon durumunun aktivite üzerinde güçlü bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Ayrıca, NO₂ (g)'nin kendi içindeki katalitik parçalanması sonucu nitrit ve nitrat türlerine perovskit yüzeyindeki dönüşümü kavramsal kanıt göstermek amacıyla incelenmiş olup, özelleşmiş stokiyometriye sahip La_{1.01}Co_{0.75}Mn_{0.24}O_{2.97} ve La_{1.04}Co_{0.65}Mn_{0.31}O_{2.97} malzemelerine ait olan B sitelerinin elektronik modifikasyonu ve spesifik oylum oksijen boşluk popülasyonu NO₂ (g)'nin nitrit yada nitrat türlerine katalitik dönüşüm aktivitesini LaCoO₃ ve LaMnO₃'e kıyasla geliştirdiği gözlenmiştir. Bu durumun oylum külçe oksijen boşluklarının difüzyon ile yüzey boşluklarına dönüşmesi sonucu yüzeydeki redoks aktivitesini kontrol ettiği düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: LaCoO₃, LaMnO₃, LaCo_xMn_{1-x}O₃, Perovskit, hibrit, *in-situ* FTIR ve TPD

Kaynaklar

[1] C. H. Kim, W. Li, and K. A. Dahlberg, "Method and architecture for oxidizing nitric oxide in exhaust gas from hydrocarbon fuel source with a fuel lean combustion mixture," 2011.

O-6

Fe₃O₄ Modified Mesoporous Graphitic Nitride (*mpg*-C₃N₄) Photocatalysts for Selective Photocatalytic NO Oxidation and Storage under Visible Light Irradiation

Muhammad IRFAN^a, Melike SEVİM^b, Merve BALCI^a, Yusuf KOÇAK^a, Önder METİN^b,
Emrah ÖZENSOY^{a,c}

^aChemistry Department, Bilkent University, 06800 Bilkent, Ankara, Turkey

^bChemistry Department, Atatürk University, 25030, Yakutiye, Erzurum, Turkey

^cUNAM-National Nanotechnology Center, Bilkent University, 06800, Ankara, Turkey
ozensoy@fen.bilkent.edu.tr

Atmospheric pollution has been recognized as one of the major threats for modern society. Among the various manmade air pollutants, nitrogen oxides (NO_x), especially nitric oxide (NO) and nitrogen dioxide (NO₂) severely affect respiratory and immune systems [1]. Semiconductor photocatalysts like titanium dioxide (TiO₂) has been implemented in advanced building materials to combat NO_x pollution [2]. Among alternative photocatalytic systems, two-dimensional graphitic carbon nitride is one of the strong candidates owing to its metal-free nature, thermal stability, non-toxicity, cost efficiency with a low electronic band gap (2.7 eV, 454 nm) falling in the visible range of the solar spectrum [3]. In this study, highly organized mesoporous graphitic carbon nitride (*mpg*-C₃N₄) photocatalysts were synthesized by the thermal polycondensation of guanidine hydrochloride using hard template-assisted synthesis approach. The polycondensation process was performed at different temperatures, accompanied by comprehensive structural analysis of the *mpg*-C₃N₄ materials. These porous structures were then tested in NO photo-oxidation under visible light, showing a remarkable activity in NO_x abatement and a high selectivity for nitrate species. The activity of best *mpg*-C₃N₄ photocatalyst (CN500) was further improved by the addition of magnetite nanoparticles which were synthesized by the surfactant assisted high-temperature decomposition of iron (III) acetylacetonate. Improved catalytic efficiency could be mainly attributed to the enhanced electron-hole pair lifetime and charge carrier separation, high specific surface area, and a wide pore size distribution. This facile synthesis approach in combination with a high performance present a valuable material for next generation technologies for the abatement of harmful gaseous pollutants.

Keywords: *mpg*-C₃N₄, Iron oxide, Photocatalytic oxidation, NO_x abatement

References

- [1] K. Skalska, J. S. Miller and S. Ledakowicz, *Science of The Total Environment* 2010, 408, 3976-3989.
[2] M. Pelaez, N. T. Nolan, S. C. Pillai, M. K. Seery, P. Falaras, A. G. Kontos, P. S. M. Dunlop, J. W. J. Hamilton, J. A. Byrne, K. O'Shea, M. H. Entezari and D. D. Dionysiou, *Applied Catalysis B: Environmental* 2012, 125, 331-349.
[3] Z. Zhao, Y. Sun and F. Dong, *Nanoscale* 2015, 7, 15-37.

O-6

**Görünür Işık altında Seçici Fotokatalitik NO Oksidasyonu ve Depolanması
için Fe₃O₄ ile İşlevselleştirilmiş Mezo-gözenekli
Grafitik Nitrür (*mpg*-C₃N₄) Fotokatalizörler**

Muhammad IRFAN^a, Melike SEVİM^b, Merve BALCI^a, Yusuf KOÇAK^a, Önder METİN^b,
Emrah ÖZENSOY^{a,c}

^a Kimya Bölümü, Bilkent Üniversitesi, 06800 Bilkent, Ankara

^b Kimya Bölümü, Atatürk Üniversitesi, 25030, Yakutiye, Erzurum

^c UNAM-Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi, Bilkent Üniversitesi, 06800 Bilkent, Ankara
ozensoy@fen.bilkent.edu.tr

Hava kirliliği günümüz şehirlerinin karşı karşıya olduğu önemli sorunlardan biridir. İnsan kaynaklı hava kirletici maddeler arasında azot oksitler (NO_x) ve özellikle azot monoksit (NO) ve azot dioksit (NO₂) insanlarda solunum ve bağışıklık sistemlerini ciddi şekilde etkiler [1]. NO_x kaynaklı hava kirliliğini azaltmak için titanyum dioksit (TiO₂) gibi yarı iletken fotokatalizörler bazı ileri teknoloji yapı malzemelerine dahil edilmiştir [2]. Alternatif fotokatalitik sistemler arasında ise, iki boyutlu grafitik karbon nitrür, metal içermemesi, termal dayanıklılığı, toksik olmaması, ekonomik uygunluğu ve de güneş ışığının görünür bölgesine karşılık gelen, küçük elektronik bant aralığı (2.7 eV, 454 nm) ile öne çıkmaktadır [3]. Bu çalışmada, yüksek derecede düzenli, mezo-gözenekli, grafitik karbon nitrür (*mpg*-C₃N₄) fotokatalizörler, guanidin hidroklorür ve “sert-kalıp” sentez yöntemi kullanılarak, termal polikondenzasyon ile sentezlendi. Polikondenzasyon süreci, değişik sıcaklıklarda gerçekleştirildi ve elde edilen *mpg*-C₃N₄ malzemeler, kapsamlı yapısal analizlere tabi tutuldu. Bu mezo-gözenekli yapılar, daha sonra görünür ışık altında, NO'nun foto-oksidasyonunda dikkate değer bir aktiflik ve nitrat türlerine yönelik yüksek seçicilik gösterdi. Aktiflik değerleri en yüksek olan *mpg*-C₃N₄ fotokatalizörün daha da iyileştirilmesi için, demir (III) asetilasetonat'ın yüzey aktif madde destekli yüksek sıcaklıkta bozunması metodu ile elde edilen magnetit nanoparçacıkları, yapıya eklendi. Arttırılan katalitik verim, temel olarak elektron-boşluk çiftinin uzatılmış ömrü ve yük taşıyıcıların daha etkili şekilde birbirlerinden ayrılmalara, büyük spesifik yüzey alanı ve mezo-gözeneklilik ile açıklanabilir. Kullanılan sentetik yöntemin basitliğinin yanı sıra, elde edilen başarılı fotokatalitik performans, bu malzemelerin, hava kirletici gazların fotokatalitik olarak uzaklaştırılması alanındaki yeni nesil teknolojiler arasında değerli bir yere sahip olabileceğine işaret etmektedir.

Anahtar Kelimeler: *mpg*-C₃N₄, Demir oksit, Fotokatalitik oksidasyon, NO_x uzaklaştırma

Kaynaklar

- [1] K. Skalska, J. S. Miller and S. Ledakowicz, *Science of The Total Environment* 2010, 408, 3976-3989.
[2] M. Pelaez, N. T. Nolan, S. C. Pillai, M. K. Seery, P. Falaras, A. G. Kontos, P. S. M. Dunlop, J. W. J. Hamilton, J. A. Byrne, K. O'Shea, M. H. Entezari and D. D. Dionysiou, *Applied Catalysis B: Environmental* 2012, 125, 331-349.
[3] Z. Zhao, Y. Sun and F. Dong, *Nanoscale* 2015, 7, 15-37.

O-7

Nature of Oxygen Species On Au(111) And Ag(111) Model Catalysts And Their Role In O-H, C-H, C-C, N-H Bond Activation

Mustafa KARATOK^a, Ali V. KOÇ^a, Emrah ÖZENSOY^{a,b,*}

^a Chemistry Department, Bilkent University, 06800 Bilkent, Ankara, Turkey

^b UNAM-National Nanotechnology Center, Bilkent University, 06800, Ankara, Turkey
ozensoy@fen.bilkent.edu.tr

Nature of oxygen species was studied on the planar Au(111) and Ag(111) single crystal model catalyst surfaces *via* x-ray photoelectron spectroscopy (XPS), temperature programmed desorption/ temperature programmed reaction spectroscopy (TPD/TPRS), low energy electron diffraction (LEED) and infrared reflection absorption spectroscopy (IRAS) techniques under ultra-high vacuum (UHV) conditions. Various oxygen species were determined on both Au(111) and Ag(111) model catalysts and their role in O-H, C-H, C-C and N-H bond activation was investigated by using probe molecules such as methanol, acetaldehyde and ammonia. Three different oxygen species such as atomic oxygen (O_a), subsurface oxygen (O_{sub}) and surface oxide (O_{ox}) were determined on Au(111) single crystal. Oxygen accumulation on Au(111) surface at 140 K for $\theta_{\text{O}} < 1.0$ MLE of oxygen coverage resulted in the surface atomic oxygen (O_a) formation while 2D surface oxide (O_{ox}) started to grow for $\theta_{\text{O}} > 1.0$ MLE of oxygen coverage at the same temperature. It was also shown that oxygen atoms dissolved (O_{sub}) into the bulk of the Au(111) single crystal when oxygen was accumulated at 473 K. Atomic oxygen species (O_a) on Au(111) was found to be very active for the cleavage of O-H and C-H bonds in methanol; C-C bond in acetaldehyde; N-H bond in ammonia molecules. Surface oxide (O_{ox}) overlayer was also active for methanol oxidation, however it showed very high selectivity towards CO₂. Dissolved oxygen atoms (O_{sub}) revealed almost no activity in methanol oxidation reactions on Au(111). In a similar manner, three different oxygen species were determined on the Ag(111) surface such as surface atomic oxygen (O_a), surface oxide (O_{ox}) and bulk-like oxide (O_{bulk}) species. Disordered atomic oxygen (O_a) and surface oxide (O_{ox}) overlayers prepared at 140 K on Ag(111) for $\theta_{\text{O}} < 0.2$ MLE were found to be very active for O-H and C-H bond cleavage producing formaldehyde as the dominant product. Increasing oxygen quantity for both oxygen species ($0.7 \text{ MLE} < \theta_{\text{O}} < 1.3 \text{ MLE}$) resulted in mostly CO₂ formation. O_a ($\theta_{\text{O}} < 1.10 \text{ MLE}$) was also found to be highly active in N-H bond cleavage for ammonia and selective to N₂ as the dominant product. On the other hand, ordered p(5×1) and c(4×8) surface oxide (O_{ox}) overlayers on Ag(111) prepared 473 K were found to be almost entirely inactive for N-H cleavage. Extreme oxygen exposures on Ag(111) ($\theta_{\text{O}} > 1.93 \text{ MLE}$) at 140 K led to bulk-like silver oxide (O_{bulk}) species with poor N₂ selectivity in ammonia oxidation.

Keywords: Au, Ag, Partial Oxidation, Selective Catalytic Oxidation

References

- [1] M. Karatok, E. I. Vovk, A. V. Koc, E. Ozensoy J. Phys. Chem. C, 2017 (121) 41, 22985.
- [2] M. Karatok, and E. Ozensoy 2018 in preparation.
- [3] S. Senozan, H. Ustunel, M. Karatok, E. I. Vovk, A.A. Shah, E. Ozensoy, D. J. Toffoli, . Topics in Catalysis, 2016 (59) 1383
- [4] M. Karatok, E. I. Vovk, A. A. Shah, A. Turksoy, E. Ozensoy, Surface Science, 2015 (641) 289.

O-7

Oksijen Türlerinin Au(111) ve Ag(111) Model Katalizörleri Üzerindeki Doğası ve O-H, C-H, C-C, N-H Bağ Aktivasyonundaki Rollerini

Mustafa KARATOK^a, Ali V. KOÇ^a, Emrah ÖZENSOY^{a,b,*}

^a *Bilkent Üniversitesi, Kimya Bölümü, 06800 Bilkent, Ankara,*

^b *UNAM- Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi, Bilkent Üniversitesi, 06800, Ankara, ozensoy@fen.bilkent.edu.tr*

Mevcut çalışmada, XPS, TPD/TPRS, LEED ve IRAS teknikleri kullanılarak düzlemsel Au(111) ve Ag(111) tek kristal model katalizör yüzeyleri üzerindeki oksijen türlerinin doğası ultra-yüksek vakum (UHV) koşulları altında incelenmiştir. Au(111) ve Ag(111) model katalizörler üzerindeki çeşitli oksijen türleri belirlenip, bu türlerin metanol, asetaldehit ve amonyak gibi moleküller kullanılarak; O-H, C-H, C-C ve N-H bağ aktivasyonlarındaki rolü araştırılmıştır. Au(111) tek kristali üzerinde yüzey atomik oksijen (*O_a*), yüzey altı oksijen (*O_{sub}*) ve yüzey oksit (*O_{ox}*) olmak üzere üç farklı oksijen türü belirlenmiştir. Au(111) üzerinde 140 K sıcaklıkta, 1 tek katman eşdeğeri (MLE) ve daha az miktarda oksijen birikimi, atomik yüzey oksijen (*O_a*) oluşumuyla sonuçlanırken, aynı sıcaklıkta 1 MLE'den daha fazla oksijen birikimiyle birlikte, 2 boyutlu yüzey oksit oluşmaya başladığı saptanmıştır. Ayrıca, oksijenin 473 K sıcaklıkta yüzeye gönderilmesiyle, oksijen atomlarının Au(111) tek kristalinin içerisinde çözündüğü (*O_{sub}*) gösterilmiştir. Yüzeyde bulunan oksijen atomlarının (*O_a*) metanoldeki O-H ve C-H; asetaldehitteki C-C ve amonyaktaki N-H bağlarının kırılmasında çok aktif olduğu görülmüştür. Yüzeydeki oksit katmanının (*O_{ox}*) da metanol ile tepkimeye girdiği, fakat bu tepkime sonucunda baskın olarak CO₂ oluştuğu görülmüştür. Au(111) tek kristali içerisinde çözülmüş olan oksijen atomları (*O_{sub}*) metanol oksidasyon reaksiyonlarında neredeyse hiç aktivite göstermemiştir. Benzer şekilde, Ag(111) tek kristali üzerinde yüzey atomik oksijen (*O_a*), yüzey oksit (*O_{ox}*) ve külçe oksit (*O_{bulk}*) olmak üzere üç farklı oksijen türü belirlenmiştir. 140 K sıcaklıkta 0.2 MLE ve daha az oksijen ile oluşturulan atomik oksijen (*O_a*) ve yüzey oksit (*O_{ox}*) katmanlarının metanoldeki O-H ve C-H bağlarının kırılmasında aktif olduğu ve baskın ürün olarak formaldehit oluşturduğu görülmüştür. Artan oksijen miktarıyla birlikte bahsedilen her iki tür de çoğunlukla CO₂ oluşumuna sebep olmaktadır. Ayrıca *O_a* türünün amonyak molekülündeki N-H bağ kırılmasında aktif olduğu ve baskın tür olarak N₂ oluşturduğu saptanmıştır. Diğer taraftan, Ag(111) tek kristali üzerinde 473 K sıcaklıkta oluşturulan yüzey oksit (*O_{ox}*) katmanının N-H bağ kırılmasında neredeyse tamamen pasif olduğu görülmüştür. Ag(111) üzerinde oluşturulan külçe gümüş oksit (*O_{bulk}*) türünün ise amonyak oksidasyonu tepkimesinde N₂ oluşumuna karşı, düşük seçicilik gösterdiği ve NO, N₂O gibi toksik kirleticilerin oluşumunu artırdığı saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Au, Ag, Kısmi yükseltgeme, Seçici Katalitik Yükseltgeme

Kaynaklar

[1] M. Karatok, E. I. Vovk, A. V. Koc, E. Ozensoy J. Phys. Chem. C, 2017 (121) 41, 22985.

[2] M. Karatok, and E. Ozensoy 2018 in preparation.

[3] S. Senozan, H. Ustunel, M. Karatok, E. I. Vovk, A.A. Shah, E. Ozensoy, D. J. Toffoli, . Topics in Catalysis, 2016 (59) 1383

[4] M. Karatok, E. I. Vovk, A. A. Shah, A. Turksoy, E. Ozensoy, Surface Science, 2015 (641) 289.

O-8

Cyanide-Based Assemblies for Light Driven Water Oxidation

Gamze T. ULUSOY GHOBADI, Sina Sadigh AKBARI, Zeynep KAP and Ferdi KARADAŞ*

Department of Chemistry and UNAM, Bilkent University, Bilkent, Çankaya, Ankara, 06800, Turkey

karadas@fen.bilkent.edu.tr

Light driven water oxidation have received much attention particularly in the last two decades due to its potential impact to sustainable energy. Several Prussian blue analogues have recently been investigated as water oxidation electrocatalysts.¹⁻³ Given the promising results obtained with molecular dyads, herein, a step-by-step rational design of cyanide based hybrid compounds, which incorporate water oxidation catalytic sites covalently coordinated to molecular photosensitizers, will be presented. The photocatalytic performance of these hybrid systems for light-driven water oxidation process will also be explained.

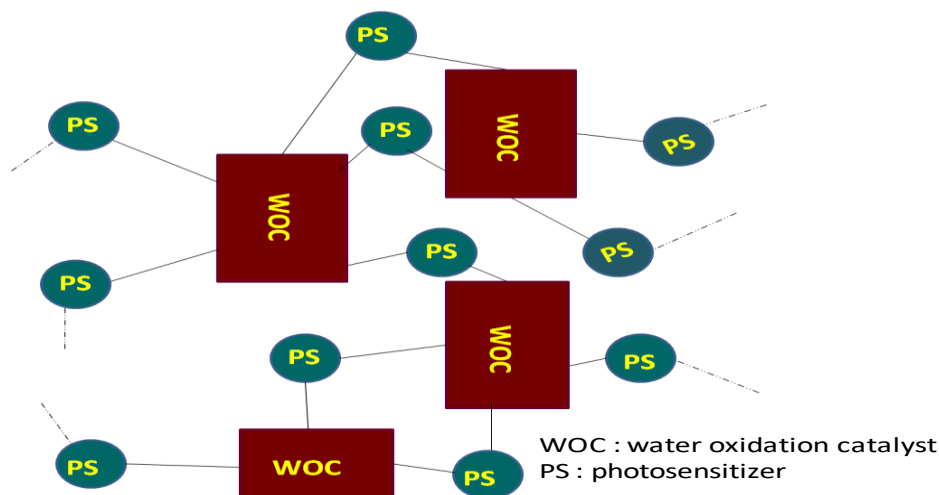


Figure 1. Synthetic scheme for the structure of Ru-CoFe cyanide based systems.

References

1. Aksoy, M.; Nune, S. V. K.; Karadas, F. *Inorg. Chem.* (2016), 55 (9), 4301–4307.
2. Pintado, S.; Goberna-Ferrón, S.; Escudero-Adán, E. C.; Galán-Mascarós, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* (2013), 135 (36), 13270–13273.
3. Yamada, Y.; Oyama, K.; Gates, R.; Fukuzumi, S. *Angew. Chem.* (2015), 127 (19), 5705–5709.

O-8

Güneş Işıyla Suyun Yükseltgenmesi İçin Siyanür-Bazlı Katalizörlerin Geliştirilmesi

Gamze T. ULUSOY GHOBADI, Sina Sadigh AKBARI, Zeynep KAP and Ferdi KARADAŞ*

Department of Chemistry and UNAM, Bilkent University, Bilkent, Çankaya, Ankara, 06800, Turkey

karadas@fen.bilkent.edu.tr

Sürdürülebilir ve yenilenebilir enerji kaynaklarına potansiyel etkisinden dolayı güneş ışığı ile suyun yükseltgenmesi alanına olan ilgi özellikle son yirmi yılda oldukça artmıştır. Prusya mavisi yapısına sahip çeşitli bileşikler de bu alanda suyu yükseltgeyebilen katalizörler olarak araştırılmıştır.¹⁻³ Bu alanda kromofor-katalizör diyad yapıları ile elde edilen umut vadeden sonuçlar göz önünde bulundurularak, bu sunumda, siyanür ligandı içeren diyad yapılarının sentez yöntemi açıklanacaktır. Ayrıca, bu yapıların suyun yükseltgenmesi işlemindeki fotokatalitik performansları da incelenecektir.

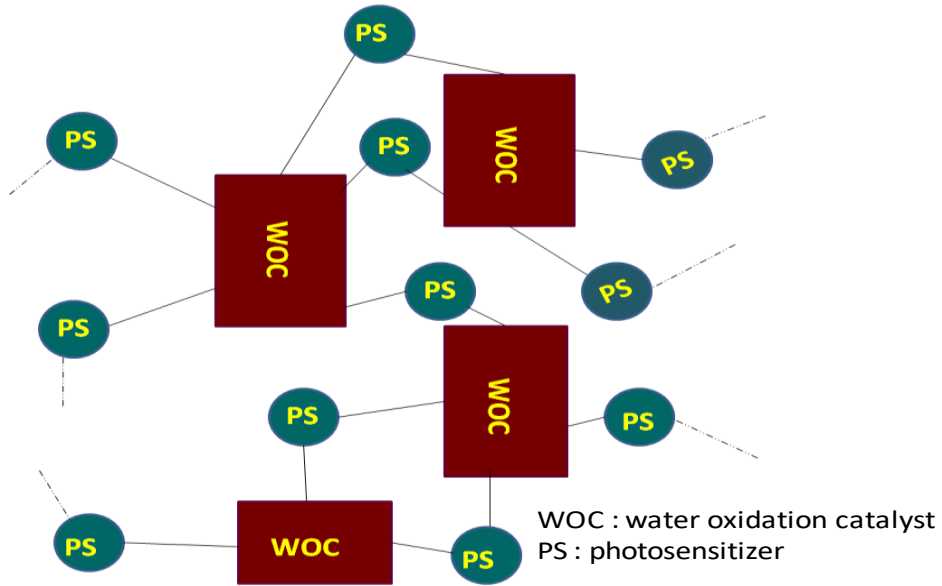


Figure 1. Synthetic scheme for the structure of Ru-CoFe cyanide absed systems.

Kaynaklar

1. Aksoy, M.; Nune, S. V. K.; Karadas, F. *Inorg. Chem.* (2016), 55 (9), 4301–4307.
2. Pintado, S.; Goberna-Ferrón, S.; Escudero-Adán, E. C.; Galán-Mascarós, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* (2013), 135 (36), 13270–13273.
3. Yamada, Y.; Oyama, K.; Gates, R.; Fukuzumi, S. *Angew. Chem.* (2015), 127 (19), 5705–5709.

O-9

Microwave-Assisted Conversion of Fructose in the presence of Alumina Catalyst

Tuğçe AYAS^a, Halit L. HOŞGÜN^a, Ayşe Gül TÜRE^a, E. Zafer HOŞGÜN^b

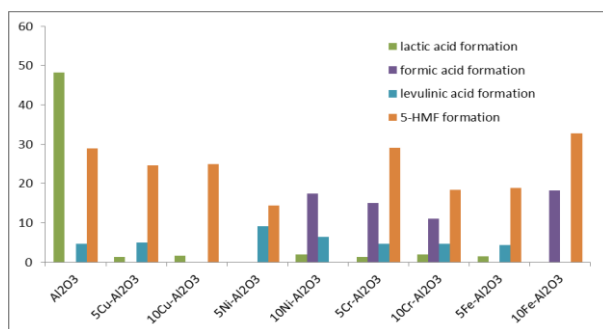
a Bursa Technical University, Engineering and Natural Sciences Faculty, Chemical Engineering Department, Bursa

b Eskişehir Technical University, Engineering Faculty, Chemical Engineering Department, Eskişehir

hlevant.hosgun@btu.edu.tr

In recent years, study of chemicals and energy production from renewable sources have gained momentum due to fossil resources are limited and will be exhausted after a certain period. Also, considering the environmental problems generated by the fossil resources, development of environmentally friendly processes and technologies is important in terms of sustainability [1]. Lignocellulosic biomass is an alternative to crude oil as renewable source which can be converted into various valuable chemicals such as 5-HMF, lactic acid, formic acid and levulinic acid and fuels. Lignocellulosic biomass is mainly composed of cellulose, hemicellulose and lignin [2,3]. Cellulose and hemicellulose are very important materials because they are transformed to C5 and C6 sugars. Bozell and Petersen identified many platform chemicals derived from C5 and C6 sugars [4].

In this study, the effect of metal doping to alumina on the dehydration of fructose was investigated. Zn, Ni, Cu, Fe and Cr doped alumina was synthesized by sol-gel method. All catalysts were characterized by nitrogen adsorption/desorption and XRD method. Experiments were carried out with a microwave oven in Teflon vessels with 30 ml of water, 0.2 g of fructose and 0.2 g of catalyst. Compositions of liquid products were analyzed by HPLC [5]. In all experiments, fructose was converted completely. The formation ratios of chemicals are shown in Fig 1. According to Fig1, addition of metals improved the obtained 5-HMF, formic acid and levulinic acid yields.



Keywords: Fructose, Value-added Chemicals, Biorefinery, Alumina

References

- [1] J. Ahlkvist, S. Ajaikumar, W. Larsson, J.-P. Mikkola, *Applied Catalysis A: General* 454 (2013) 21–29
- [2] Jialei Su, Feng Shen, Mo Qiu and Xinhua Qi, *Molecules* 2017, 22, 285-293.
- [3] Furkan H. Isikgor and C. Remzi Becer, *Polym. Chem.*, 2015, 6,4497-4559.
- [4] J. J. Bozell and G. R. Petersen, *Green Chemistry*, 2010, 12, 539-554
- [5] Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J. and Templeton, D. (2006), NREL, Golden, CO.

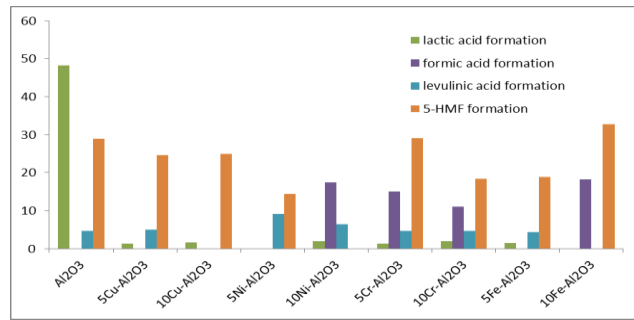
O-9

Fruktozun Alümina Katalizör Varlığında Mikrodalga Destekli DönüşümüTuğçe AYAS^a, Halit L. HOŞGÜN^a, Ayşe Gül TÜRE^a, E. Zafer HOŞGÜN^b*Bursa Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Bursa**bEskişehir Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Eskişehir**hlevant.hosgun@btu.edu.tr*

Son yıllarda, fosil kaynakların sınırlı olması ve belirli bir zaman sonra tükenecek olması nedeniyle yenilenebilir kaynaklardan kimyasal madde ve enerji üretimi çalışmaları hız kazanmıştır. Ayrıca fosil kaynakların yarattığı çevresel problemler gözönüne alındığında, çevre dostu süreçlerin ve teknolojilerin geliştirilmesi sürdürülebilirlik açısından önem taşımaktadır [1].

Lignoselülozik biyokütle, 5-HMF, laktik asit, formik asit ve levulinik asit gibi çeşitli değerli kimyasallara ve yakıtlara dönüştürülebilir yenilenebilir kaynak olarak ham petrole bir alternatiftir. Lignoselülozik biyokütle, esas olarak selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşur [2,3]. Selüloz ve hemiselüloz, C5 ve C6 şekerine dönüştüğü için çok önemlidir. Bozell ve Petersen, 2010 yılında C5 ve C6 şekerlerinden elde edilen birçok platform kimyasalını tanımladılar [4].

Bu çalışmada, fruktozun dehidrasyonu için metal katkının alümina katalizöre etkisi araştırılmıştır. Sol-jel yöntemi ile Zn, Ni, Cu, Fe ve Cr katkılı alümina sentezlendi. Tüm katalizörler nitrojen adsorpsiyon/desorpsiyon ve XRD metodu ile karakterize edildi. Deneyle, 30 ml su, 0.2 g fruktoz ve 0.2 g katalizör ile Teflon kapta bir mikrodalga fırın ile gerçekleştirilmiştir. Sıvı ürünlerin bileşimleri HPLC ile analiz edildi [5]. Tüm deneylerde fruktoz tamamen dönüştü. Kimyasalların oluşum yüzdeleri Şekil 1'de gösterilmiştir. Şekil 1'e göre, metallerin eklenmesi, elde edilen 5-HMF, formik asit ve levulinik asit verimlerini arttırmıştır.



Anahtar Kelimeler: Fruktoz, Katma Değerli Kimyasallar, Biyorafineri, Alümina.

Kaynaklar

- [1] J. Ahlkvist, S. Ajaikumar, W. Larsson, J.-P. Mikkola, Applied Catalysis A: General 454 (2013) 21– 29
 [2] Jialei Su, Feng Shen, Mo Qiu and Xinhua Qi, Molecules 2017, 22, 285-293.
 [3] Furkan H. Isikgor and C. Remzi Becer, Polym. Chem., 2015, 6,4497-4559.
 [4] J. J. Bozell and G. R. Petersen, Green Chemistry, 2010, 12, 539-554
 [5] Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J. and Templeton, D. (2006), NREL, Golden, CO.

O-10

Synthesis and Catalytic Activities of N-coordinated Benzimidazole-Palladium Complexes

Kenan BULDURUN^{a,b}, İsmail ÖZDEMİR^{b,c}

^aChemistry Department, University of Muş Alparslan, 49250 Muş, TURKEY,

^bİnönü University, Catalysis Research and Application Center, 44280 Malatya, TURKEY

^cChemistry Department, University of İnönü, 44280 Malatya, TURKEY

k.buldurun@alparslan.edu.tr

Benzimidazoles have attracted much attention since extensively studied in many applications in coordination, medicinal, and supramolecular-chemistry. Because of having high thermal stability, good catalytic performance and superior optical properties, moreover metal complexes with benzimidazole ligands are important for usage in material science, fuel cells, and ionic liquids.

Palladium-catalyzed cross-coupling reaction for formation of carbon-carbon bonds, reaction of aryl halides with olefins and with boronic acid (respectively Heck, Suzuki reaction) taking advantage of this reaction. The reactions have become the most successful methods in the a wide variety of organic compounds, material science, agrochemicals and functional polymer materials^[1-4].

Reaction of *N*-substituted 5-nitrobenzimidazole with [PdCl₂(CNCH₃)₂] in toluene under argon reflux condition affords a series of Pd(II) complexes(**1a-e**) have been successfully synthesized and their catalytic activity in the Suzuki- Miyaura and Mizoroki-Heck coupling reactions were investigated. All these complexes were characterized by elemental analysis, ¹H NMR, ¹³C NMR, and IR spectroscopy. The catalytic activities *N*-substituted 5-nitrobenzimidazole palladium(II) complexes were screened in Mizoroki-Heck and Suzuki-Miyaura coupling reactions. The reactions were optimized for the most suitable temperature, solvent, and base system. The Pd(II) complexes exhibit good catalytic activity at the Heck reaction while the Suzuki-Miyaura exhibit relatively more excellent activity at the coupling reaction.

Keywords: Catalysis, Suzuki-Miyaura, 5-nitrobenzimidazole, C-C bonds, elemental analysis

References

- [1] M. Aydemir, A. Baysal, B. Gümgüm, Journal of Organometallic Chemistry 693 (2008) 3810–3814.
- [2] N. Oncel, V. T. Kasumov, E. Sahin, M. Ulusoy, Journal of Organometallic Chemistry 811 (2016) 81-90.
- [3] S. Layek, Anuradha, B. Agrahari, D. D. Pathak, Journal of Organometallic Chemistry 846 (2017) 105-112.
- [4] V. N. Khose, M. E. John, A. D. Pandey, A. V. Karnik, Tetrahedron: Asymmetry 28 (2017) 1233–1289.
- [5] N. Touj, N. Gürbüz, N. Hamdi, S. Yaşar, I. Özdemir, Inorganica Chimica Acta 478 (2018) 187–194.
- [6] A. Slamani, S. Demir, İ. Özdemir, Catalysis Communications 29 (2012) 141–144.

O-10**N-koordineli Benzimidazol-Paladyum Komplekslerinin Sentezi Ve Katalitik Aktiviteleri**Kenan BULDURUN^{a,b}, İsmail ÖZDEMİR^{b,c}^a*Kimya Bölümü, Muş Alparslan Üniversitesi, 49250 Muş, TÜRKİYE*^b*İnönü Üniversitesi, Kataliz Araştırma ve Uygulama Merkezi, 44280 Malatya, TÜRKİYE*^c*Kimya Bölümü, İnönü Üniversitesi, 44280- Malatya, TÜRKİYE**k.buldurun@alparslan.edu.tr*

Benzimidazoller, koordinasyon, tıp ve supramoleküler-kimya gibi birçok alanda yoğun olarak çalışıldığından çok dikkat çekmiştir. Yüksek termal kararlılığı, iyi katalitik performansı ve üstün optik özelliklere sahip olması ayrıca, benzimidazol ligand metal kompleksleri, malzeme bilimi, yakıt hücreleri ve iyonik sıvılarda kullanım gibi üstün özelliklere sahiptirler. Karbon-karbon bağlarının oluşumu için paladyum katalizörlü çapraz-bağlanma reaksiyonu, aril halojenürlerin olefinlerle ve boronik asitle reaksiyonunda büyük avantaj sağlar. (sırasıyla Heck, Suzuki reaksiyonu olarak). Reaksiyonlar, çok çeşitli organik bileşikler, malzeme bilimi, zirai kimyasallar ve fonksiyonel polimer materyallerinde kullanılan en başarılı yöntemler olmuştur ^[1-4].

N-koordineli 5-nitrobenzimidazolün reaksiyonu, argon gazı altında toluen içinde [PdCl₂(CNCH₃)₂] ile reaksiyonunda, bir dizi Pd(II) kompleksleri (**1a-e**) kullanılarak gerçekleştirildi ve bunların Suzuki-Miyaura ve Mizoroki-Heck eşleşme reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteleri araştırıldı. Bütün bu kompleksler, element analiz, ¹H NMR, ¹³C NMR ve IR spektroskopisi ile karakterize edildi. N-koordineli 5-nitrobenzimidazol palladyum(II) komplekslerinin(1a-e) katalitik aktiviteleri Mizoroki-Heck ve Suzuki-Miyaura bağlama reaksiyonlarında incelendi. Reaksiyon koşulları en uygun sıcaklık, çözücü ve baz sistemi için optimize edildi. Pd(II) kompleksleri Suzuki-Miyaura bağlanma reaksiyonunda nispeten daha iyi aktivite gösterirken, Heck reaksiyonunda iyi katalitik aktivite gösterdikleri tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kataliz, Suzuki-Miyaura, 5-nitrobenzimidazol, C-C bağları, elementel analiz

Kaynaklar

- [1] M. Aydemir, A. Baysal, B. Gümgüm, Journal of Organometallic Chemistry 693 (2008) 3810–3814.
- [2] N. Oncel, V. T. Kasumov, E. Sahin, M. Ulusoy, Journal of Organometallic Chemistry 811 (2016) 81-90.
- [3] S. Layek, Anuradha, B. Agrahari, D. D. Pathak, Journal of Organometallic Chemistry 846 (2017) 105-112.
- [4] V. N. Khose, M. E. John, A. D. Pandey, A. V. Karnik, Tetrahedron: Asymmetry 28 (2017) 1233–1289.
- [5] N. Touj, N. Gürbüz, N. Hamdi, S. Yaşar, I. Özdemir, Inorganica Chimica Acta 478 (2018) 187–194.
- [6] A. Slamani, S. Demir, İ. Özdemir, Catalysis Communications 29 (2012) 141–144

O-11**Oxygenates Chemistry on Metal Surfaces for Modelling Catalytic Biomass Conversion**

Başar ÇAĞLAR

Department of Energy Systems Engineering, Yasar University, 35100, İzmir, Turkey.

The catalytic conversion of biomass-derived oxygenates into desired products requires a fundamental understanding of the interaction between these molecules and the metal surface. This level of understanding can be provided by surface science tools, but the complexity and low vapor pressure of biomass-derived oxygenates complicate experimental studies in ultra-high vacuum (UHV). Oxygenates typically bind to the metal surface and react through any of their functional groups. We have studied the surface chemistry of several model oxygenate molecules (i.e. ethanol, ethylene glycol, acetaldehyde, acetic acid and glycolaldehyde), which have common functionalities (OH, C=O, COOH) with biomass-derived molecules and, which are compatible with surface science studies under ultra-high vacuum condition. Rhodium is applied as catalytically active metal for processing biomass feedstocks. In order to reduce the complexity of real catalyst a single crystal facet of Rh, Rh(100), is used as a model for the catalyst surface. We used Reflection Absorption Infrared Spectroscopy (RAIRS) to understand the adsorption and decomposition of oxygenate molecules on the Rh(100). Other surface science techniques such as Temperature programmed techniques (TPD, TPRS and TPO) and work function measurements were also applied to fully explore catalytic reaction mechanisms. The results will be presented and discussed.

Keywords: biomass, oxygenates, single crystal surface, TPRS, RAIRS, work function measurements.

O-11**Katalitik Biyokütle Dönüşümünün Modellemesi için Metal Yüzeyinde
Oksijenat Kimyası**

Başar ÇAĞLAR

Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, Yaşar Üniversitesi, 35100, İzmir, Türkiye

Biyokütle kaynaklı oksijenatların katalitik dönüşümle istenen ürünlere dönüşüm kimyasını anlamak için bu moleküllerin metal yüzeyi ile etkileşimi temel düzeyde anlamak gerekmektedir. Bu düzeyde algılama yüzey kimyası araçlarıyla sağlanabilir. Fakat biyokütle kaynaklı oksijenatların kompleks yapıları ve düşük buhar basınçları yüzey kimyası araçlarını kullanacağımız ultra düşük basınç ortamında deney yapmayı güçleştirmektedir. Oksijenatlar metal yüzeyine fonksiyonel grupları sayesinde bağlanır ve bu gruplar üzerinden yüzeyde reaksiyona girerler. Bu çalışmada biyokütle kaynaklı moleküllerle benzer fonksiyonel gruplara sahip olan (OH, C=O, COOH) ve ultra düşük basınç koşullarında deney yapmamızı mümkün kılan farklı model oksijenat moleküllerinin (ör. Etanol, etilen glikol, asetaldehit, asetik asit ve glikolaldehit) metal yüzeyi üzerindeki kimyası çalışıldı. Metal yüzeyi olarak katalitik biyokütle dönüşümlerinde kullanılan metallere biri olan rodyum (Rh) kullanıldı. Gerçek katalizör parçacığındaki kompleks yapı basitleştirilmek amacıyla rodyum metalinin düşük indeksli Rh(100) yüzeyi model katalitik yüzey olarak kullanıldı. Oksijenatların metal yüzeyine bağlanma ve yüzeyde parçalanma kimyasının anlaşılması için yansıma absorplama kızılötesi spektroskopisi (RAIRS), sıcaklık programlı desorplanma, oskitlenme ve reaksiyon spektroskopisi ve iş fonksiyonu ölçümleri teknikleri kullanılmıştır. Sonuçlar ve konuyla ilgili tartışmalar sunulacaktır.

Anahtar Kelimeler: biyokütle, oksijenatlar, tek kristal yüzeyi, sıcaklık programlı reaksiyon spektroskopisi, yansıma absorplama kızılötesi spektroskopisi, iş fonksiyonu ölçümleri.

O-12

Glycerol Etherification with Isobutene for the Production of Fuel AdditivesÖzge D. BOZKURT^{a*}, Nur BAĞLAR^b, Serdar ÇELEBİ^b, Alper UZUN^a^a*Koç University, Rumelifeneri Yolu, Sariyer, Istanbul, 34450 (Turkey)*^b*Turkish Petroleum Refineries Co. (TUPRAS) R&D Center, Korfez, Kocaeli, 41790 (Turkey)*^{*}*obozkurt14@ku.edu.tr*

Etherification of glycerol with isobutene is becoming an industrially important reaction to produce glycerol tert-butyl ethers (GTBE) as alternative fuel additives [1]. The desired ethers are di-GTBE (DTBGE) and tri-GTBE (TTBGE) because of their better solubility and lower polarity [2]. Our detailed literature review mentions that cost effective and commercial solid acid catalysts can be used in this reaction [3].

We tested over seventy solid acid catalysts including ion exchange resins, zeolites, and heteropolyacids under identical conditions (75 °C, 10 bar, isobutene/glycerol molar ratio of 3:1, 6 h) in batch reactors. The commercially available AmberlystTM resins and zeolite H-Beta yielded over 80 wt% selectivity to DTBGE and TTBGE. The desired ether selectivity improved with increasing acid strength for zeolites and supported heteropolyacids.

Amberlyst 15TM was then modified by partial sodium exchange. The acid strength of the remaining sulfonic acid sites increased with increasing Na⁺ loading, determined by an FTIR-based method, and was confirmed by density functional theory calculations. Besides, DTBGE and TTBGE selectivity improved at high acid strength. Flow reactor measurements at low conversions, presented for the first time in literature, illustrated that DTBGE and TTBGE form primarily at high acid strength.

In the fuel additive mixtures with different GTBE concentrations, the density, water solubility and viscosity dropped at high TTBGE content. Blending the TTBGE rich GTBE in 3.5 vol% with gasoline enhanced the octane number (from 95 to 96) and reduced the vapor pressure (from 57 to 55 kPa). Power and emission tests in a gasoline engine dynamometer resulted in similar performance of methyl-tert butyl ether and GTBE blended gasoline, indicating the commercial potential of GTBE.

Keywords: glycerol, isobutene, fuel oxygenate, gasoline, glycerol tertiary butyl ether, ion exchange resin, zeolite

References

- [1] A. Turan, M. Hrivnák, K. Klepáčová, A. Kaszonyi, D. Mravec, Catalytic etherification of bioglycerol with C4 fraction, *Applied Catalysis A: General*, 468 (2013) 313-321.
- [2] J.A. Melero, G. Vicente, G. Morales, M. Paniagua, J.M. Moreno, R. Roldán, A. Ezquerro, C. Pérez, Acid-catalyzed etherification of bio-glycerol and isobutylene over sulfonic mesostructured silicas, *Applied Catalysis A: General*, 346 (2008) 44-51.
- [3] Ö.D. Bozkurt, F.M. Tunç, N. Bağlar, S. Çelebi, İ.D. Günbaş, A. Uzun, Alternative fuel additives from glycerol by etherification with isobutene: Structure–performance relationships in solid catalysts, *Fuel Processing Technology*, 138 (2015) 780-804.

O-12

Gliserolün İzobüten ile Eterleşmesiyle Yakıt Katkısı ÜretimiÖzge D. BOZKURT^{a*}, Nur BAĞLAR^b, Serdar ÇELEBİ^b, Alper UZUN^a^a*Koç Üniversitesi, Rumelifeneri Yolu, Sarıyer, 34450, İstanbul*^b*Türkiye Petrol Rafinerileri Anonim Şirketi (TÜPRAŞ) Ar-Ge Merkezi, Körfez, 41790, Kocaeli***obozkurt14@ku.edu.tr*

Gliserolün izobüten ile eterleşmesi, yakıt katkısı olarak kullanılabilir gliserol tersiyer bütül eterlerinin (GTBE) oluştuğu endüstriyel öneme sahip bir reaksiyondur [1]. Bu reaksiyonda oluşması istenen eterler, hidrokarbon yakıtlarda daha iyi çözünen ve polaritesi düşük olan di-GTBE (DTBGE) ve tri-GTBE (TTBGE)'dir [2]. Detaylı literatür tarama makalemizde ticari ve hesaplı katı asit katalizörlerin bu reaksiyonda kullanılabilirliğini özetlemiştir [3].

Çalışmamızda, iyon değişim reçineleri, zeolitler ve heteropoliasitleri içeren 70'ten fazla katı asit katalizör kesikli reaktörde aynı şartlarda (75 °C, 10 bar, izobüten/gliserol mol oranı 3:1, 6 saat) test edilmiştir. Ticari katalizörler Amberlyst 15TM reçinesi ve zeolit H-Beta, DTBGE ve TTBGE'ye %80'den fazla seçicilik göstermiştir. Zeolit ve heteropoliasitlerde DTBGE ve TTBGE seçiciliği asit kuvveti ile artış göstermiştir.

Daha sonra Amberlyst 15'e kısmi sodyum değişimi muamelesi yapılmıştır. FTIR temelli yöntemimize göre, geri kalan sülfonik asit bölgelerinin asit kuvveti Na⁺ yüklemesi ile artmaktadır ve bu çıkarım yoğunluk fonksiyoneli teorisi hesaplamaları ile desteklenmiştir. Ayrıca, DTBGE ve TTBGE seçiciliği asit kuvveti ile artmıştır. Literatürde ilk defa, sürekli reaktör sisteminde yapılan düşük gliserol dönüşümü deneyleriyle, yüksek asit kuvvetinde DTBGE ve TTBGE'nin birincil ürünler olarak oluştuğu gösterilmiştir.

GTBE derişimi değişen yakıt katkısı karışımlarında yoğunluk, sudaki çözünürlük ve viskozitenin TTBGE miktarı ile düştüğü gözlenmiştir. TTBGE'den zengin GTBE benzine hacimce %3.5 oranında katıldığında oktan sayısı atmış (95'ten 96'ya), buhar basıncı ise düşmüştür (57 kPa'dan 55 kPa'a). Motor dinamometresinde yapılan güç ve emisyon testlerinde, metil tersiyer bütül eter ve GTBE katkılı benzin benzer sonuçlar vermiş, dolayısıyla GTBE'nin ticari ölçekte kullanılabilirliği gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: gliserol, izobüten, oksijenat, benzin, gliserol tersiyer bütül eter, iyon değişim reçinesi, zeolit

Kaynaklar

- [1] A. Turan, M. Hrivnák, K. Klepáčová, A. Kaszonyi, D. Mravec, Catalytic etherification of bioglycerol with C4 fraction, Applied Catalysis A: General, 468 (2013) 313-321.
- [2] J.A. Melero, G. Vicente, G. Morales, M. Paniagua, J.M. Moreno, R. Roldán, A. Ezquerro, C. Pérez, Acid-catalyzed etherification of bio-glycerol and isobutylene over sulfonic mesostructured silicas, Applied Catalysis A: General, 346 (2008) 44-51.
- [3] Ö.D. Bozkurt, F.M. Tunç, N. Bağlar, S. Çelebi, İ.D. Günbaş, A. Uzun, Alternative fuel additives from glycerol by etherification with isobutene: Structure–performance relationships in solid catalysts, Fuel Processing Technology, 138 (2015) 780-804.

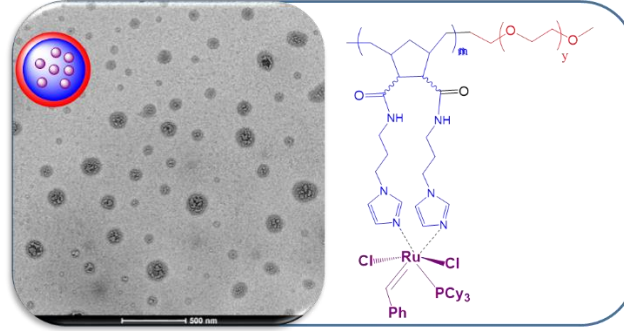
O-13

Rutenyum Bazlı Nano-Reaktör Sistemleri: Dizayn ve Katalitik Uygulamalar

Bengi Özgün ÖZTÜRK, Solmaz Karabulut ŞEHİTOĞLU

*Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 06800, Beytepe-Ankara, Türkiye
bengi04@hacettepe.edu.tr*

Su ortamında yürüyebilen katalitik organik reaksiyonlar, çevre dostu olmaları, çözücü maliyetlerini düşürmeleri ve reaksiyon sonrası bertarafı zor olan atıklar oluşturmadıkları için sürdürülebilir yeni süreçlerin geliştirilmesi açısından büyük önem taşımaktadırlar. Organik reaktantların sudaki kısıtlı çözünürlükleri ve organometalik katalizörlerin suya karşı hassasiyetleri bu reaksiyon süreçlerinin su ortamına adaptasyonunu güçleştirmektedir. Hidrofilik organik reaktantlarla çalışan katalizör sistemlerinin hidrofobik organik reaktantlarla aynı performansı göstermemesi bu süreçlerin endüstriye adaptasyonunu güçleştirmektedir.



Bu çalışmada imidazol grubu içeren amfifilik ROMP polimerleri sentezlenmiş ve Grubbs tipi rutenyum kompleksleri ile etkileştirilerek su ortamında nano reaktör görevi gören katalitik sistemler geliştirilmiştir. Amfifilik polimer yapıları 5-norbornen-2,3-dimetil karboksilat türevlerinin poli(etilenglikol) gruplarıyla sonlandırılması ile elde edilmiştir. Bu polimer yapılarının metil ester uçları 1-(3-aminopropil)imidazol varlığında aminoliz reaksiyonlarıyla modifiye edilmiş ve ligand öncüsü görevi görecek amfifilik ROMP polimer yapıları elde edilmiştir. Elde edilen polimerik yapılar ^1H NMR, ^{13}C NMR, FTIR, MALDI ToF MS ve SEC metotlarıyla karakterize edilmiştir. Sonrasında mod-Amph1 polimer yapılarına Grubbs birinci nesil katalizörü desteklenmiştir. Oluşan katalizör sistemi 18 elektronlu kararlı bir komplekstir ve metatez reaksiyonuna karşı inaktiftir. Bu durum organik hidrofobik substratın misel merkezine difüzyonunu kolaylaştırmakta ve reaktantın tamamı içeriye difüze olmadan reaksiyonu başlatmamaktadır. Reaksiyon ortamına HCl eklenmesiyle 14 elektronlu rutenyum aktif parçacıkları oluşturulmuştur. Bu aktif türler saf su ortamında, hatta çeşme suyunda bile dien bileşiklerinin halka kapanma metatez reaksiyonlarını etkin bir şekilde katalizlemektedirler.

Kaynaklar

- [1] M. Artar, T. Terashima, M. Sawamoto, E. W. Meijer, A. R. Palmans, *Journal of Polymer Science Part A*, 2014, (52), 12-20
[2] P. Cotanda, A. Lu, J. P. Patterson, N. Petzetakis, R. K. O'Reilly, *Macromolecules*, 2012, (45), 2377-2384

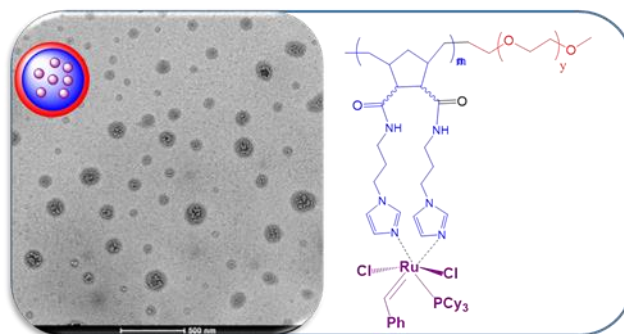
O-13

Ruthenium Based Nano-Reactor Systems: Design and Catalytic Application

Bengi Özgün ÖZTÜRK, Solmaz Karabulut ŞEHİTOĞLU

*Hacettepe University, Faculty of Science, Chemistry Department, 06800, Beytepe, Ankara, TURKEY**bengi04@hacettepe.edu.tr*

Catalytic organic reactions that run in water are of great importance for the development of sustainable green catalytic protocols because of the reduced solvent cost and the absence of hazardous wastes after the reaction. The adaptation of these processes to aqueous media is challenging due to the limited solubility of organic substrates and the moisture sensitivity of the organometallic catalysts. Due to the performance differences between hydrophilic and hydrophobic organic reactants in these catalytic systems, the adaptation of the current catalytic procedures to industry is challenging.



In this study, catalytic systems that act as nano-reactors in water were developed by synthesis of amphiphilic ROMP polymers bearing imidazole groups and followed by supporting Grubbs type ruthenium catalysts. Amphiphilic polymers were obtained by end functionalization of 5-norbornene-2,3-dimethyl carboxylate derivatives with poly(ethylene glycol). The methyl ester groups of these polymers were modified by aminolysis reactions using 1-(3-aminopropyl)-imidazole and amphiphilic ROMP polymers that can act as ligand precursors were obtained. Polymeric structures were characterized by means of ^1H NMR, ^{13}C NMR, FTIR, MALDI ToF MS and SEC methods. After supporting G1 on polymer, the resulting structure was found to be a stable 18 electron complex and inactive towards olefin metathesis reactions. With the addition of HCl to reaction media, 14 electron ruthenium active species were obtained. These active species can catalyze ring closing metathesis of dienes in pure water even in tap water.

References

- [1] M. Artar, T. Terashima, M. Sawamoto, E. W. Meijer, A. R. Palmans, *Journal of Polymer Science Part A*, 2014, (52), 12-20
- [2] P. Cotanda, A. Lu, J. P. Patterson, N. Petzetakis, R. K. O'Reilly, *Macromolecules*, 2012, (45), 2377-2384

O-14

Synthesis and Determination of Photophysical Parameters of Some Pd-catalyzed 1,8 Naphthalene imide Derivatives

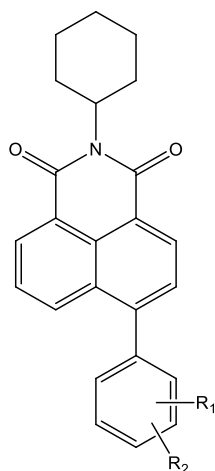
Gülşah TÜRKMEN^a, Haluk DİNÇALP^b

^aMuğla Sıtkı Koçman University, Fethiye Health Sciences Faculty, Fethiye-MUĞLA, gtrkmen@yahoo.com

^bCelal Bayar University, Faculty of Art and Science, Department of Chemistry, Muradiye-MANİSA

The naphthalene imides are photo- and chemical-stable and redox-active compounds and they have rich photophysical, photochemical properties. These compounds have different usage areas because of superior properties. Photochemical, photophysical, physicochemical properties and solubility of the molecules can be set according to the target by means of derivatizations made from imide nitrogen and naphthalene ring.

In our work, firstly 4-bromo-cyclohexyl-1,8-naphthalene imide was synthesized from 4-bromo-1,8-naphthalic anhydride and then new phenyl 1,8 naphthalene imide structures, shown below were obtained by attaching some phenyl derivatives instead of bromine via the Pd complex catalysed Suzuki reaction using different aryl boronic acid derivatives. In addition, we have identified some photophysical parameters that are important for the application of the novel naphthalene imide derivatives synthesized in our work.



R₁, R₂: H, F, CH₃, OH, NO₂, OCH₃

Keywords: Suzuki reaction, naphthalene imide

References

- [1] H-H. Gong, D. Addla, J-S. Lv, C-H Zhou, Current Topics in Medicinal Chemistry, (2016) 16 3303-3364
- [2] Y-Y Chen, L. Gopala, R. R. Y. Bheemanaboina, H-B Liu, Y. Cheng, R-X. Geng, C-H Zhou, ACS Med. Chem. Lett. (2017) 8, 1331-1335
- [3] W. Zhang, Y. Xu, M. Hanif, S Zhang, J. Zhou, D. Hu, Z Xie, Y. Ma, J. Phys. Chem. C (2017) 121, 23218-23223.

O-14

Pd katalizli Bazı 1,8 Naftalen İmit Türevlerinin Sentezi ve Fotofiziksel Parametrelerinin Tespiti

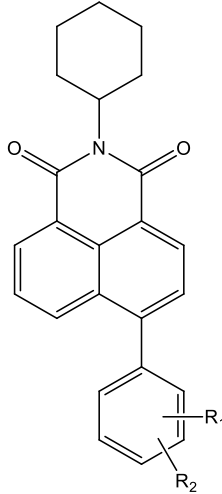
Gülşah TÜRKMEN^a, Haluk DİNÇALP^b

^aMuğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Fethiye Sağlık Bilimleri Fakültesi, Fethiye-MUĞLA, gtrkmen@yahoo.com

^bCelal Bayar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Muradiye-MANİSA

1,8 Naftalen imit yapısı, zengin fotofiziksel, fotokimyasal özelliklere sahip, foto ve kimyasal yönden kararlı ve redoks aktif bileşiklerdir. Bu üstün özellikler sayesinde 1,8 naftalen imidler değişik kullanım alanlarına sahip yapılardır. İmid azotu ve naftalen halkasından yapılan türevlendirmeler yolu ile bu moleküllerin fotokimyasal, fotofiziksel, fizikokimyasal özellikler ve çözünürlük vb. gibi özellikleri kullanılacak hedefe göre ayarlanılabilmektedir. ^{1,2,3}

Çalışmamızda 4-bromo-1,8-naftalik anhidritten yola çıkarak önce 4-bromo-sikloheksil-1,8- naftalen imid sentezlenmiş ve bu 1,8 naftalen imit yapısındaki bromun yerine değişik aril boronikasit türevleri kullanarak Pd kompleksi katalizli Suzuki reaksiyonu vasıtasıyla aşağıda gösterildiği gibi bazı fenil türevleri takılarak yeni 1,8 naftalen imit yapıları elde edilmiştir. Ayrıca çalışmamızda sentezlenen yeni 1,8 naftalen imit türevlerinin uygulamalarda kullanımı için önemli olan bazı fotofiziksel parametreleri de tespit edilmiştir.



R₁, R₂: H, F, CH₃, OH, NO₂, OCH₃

Anahtar Kelimeler: Suzuki reaksiyonu, 1,8 naftalen imit,

Kaynaklar

- [1] H-H. Gong, D. Addla, J-S. Lv, C-H Zhou, Current Topics in Medicinal Chemistry, (2016) 16 3303-3364
 [2] Y-Y Chen, L. Gopala, R. R. Y. Bheemanaboina, H-B Liu, Y. Cheng, R-X. Geng, C-H Zhou, ACS Med. Chem. Lett. (2017) 8, 1331-1335
 [3] W. Zhang, Y. Xu, M. Hanif, S Zhang, J. Zhou, D. Hu, Z Xie, Y. Ma, J. Phys. Chem. C (2017) 121, 23218-23223.

O-15**Photocatalytic Degradation of Textile Dye using ZnO/TiO₂ Mixed Oxide Catalyst**Ayşe Gül TÜRE^a, Halit L. HOŞGÜN^a

*^aBursa Technical University, Engineering and Natural Sciences Faculty, Chemical Engineering Department, Bursa
aysegul.ture@btu.edu.tr*

With the increased demand for textile products, the textile industry and its wastewaters have been increasing proportionally. In particular, the release of coloured effluents into the environment is undesirable, because of they are toxic and/or mutagenic to life. Traditional methods for dealing with textile wastewater consist of various combinations of biological, physical and chemical methods. However, these methods merely transfer dyes from the liquid to the solid phase causing secondary pollution and requiring further treatment ^[1]. In this way, the photocatalysis becomes a suitable alternative for dye degradation. This process can mineralize organic dyes completely into H₂O, CO₂ and other nontoxic inorganic compounds without bringing secondary pollution ^[2].

Photocatalytic degradation of organic pollutants in water using semiconductive particles, such as TiO₂ and ZnO, has attracted extensive attention in the past two decades. Titanium dioxide is widely used as a photocatalyst because it is photochemically stable, non toxic and low cost. ZnO also has attracted much attention with respect to the degradation of various pollutants due to its high photosensitivity, stability, and wide band gap. The use of TiO₂ and ZnO in combination increases the activity of photocatalytic degradation by creating a synergistic effect ^[3].

In this work, ZnO/TiO₂ (50:50%) mixed oxide catalyst was prepared by using sol-gel method. The major phases of the prepared mixed oxide particles were determined by XRD. The surface area of prepared mixed oxides was determined by nitrogen physisorption data measured at 77 K using a Micromeritics Tristar II. For the test of photoactivity, the decomposition of textile dye was carried out in batch reactor. Various parameters such as catalyst amount, pH, and dye initial concentration have been varied and their effect on the decomposition efficiency has been studied.

This work has been supported by Research Fund of the Bursa Technical University (Project Number: 2015-01-010).

Keywords: Photocatalyst, ZnO, TiO₂, Textile Dye

References

- [1] M.A. Behnajady, N. Modirshahla, R. Hamzavi, J. Hazard. Mater B, (2006), 133, 226-232.
- [2] H. Zhu, R. Jiang, Y. Fu, Y. Guan, J. Yao, L. Xiao, G. Zeng, Desalination, (2012), 286, 41-48.
- [3] N. Chekir, O. Benhabiles, D. Tassalit, N. A. Laoufi, F. Bentahar, Desalination and Water Treatment, (2016), 57:13, 6141-6147.

O-15

ZnO/TiO₂ İkili Oksit Katalizörüyle Tekstil Boyalarının Fotokatalitik Bozunması

Ayşe Gül TÜRE^a, Halit L. HOŞGÜN^a

^aBursa Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Bursa
aysegul.ture@btu.edu.tr

Tekstil ürünlerine olan talebin artmasıyla tekstil endüstrisi ve atık suları orantısız olarak artmaktadır. Özellikle, renkli atıkların çevreye salınması, yaşam için mutajenik ve / veya toksik olmalarından dolayı istenmeyen bir durumdur. Tekstil atıksuları ile ilgili geleneksel yöntemler; biyolojik, fiziksel ve kimyasal yöntemlerin çeşitli kombinasyonlarından oluşur. Bununla birlikte, bu yöntemler boyaları sıvıdan katı faza aktarmakta, ikincil kirliliğe neden olmakta ve ilave bir işlem gerektirmektedir ^[1]. Fotokatalizörler, boya bozunması için uygun bir alternatif haline gelir. Bu süreç, organik boyaları ikincil kirliliği ortaya çıkarmadan tamamen H₂O, CO₂ ve diğer toksik olmayan inorganik bileşiklere dönüştürebilir ^[2].

Sudaki organik kirletici maddelerin TiO₂ ve ZnO gibi yarı iletken parçacıklar kullanılarak fotokatalitik bozunması son yirmi yılda büyük ilgi görmüştür. Titanyum dioksit, fotokimyasal olarak kararlı, toksik olmayan ve düşük maliyetli olduğu için bir fotokatalist olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca ZnO'da, yüksek fotosensitivitesi, kararlılığı ve geniş bant aralığı nedeniyle çeşitli kirleticilerin bozulmasında dikkat çekmiştir. TiO₂ ve ZnO bir arada kullanılması sinerjik bir etki yaratarak fotokatalitik bozunmanın aktivitesi arttırmaktadır ^[3].

Bu çalışmada, ZnO/TiO₂ (%50:50) ikili oksit katalizörü sol-jel metodu kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan ikili oksit parçacıkların ana fazları XRD ile belirlenmiştir. Hazırlanmış ikili oksitlerin yüzey alanı, bir Micromeritics Tristar II kullanılarak 77 K'da ölçülen azot fizizorpsiyon verileri ile belirlenmiştir. Fotoaktivite testi için, tekstil boyasının bozunması, kesikli bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Katalizör miktarı, pH ve boya başlangıç konsantrasyonu gibi çeşitli parametreler değiştirilmiş ve bunların bozunma verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Bu çalışma Bursa Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir (Proje No: 2015-01-010).

Anahtar Kelimeler: Fotokatalizör, ZnO, TiO₂, Tekstil Boyası

Kaynaklar

- [1] M.A. Behnajady, N. Modirshahla, R. Hamzavi, J. Hazard. Mater B, (2006), 133, 226-232.
[2] H. Zhu, R. Jiang, Y. Fu, Y. Guan, J. Yao, L. Xiao, G. Zeng, Desalination, (2012), 286, 41-48.
[3] N. Chekir, O. Benhabiles, D. Tassalit, N. A. Laoufi, F. Bentahar, Desalination and Water Treatment, (2016), 57:13, 6141-6147.

O-16

Morpholinoethyl-Substituted PEPPSI Complexes: Synthesis, Characterization and the Catalytic Activity in the Suzuki-Miyaura Reaction in Aqueous Media

Aydın AKTAŞ^a

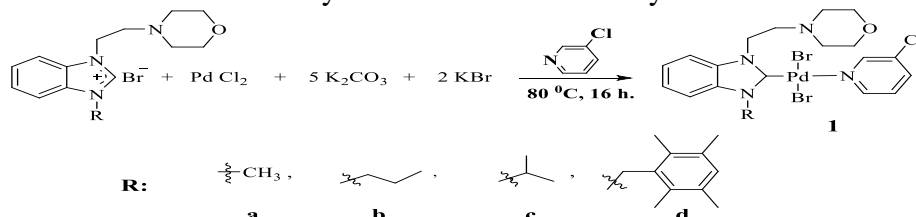
^a İnönü University, Faculty of Science, Department of Chemistry 44280, Malatya, TURKEY, aydinaktash@hotmail.com

The *N*-heterocyclic carbenes (NHCs) were known as unstable and non-isolable intermediates when first discovered by Wanzlick^[1] and Öfele^[2] in 1968. Since Arduengo et al. have proved that NHCs are stable compounds in 1991^[3], a number of studies have been reported as ligands on NHCs in organic and organometallic chemistry^[4].

In 2005, Organ et al. synthesized a new complex type which contains an NHC, a pyridine and two halogen atoms attached to the Pd metal centre. These complexes have been called PEPPSI^[6]. After this study, Organ et al. developed this synthetic strategy. They synthesized and characterized the organopalladium catalysts (PEPPSI complexes) and examined their catalytic activities in C-C^[7] and C-heteroatom^[8] bond formation.

The Suzuki-Miyaura coupling reaction has proven to be a very useful procedure for the synthesis of various biaryls, while also forming an important class of compounds for pharmaceutical, material and agricultural chemistry^[9]. It is important that many organic solvents, as well as environmental solvents such as water and diethyl alcohol, should be used in these reactions^[10].

In our work, we have synthesized Pd-PEPPSI complexes containing a new series of the morpholinoethyl-substituted. The structure of the synthesized complexes is clarified by using ¹H NMR, ¹³C NMR, and FTIR spectroscopy techniques. Also, these complexes have been examined as catalysts in the Suzuki-Miyaura reactions in aqueous media with arylboronic acid derivatives and they have shown well activity in these reactions.



Keywords: *N*-Heterocyclic carbenes; PEPPSI complexes; Suzuki-Miyaura; Phenylboronic acid

Reference

- [1] H. W. Wanzlick, H. J. Schönherr, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 7 (1968) 141-142.
- [2] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* 12 (1968) 42-43.
- [3] A. J. Arduengo III, R. Krafczyk *Chem. Unserer Zeit*, 32 (1998) 6-14.
- [4] R.H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.* 691 (2006) 3146-3150.
- [5] L. Jafarpour, S.P.Nolan, *Adv. Organomet. Chem.* (2001) 46, 181-222.
- [6] A. Bertogg, F. Campanaovo, A. Togni, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005 (2005) 347-356.
- [7] C. Valente, M.E. Belowich, N. Hadei, M.G. Organ, *Eur. J. Org. Chem.* 2010 (2010) 4343-4354.
- [8] M.J. Organ, M. Abdel-Hadi, S. Avola, N. Hadei, J. Nasielski, C.J. O'Brien, C. Valente, *Chem. Eur. J.* 13 (2007) 150-157.
- [9] Zhou Z-Z, Liu F-S, Shen D-S, Tan C, Luo L-Y *Inorg Chem Commun* 14 (2011) 659-662.
- [10] A. Alizadeh, M. Khodaei, D. Kordestani, M. Beygzadeh, *Tetrahedron Lett.* 54 (2013) 291-294.

O-16

Morfolinoetil-Sübstitüe PEPPSI Kompleksleri: Sentezi, Karakterizasyonu ve Sulu Ortamda Suzuki-Miyaura Reaksiyonundaki Katalitik Aktivitesi

Aydın AKTAŞ^a

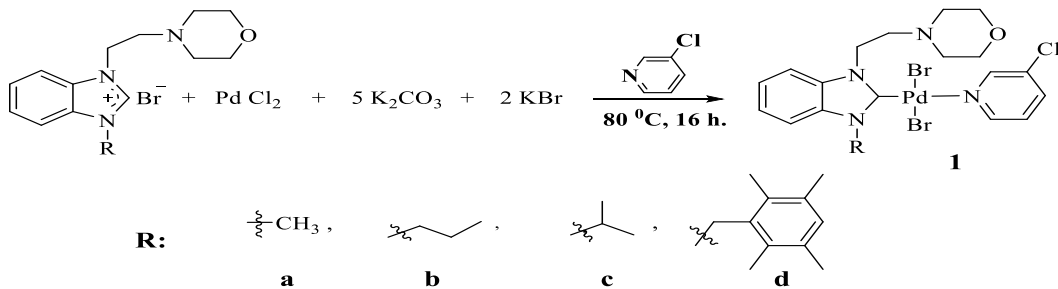
^a İnönü Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 44280, Malatya, TÜRKİYE, aydinaktash@hotmail.com

N-heterosiklik karbenler (NHC'ler) ilk olarak 1968'de Wanzlick^[1] ve Öfele^[2] tarafından keşfedildiğinde kararlı ve izole edilemeyen ara ürünler olarak bilinirdi. Arduengo ve ark. 1991'de NHC'lerin kararlı bileşikler olduğunu kanıtlamışlardır^[3], organik ve organometalik kimyada NHC'ler üzerinde ligandlar olarak birçok çalışma yapılmıştır^[4].

2005 yılında Organ ve ark. Pd metal merkezine bağlı bir NHC, bir piridin ve iki halojen atomu içeren yeni bir kompleks tipini sentezlemişlerdir. Bu kompleksler PEPPSI olarak adlandırılmıştır^[6]. Bu çalışmadan sonra Organ ve ark. bu sentetik stratejiyi geliştirdiler. Organopalladyum katalizörlerini (PEPPSI kompleksleri) sentezleyip karakterize ettiler ve C-C^[7] ve C-heteroatom^[8] bağ oluşumunda katalitik aktivitelerini incelediler.

Suzuki-Miyaura birleştirme reaksiyonunun, çeşitli birarillerin sentezi için çok yararlı bir prosedür olduğu ve aynı zamanda farmasötik, materyal ve tarımsal kimya için önemli bir bileşikler sınıfı oluşturduğu kanıtlanmıştır^[9]. Bu reaksiyonlarda birçok organik çözücünün yanı sıra su ve dietil alkol gibi çevresel çözücülerin kullanılması önemlidir^[10].

Çalışmamızda, yeni bir morfolinoetil sübstitüe grubu içeren Pd-PEPPSI komplekslerini sentezledik. Sentezlenmiş komplekslerin yapısı, ¹H NMR, ¹³C NMR ve FTIR spektroskopik teknikleri kullanılarak açıklığa kavuşturulmuştur. Ayrıca, bu kompleksler, arilboronik asit türevleri ile sulu ortamda Suzuki-Miyaura reaksiyonlarında katalizörler olarak incelenmiş ve bu reaksiyonlarda iyi bir aktivite göstermiştir.



Anahtar Kelimeler: N-Heterosiklik karbenler; PEPPSI kompleksleri; Suzuki-Miyaura; Fenilboronik asit

Kaynaklar

- [1] H. W. Wanzlick, H. J. Schönherr, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 7 (1968) 141-142.
 [2] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* 12 (1968) 42-43.
 [3] A. J. Arduengo III, R. Krafczyk *Chem. Unserer Zeit*, 32 (1998) 6-14.
 [4] R.H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.* 691 (2006) 3146-3150.
 [5] L. Jafarpour, S.P. Nolan, *Adv. Organomet. Chem.* (2001) 46, 181-222.
 [6] A. Bertogg, F. Campanaovo, A. Togni, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005 (2005) 347-356.
 [7] C. Valente, M.E. Belowich, N. Hadei, M.G. Organ, *Eur. J. Org. Chem.* 2010 (2010) 4343-4354.
 [8] M.J. Organ, M. Abdel-Hadi, S. Avola, N. Hadei, J. Nasielski, C.J. O'Brien, C. Valente, *Chem. Eur. J.* 13 (2007) 150-157.
 [9] Zhou Z-Z, Liu F-S, Shen D-S, Tan C, Luo L-Y *Inorg Chem Commun* 14 (2011) 659-662.
 [10] A. Alizadeh, M. Khodaei, D. Kordestani, M. Beygzadeh, *Tetrahedron Lett.* 54 (2013) 291-294.

O-17

Surface Science Investigations on Ammonia Poisoning of Cobalt Fischer-Tropsch Synthesis CatalystsAli Can KIZILKAYA^a

^a*Department of Chemical Engineering, Izmir Institute of Technology, Izmir, TURKEY
alicankizilkaya@iyte.edu.tr*

Fischer-Tropsch Synthesis (FTS) is the key technology that allows the conversion of carbonaceous feedstocks like natural gas, coal and biomass into a variety of products. Cobalt, the catalyst of choice for the industrial conversion of natural gas to synthetic fuels (Gas to Liquids process, GTL), is susceptible to poisoning by contaminants in the synthesis gas stream. As the catalyst cost contributes significantly to the operating cost of the GTL facility, it is of importance to understand the deactivation of cobalt FTS catalysts in-detail. Although the poisoning effect of ammonia, even in parts per million concentrations, is known, there is still no consensus about why and how ammonia acts as a poison in FTS.

During my talk, I will show how a combination of experimental surface science techniques (Temperature Programmed Desorption, Infrared Spectroscopy and Work Function measurements) and molecular modelling can provide molecular scale insight about ammonia poisoning of cobalt FTS catalysts. Surface science experiments on the flat and defective Co(0001) surfaces indicate that NH₃ decomposition is kinetically favored on the undercoordinated sites, unlike on the flat surface^[1]. These findings are supported by Density Functional Theory (DFT) calculations on Co(0001) and Co(211). DFT simulations also point out that the decomposition products adsorb strongly and preferentially on defect sites. By combining these results, we propose that the industrially observed ammonia poisoning of Co-FTS catalysts is mainly due to ammonia decomposition on the undercoordinated sites of the cobalt surface and the blocking of these sites that are normally active for CO decomposition by strongly adsorbed NH_x species^[2].

Keywords: Fischer-Tropsch Synthesis, Surface Science, Density Functional Theory, Cobalt, Ammonia, Catalyst deactivation.

References

- [1] A. C. Kizilkaya, J. W. Niemantsverdriet, C. J. Weststrate, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 3834-3845.
[2] A. C. Kizilkaya, J. W. Niemantsverdriet, C. J. Weststrate, to be submitted.

O-17

Kobalt Fischer-Tropsch Sentezi Katalizörlerinin Amonyak Zehirlenmesi üzerine Yüzey Bilimi İncelemeleri

Ali Can KIZILKAYA^a

^a*Kimya Mühendisliği Bölümü, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, İzmir*
alicankizilkaya@iyte.edu.tr

Fischer-Tropsch Sentezi (FTS), doğal gaz, kömür ve biyokütle gibi karbonlu hammaddelerin çeşitli ürünlere dönüştürülmesini sağlayan temel teknolojidir. Doğal gazın sentetik yakıtlara dönüştürülmesi (GTL prosesi) için endüstriyel olarak tercih edilen katalizör olan kobalt, sentez gazındaki kirleticiler tarafından zehirlenmeye yatkındır. Katalizör maliyeti, GTL tesisinin işletme maliyetine önemli ölçüde katkıda bulunduğundan, kobalt FTS katalizörlerinin deaktivasyonunu ayrıntılı olarak anlamak önemlidir. Amonyakın milyonda bir (ppm) konsantrasyonlarında bile Co-FTS katalizörleri için zehirleyici etkisinin bilinmesine rağmen, halen amonyakın neden ve ne şekilde zehir olarak davrandığına dair bir fikir birliği yoktur.

Konuşmam sırasında, deneysel yüzey bilimi (Sıcaklık Programlı Desorpsiyon, Kızılötesi Spektroskopi ve İş Fonksiyonu ölçümlerinin) ve moleküler modellemenin kombinasyonunun, kobalt FTS katalizörlerinin amonyak zehirlenmesi hakkında moleküler ölçekte bir kavrayışı nasıl sağlayabileceğini göstereceğim. Düz ve kusurlu Co (0001) yüzeyler üzerindeki yüzey bilimi deneyleri, düz yüzeyden farklı olarak NH₃ bozunmasının düşük koordinasyonlu bölgelerde kinetik olarak tercih edildiğini belirtmektedir^[1]. Bu bulgular Co(0001) ve Co(211)'deki Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) hesaplamaları ile desteklenmektedir. YFT simülasyonları ayrıca bozunma ürünlerinin güçlü ve tercihli bir şekilde kusurlu bölgelerde adsorbe edildiğini işaret etmektedir. Bu sonuçları birleştirerek, Co-FTS katalizörlerinin endüstriyel olarak gözlenen amonyak zehirlenmesinin, esas olarak kobalt yüzeyinin düşük koordinasyonlu bölgelerinde amonyak bozunmasından ve normalde CO ayrışması için aktif olan bu bölgelerin güçlü bir şekilde adsorbe edilmiş NH_x türleri tarafından bloke edilmesinden kaynaklandığını öne sürüyoruz.

Anahtar Kelimeler: Fischer-Tropsch Sentezi, Yüzey Bilimi, Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi, Kobalt, Amonyak, Katalizör Deaktivasyonu.

Kaynaklar

- [1] A. C. Kizilkaya, J. W. Niemantsverdriet, C. J. Weststrate, J. Phys. Chem. C 120 (2016) 3834-3845.
[2] A. C. Kizilkaya, J. W. Niemantsverdriet, C. J. Weststrate, dergiye gönderilme aşamasında.

O-18**First-Principles Investigation of O, CO, CH₃O and OH Adsorption on Gold-Silver Surfaces**Mehmet Gökhan ŞENSOY^a

^a*Recep Tayyip Erdogan University, Physics Department, Rize, TURKEY
mehmetgokhansensoy@gmail.com*

Since the discovery of the catalytic activity of gold [1], there has been an intensive study of Au based catalysts for industrially important chemical processes due both to their activity and selectivity at low temperatures and their low environmental impact. In particular, oxidation reactions such as CO oxidation, methanol oxidation to formaldehyde, and water-gas shift, have received significant attention. Although it has a limitation arising from the low dissociation probability of O₂, a dilute Au-Ag alloy [2,3] (nanoporous Au) can dissociate O₂ [4] and be shown to be a superior catalyst for the oxidation reactions. For this reason, it is important to understand the active site on the surface for important elementary steps to design improved catalytic materials. Here, we report results for the O adsorption on flat and step Au surfaces with different Ag ensembles, including oxidation intermediates in the selective oxidation reactions of alcohols in order to address recent experimental results. According to the calculated diffusion energy barriers, the O can spill over from Ag rich-sites to the step edge where the Ag content is lower and Au-Ag interaction stabilized the surface site for the oxygen. It has also been found that the step site which is the favourable site for the O₂ dissociation and adsorption may be active for CO oxidation on nanoporous Au (npAu). For the methanol oxidation, the Ag content can promote the activation of methanol on the surface with increasing the surface O coverage, and the interaction of surface O with methoxy may occur at the step site in selective oxidation of methanol.

Keywords: Catalytic activity, Oxidation reactions, Au-Ag alloy surfaces

References

- [1] H. Masatake, K. Tetsuhiko, S. Hiroshi, and Y. Nobumasa, *Chemistry Letters* 16, 1987, 405.
- [2] Arne Wittstock, Andre Wichmann, Jürgen Biener, Marcus Bäumer, *Faraday Discuss.* 152, 2011, 87-98.
- [3] J. Biener, M.M. Biener, Robert J. Madix, Cynthia M. Friend, *ACS Catal.* 5(11), 2015, 6263-6270.
- [4] M. M. Montemore, R. J. Madix, E. Kaxiras, *JPCC* 120, 2016, 16636–16640.

O-18**Altın-Gümüş Yüzeylerinde O, CO, CH₃O ve OH Bağlanmalarının İlk-
Prensipler İncelemesi**Mehmet Gökhan ŞENSOY^a*^aRecep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fizik Bölümü, Rize, Türkiye
mehmetgokhansensoy@gmail.com*

Altının katalitik aktivitesinin keşfiyle^[1] birlikte, hem düşük sıcaklıklardaki aktivitesi ve seçiciliği hem de düşük çevresel etkileri nedeniyle endüstriyel olarak önemli kimyasal işlemlerde Au bazlı katalizörlerin yoğun bir çalışması olmuştur. Özellikle, CO oksidasyonu, formaldehide'in elde edildiği metanol oksidasyonu ve su-gaz değişimi gibi oksidasyon reaksiyonları büyük ilgi görmüştür. O₂'nin düşük ayrışma olasılığından kaynaklanan bir sınırlama olmasına rağmen, seyreltik bir Au-Ag alaşımı^[2,3] (nano-gözenekli Au) O₂'yi ayrıştırabilir^[4] ve bu oksidasyon reaksiyonları için üstün bir katalizör olarak gösterilebilir. Bu nedenle, iyileştirilmiş katalitik materyallerin tasarlanmasında önemli temel adımlar için yüzeydeki aktif alanın anlaşılması önemlidir. Burada, son deney sonuçlarını göz önünde bulundurarak alkollerin seçici oksidasyon reaksiyonlarında oksidasyon ara maddeleri de dahil olmak üzere, farklı Ag katkılarına sahip düz ve basamaklı Au yüzeyleri üzerinde O bağlanmasına dair sonuçlar sunulmuştur. Hesaplanan difüzyon enerji bariyerlerine göre, oksijen, Ag'nin yüzeyde çok bulunduğu bağlanma bölgelerinden, Ag içeriğinin daha düşük olduğu ve Au-Ag etkileşiminin oksijen için yüzey alanını kararlı hale getirdiği basamak kenarına nüfuz edebilmektedir. Aynı zamanda, O₂'nin ayrışması ve bağlanması için uygun bir yer olan basamak bölgesinin, nano-gözenekli Au (npAu) yüzeyinde CO oksidasyonu için aktif olabileceği de bulundu. Metanol oksidasyonu için, Ag içeriği yüzeydeki metanolün aktivasyonunu yüzeydeki O içeriğinin artırılmasıyla artırabilir ve metanolün seçici oksidasyonu sırasında basamak bölgesinde metoksiyle yüzey O'inin etkileşimi meydana gelebilir.

Anahtar Kelimeler: Katalitik aktivite, Oksidasyon reaksiyonları, Au-Ag alaşım yüzeyleri**Kaynaklar**

- [1] H. Masatake, K. Tetsuhiko, S. Hiroshi, and Y. Nobumasa, Chemistry Letters 16, 1987, 405.
 [2] Arne Wittstock, Andre Wichmann, Jürgen Biener, Marcus Bäumer, Faraday Discuss. 152, 2011, 87-98.
 [3] J. Biener, M.M. Biener, Robert J. Madix, Cynthia M. Friend, ACS Catal. 5(11), 2015, 6263-6270.
 [4] M. M. Montemore, R. J. Madix, E. Kaxiras, JPCC 120, 2016, 16636–16640.

O-19

Tunable Catalytic Performance of Atomically Dispersed Supported Metal Catalysts by Ionic Liquid Coatings

Melike BABUCCI,^{a,b} Chia-Yu FANG,^c Adam S. HOFFMAN,^{c,d} Simon R. BARE,^d Bruce C. GATES,^c Alper UZUN^{a,b,e*}

^aDepartment of Chemical and Biological Engineering, Koç University, Istanbul, Turkey;

^bKoç University TÜPRAŞ Energy Center, Rumelifeneri Yolu, Sariyer, Istanbul, Turkey;

^cDepartment of Chemical Engineering, University of California, Davis, CA, United States;

^dSSRL, SLAC National Accelerator Laboratory, Menlo Park, CA, United States;

^eKoç University Surface Science and Technology Center (KUYTAM), Koç University, Rumelifeneri Yolu, Sariyer, Istanbul, Turkey

*Corresponding Author: auzun@ku.edu.tr

Atomically dispersed supported metals are an emerging class of catalysts.^[1] Catalytic performance of these catalysts can be tuned by adjusting the electronic environment over active sites by ligands, supports and promoters. An alternative way is to use surface modifiers on active sites, such as ionic liquid (IL) coatings. Here we investigated the ligand effect of ILs on atomically dispersed supported iridium catalysts and its consequent influence on the performance of the catalysts.

Atomically dispersed Ir(CO)₂ complexes were synthesized on γ -Al₂O₃ and coated with 1,3-dialkylimidazolium-type ILs. Catalysts were characterized by infrared (IR) and extended X-ray absorption fine-structure (EXAFS) spectroscopies. The variations in high-energy resolution fluorescence-detection X-ray absorption near-edge structure (HERFD XANES) measurements and $\nu(\text{CO})_{\text{sym}}$ of the catalysts upon IL coating were probed to investigate the changes in electron density on active sites. Data show that IL coatings donate electron density to iridium sites, such as electron-donating ligands do.^[2] Accordingly, electron density on active sites increases as interionic interaction energy of the ILs (probed by the IR fingerprint of the most acidic proton in imidazolium, $\nu(\text{C2H})$) increases. The ligand effect of ILs were further investigated on partial hydrogenation of 1,3-butadiene (BD) (at 333 K, atmospheric pressure, differential conversions). Catalysts are more selective for hydrogenation when iridium becomes electron-rich in consequence of electron-donation by IL; evidenced by a strong correlation between selectivity and Ir L_{III} edge energy of corresponding IL-coated catalysts.^[3] This study offers a new class of catalysts with a broad potential for tuning catalytic performance by almost infinite number of IL coatings.

Keywords: Atomically dispersed supported catalysts, ionic liquids (ILs), partial hydrogenation

References

[1] M. Flytzani-Stephanopoulos, B. C. Gates, *Ann. Rev. Chem. Biomolec. Eng.* 3 (2012) 545.

[2] M. Babucci, A. Uzun, *J. Molec. Liq.* 216 (2016) 293.

[3] M. Babucci, C.-Y. Fang, A. S. Hoffman, S. R. Bare, B. C. Gates, A. Uzun, *ACS Catal.* 7 (2017) 6969.

O-19

Atomik Dağılımlı Destekli Metal Katalizörlerin İyonik Sıvı Kaplaması ile Katalitik Performansının Kontrolü

Melike BABUCCI,^{a,b} Chia-Yu FANG,^c Adam S. HOFFMAN,^{c,d} Simon R. BARE,^d Bruce C. GATES,^c Alper UZUN^{a,b,e*}

^aDepartment of Chemical and Biological Engineering, Koç University, Istanbul, Turkey;

^bKoç University TÜPRAŞ Energy Center, Rumelifeneri Yolu, Sariyer, Istanbul, Turkey;

^cDepartment of Chemical Engineering, University of California, Davis, CA, United States;

^dSSRL, SLAC National Accelerator Laboratory, Menlo Park, CA, United States;

^eKoç University Surface Science and Technology Center, Koç University, Rumelifeneri Yolu, Sariyer, Istanbul, Turkey

*İlgili Yazar: auzun@ku.edu.tr

Atomik dağılımlı destekli katalizörler geliştirilmekte olan bir katalizör sınıfıdır.^[1] Bu katalizörlerin performansını kontrol edebilmenin bir yolu, destek malzemeleri gibi ligandlar kullanarak elektronik yapılarını değiştirmektir. Buna alternatif olan bir yöntem de, katalizörlere iyonik sıvı (IS) kaplaması gibi yüzey modifikasyonları yapmaktır. İS'ler kontrol edilebilen yapısal özellikleri sayesinde metal sitelerin aktifliğini geliştirebilmektedirler. Bu çalışmada, İS'lerin ligand etkilerini anlamak amacıyla İS-kaplı atomik dağılımlı destekli yeni bir katalizör sınıfı oluşturulmuştur.

Ir(CO)₂ katalizörleri farklı elektron verme özelliğine sahip γ -Al₂O₃ destek malzemesi üzerinde hazırlanmış ve 1,3-dialkilimidazolyum sınıfındaki İS'ler ile kaplanmıştır. Katalizörler, kızılötesi (IR) ve uzamış X-ışınları soğurumlu ince-yapı (EXAFS) spektroskopileri ile karakterize edilmiştir. Metal-sitelerinin elektron yoğunluğu, yüksek-enerji çözünümlü florans-sinyalli X-ışını absorpsiyon eşik-enerjisi yapısı (HERFD-XANES) ve $\nu(\text{CO})_{\text{sym}}$ IR bantlarındaki değişimler ile ortaya konmuştur. İS'lerin elektron-verme özellikleri, İS'lerin interiyonik etkileşim enerjisini belirleyen, $\nu(\text{C2H})$ (imidazolyum halkasındaki en asidik proton) IR pozisyonuna bakılarak ölçülmüştür.^[2] Ir L_{III} eşik enerjisi ve $\nu(\text{CO})_{\text{sym}}$ IR bantları arasındaki lineer düşüş sonuçlarına bakılarak, İS'lerin elektron-verme eğiliminin arttıkça, iridyumun elektron yoğunluğunun arttığı bilgisi elde edilmiştir.^[3] Böylece İS'lerin, aynı ligandlar gibi davranarak aktif metal merkezlerindeki elektron yoğunluğuna etki ettikleri ortaya konmuştur. İS'lerin ligand etkileri, 333 K ve atmosferik basınçta, diferansiyel dönüşümde gerçekleştirilen 1,3-bütadienin kısmi hidrojenlenmesi tepkimesi için de incelenmiştir. Buna göre, iridyum üzerinde İS'lerden gelen elektron yoğunluğu arttıkça, katalizörlerin 1,3-bütadien hidrojenlenmesi için lineer olarak bütün oluşmasına daha seçici oldukları ortaya konmuştur.^[3] Bu çalışma, katalitik performansın sonsuz sayıdaki İS kaplaması sayesinde kontrol edilebildiği İS-kaplı atomik dağılımlı destekli yeni bir katalizör sınıfı sağlamaktadır.

Anahtar Kelimeler: Atomik dağılımlı destekli katalizörler, iyonik sıvılar (İS), kısmi hidrojenlenme

Kaynaklar

[1] M. Flytzani-Stephanopoulos, B. C. Gates, Ann. Rev. Chem. Biomolec. Eng. 3 (2012) 545.

[2] M. Babucci, A. Uzun, J. Molec. Liq. 216 (2016) 293.

[3] M. Babucci, C.-Y. Fang, A. S. Hoffman, S. R. Bare, B. C. Gates, A. Uzun, ACS Catal. 7 (2017) 6969.

O-20

Synthesis of New Carboxamide-Pd(II) Complex and Investigation Its Catalytic Activity

Hakan ÜNVER^a

^aChemistry Department, Eskişehir Technical University, 26470, Eskişehir, TURKEY,
hakanunver2013@gmail.com

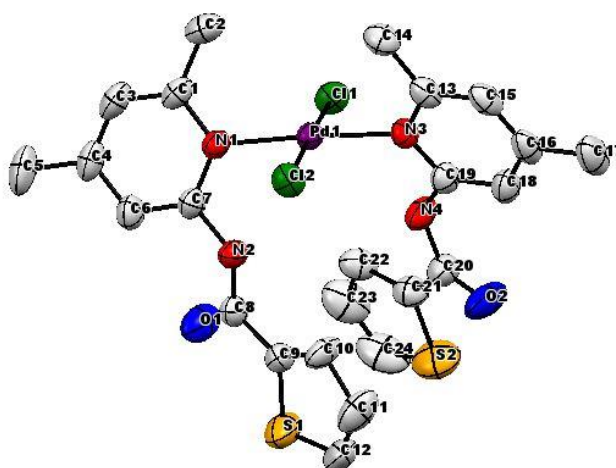


Figure 1. Single crystal x-ray structure of Pd(II) complex

Carboxamides are important structural parts of many functional compounds. They can be used as biologically active compounds (anticancer, antifungal, anticonvulsant, antimicrobial etc.)^[1], ligands for metal complexes^[2] etc.

In this study, we synthesized and characterized N-(4,6-dimethylpyridin-2-yl) thiophene-2-carboxamide^[3] and its palladium (II) complex to investigate its catalytic hydrogenation activity on selected alkenes. In styrene hydrogenation, 69.3 % ethyl benzene formation was observed in acetonitrile under 30 bar H₂, at room temperature after 1 hour. The effects of temperature, H₂ pressure, catalyst amount and type of solvent were investigated.

Keywords: Carboxamide, hydrogenation, thiophene, palladium.

References

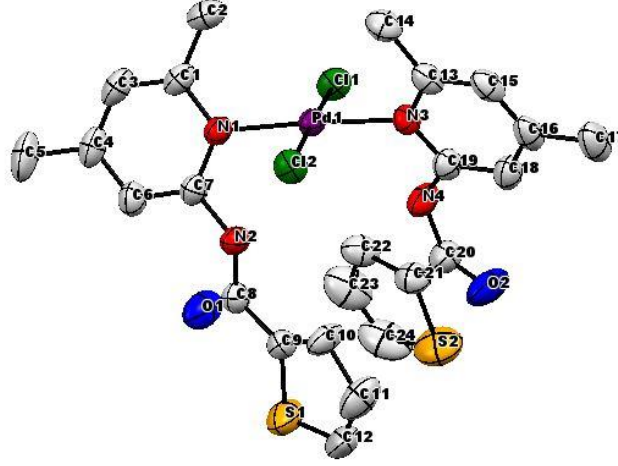
- [1] R.R. Chavan, Bioorganic Chemistry, 78, (2018), 185–194
- [2] W. Rabten, Dalton Transactions, 45, (2016), 3272–3276
- [3] P. N. Rodier, Acta Crystallographica, C48, (1992), 572-574.

O-20

Yeni karboksamit-Pd(II) Kompleksi Sentezi ve Katalitik Etkinliğinin Araştırılması

Hakan ÜNVER^a

^a*Kimya Bölümü, Eskişehir Teknik Üniversitesi, 26470, Eskişehir, TÜRKİYE.
hakanunver2013@gmail.com*



Şekil 1. Pd(II) kompleksine ait x-ışınları tek kristal görüntüsü

Karboksamitler, pek çok fonksiyonel bileşiğin önemli bir yapı taşı durumundadırlar. Bu tür bileşikler biyolojik olarak^[1] (antikanser, antifungal, anticonvulant, antibakteriyel vb.) kullanılabilirler gibi metal kompleksleri için ligand olarak da kullanılmaktadırlar^[2].

Sunulan çalışmada, N-(4,6-dimetilpiridin-2-yl)tiyofen-2-karboksamit^[3] ligandı ve bu ligandın Pd(II) kompleksi sentezlenmiş ve yapısı aydınlatılmıştır ardından bu kompleksin belirli alkenler üzerindeki katalitik hidrojenasyon etkinliği test edilmiştir. Stiren hidrojenasyonunda, asetonitril ortamında, bir saat içerisinde, oda sıcaklığında ve 30 bar hidrojen gazı altında toplam %69,3 etil benzen oluşumu tespit edilmiştir. Sıcaklık, hidrojen gazı basıncı, katalizör miktarı ve çözücü türü etkisi parametreleri de araştırılacaktır.

Anahtar Kelimeler: Karboksamit, hidrojenasyon, tiyofen, paladyum

Kaynaklar

- [1] R.R. Chavan, Bioorganic Chemistry, 78, (2018), 185–194
 [2] W. Rabten, Dalton Transactions, 45, (2016), 3272–3276
 [3] P. N. Rodier, Acta Crystallographica, C48, (1992), 572-574.

O-21

High and Stable Performance in CO_x-Free Hydrogen Production from Ammonia over Red Mud Modified by Simple Treatments

Samira Fatma KURTOĞLU,^{a,b} Sezen Soyer-UZUN,^c Alper UZUN^{a,b,d,*}

^aDepartment of Chemical and Biological Engineering, Koç University, Rumelifeneri Yolu, Sariyer, 34450 Istanbul, Turkey;

^bKoç University TÜPRAŞ Energy Center (KUTEM), Koç University, Rumelifeneri Yolu, Sariyer, 34450 Istanbul, Turkey;

^cDepartment of Chemical Engineering, Bogazici University, Bebek, 34342 Istanbul, Turkey;

^dKoç University Surface Science and Technology Center (KUYTAM), Koç University, Rumelifeneri Yolu, Sariyer, 34450 Istanbul, Turkey
auzun@ku.edu.tr

Ammonia is one of the most promising candidates for hydrogen storage as it is carbon-free and is liquified under mild conditions^[1]. Among several proposed catalysts Ru-based ones provides the highest activity for ammonia decomposition to hydrogen and nitrogen. However, the high cost and limited availability of Ru triggered the research towards cheaper alternatives such as Ni- or Fe-based catalysts. In this regard, red mud (RM) which is a hazardous waste produced 150 million tons per year offers a great potential^[2]. Because RM contains up to 40 wt.% Fe₂O₃ and iron is also active for this reaction. Structural modifications of RM were performed as systematically as possible to reveal structural requirements for high catalytic activity. RM was modified by acid digestion in HCl at various temperatures (85 and 220 °C) followed by calcination in air at temperatures ranging between 500-1000 °C^[3]. The resulting samples were each reduced under H₂ at 700°C to obtain metallic iron (Fe) out of Fe₂O₃. These modified red mud (MRM) samples characterized in deep by XRD, XRF, SEM/EDX, XPS, TGA, TPR, and BET were then tested for ammonia decomposition reaction. Results show that Fe₃N_y particles are forming during the induction period under NH₃ flow^[4]. Furthermore, at differential conversions at 500 °C, a decrease in nanoparticle size of Fe₃N_y causes an increase in catalytic activity. One of the catalysts provided 98.8±0.5 % conversion at a space velocity of 120 000 cm³ NH₃ h⁻¹ gcat⁻¹ and at 700 °C which is the record high value among all iron-based catalysts. Here, we showed that it is possible to convert a hazardous waste produced vastly into a highly efficient, cost-effective and eco-friendly catalyst for hydrogen production by ammonia decomposition.

Keywords: Red Mud, Hydrogen storage, Ammonia decomposition

References

- [1] F. Schüth, R. Palkovits, R. Schlögl, D. S. Su, *Energy and Environmental Science*, 5 (2012) 6278-6289.
 [2] K. Kaya, S. F. Kurtoglu, A. Uzun, S. Soyer-Uzun, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57 (2018) 7156-7168.
 [3] S. F. Kurtoglu, S. Soyer-Uzun, A. Uzun, *Ceramics International*, 42 (2016) 17581-17593.
 [4] S. F. Kurtoglu, A. Uzun, *Scientific Reports*, 6 (2016) 32279.

O-21

Amonyaktan Hidrojen Üretilmesinde Yüksek Performans Eldesi için Kırmızı Çamurun Yapısının Basit Yöntemlerle Modifiye Edilmesi

Samira Fatma KURTOĞLU^{a,b}, Sezen Soyer-UZUN^c, Alper UZUN^{a,b,d,*}

^a*Kimya ve Biyoloji Mühendisliği, Koç Üniversitesi, Rumelifeneri Yolu, Sarıyer, 34450 İstanbul, Türkiye;*

^b*Koç Üniversitesi TÜPRAŞ Enerji Merkezi (KUTEM), Koç Üniversitesi, Rumelifeneri Yolu, Sarıyer, 34450 İstanbul, Türkiye;*

^c*Kimya Mühendisliği, Boğaziçi Üniversitesi, Bebek, 34342 İstanbul, Türkiye;*

^d*Koç Üniversitesi Yüzey Teknolojileri Araştırma Merkezi (KUYTAM), Koç Üniversitesi, Rumelifeneri Yolu, Sarıyer, 34450 İstanbul, Türkiye
auzun@ku.edu.tr*

Amonyak, karbon içermemesi ve kolayca sıvı halde depolanabilmesi gibi sebeplerden en umut vaat eden hidrojen depolama teknolojisi olarak kabul edilmektedir^[1]. Araştırılan çeşitli katalizörler arasında görülmüştür ki, rutenyum bazlı katalizörler amonyağın hidrojene ve azota ayrışmasında en yüksek performansı vermektedir. Ancak, rutenyumun kısıtlı ulaşılabilirliği ve yüksek maliyeti sebebiyle araştırmalar nikel veya demir bazlı katalizörler gibi maliyeti daha düşük alternatiflere odaklanmıştır. Bu bağlamda, yılda 150 milyon tondan fazla üretilen ve tehlikeli bir atık kabul edilen kırmızı çamur (KÇ) yüksek bir potansiyele sahiptir^[2]. Çünkü, KÇ'nin kütlece %40'ı Fe₂O₃'ten oluşmaktadır ve demir bazlı katalizörler bu reaksiyon için aktiflik göstermektedir. Kompleks bir yapıya sahip KÇ mümkün olduğunca sistematik bir şekilde modifiye edilmiş ve yüksek performans için gereken yapısal faktörler belirlenmiştir. KÇ iki farklı sıcaklıkta asitte parçalanmış (85 and 220 °C) ve sıcaklığı 500-1000 °C arasında değişen değerlerde hava altında kalsine edilmiştir^[3]. Modifikasyon sonucu elde edilen her bir numune 700 °C'de H₂ akışına maruz bırakılmış ve katalizörlerde Fe₂O₃'ten metalik demir (Fe) elde edilmesi sağlanmıştır. Bu modifiye edilmiş KÇ katalizörleri detaylıca XRD, XRF, SEM/EDX, XPS, TGA, TPR ve BET analiz yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Sonuçlar göstermiştir ki NH₃ akışı altında numunelerde Fe₃N_y parçacıkları oluşmaktadır^[4]. Buna ek, düşük % NH₃ dönüşüm miktarlarında ve 500 °C'de numunelerde Fe₃N_y nanoparçacık boyutunun küçülmesiyle birlikte katalitik performans artmaktadır. Katalizörler arasından en umut vaat edeni 120 000 cm³ NH₃ h⁻¹ g_{kat}⁻¹ akışta ve 700 °C'de % 98.8±0.5 dönüşüm oranı vermektedir. Bu değer amonyaktan hidrojen eldesinde literatürdeki tüm demir bazlı katalizörler arasında rekor değerdir. Bu çalışma, tehlikeli ve miktarca çok fazla açığa çıkan bir endüstriyel atık olan KÇ'nin amonyaktan hidrojen üretilmesi için önemli ölçüde verimli, ekonomik ve çevre dostu bir katalizöre dönüştürülebileceğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Kırmızı Çamur, Hidrojen depolama, Amonyak ayrışması

Kaynaklar

- [1] F. Schüth, R. Palkovits, R. Schlögl, D. S. Su, Energy and Environmental Science, 5 (2012) 6278-6289.
[2] K. Kaya, S. F. Kurtoğlu, A. Uzun, S. Soyer-Uzun, Industrial & Engineering Chemistry Research, 57 (2018) 7156-7168.
[3] S. F. Kurtoğlu, S. Soyer-Uzun, A. Uzun, Ceramics International, 42 (2016) 17581-17593.
[4] S. F. Kurtoğlu, A. Uzun, Scientific Reports, 6 (2016) 32279.

O-22

Record High Partial Hydrogenation Selectivity on A Commercial Supported Nickel Catalyst Coated with Tributyl(methyl)phosphonium Methyl Sulfate

Ahsan JALAL,^{a,b} Alper UZUN^{a,b,c*}

^aDepartment of Chemical and Biological Engineering, Koç University, Rumelifeneri Yolu, Sariyer, 34450 Istanbul, Turkey;

^bKoç University TÜPRAŞ Energy Center (KUTEM), Koç University, Rumelifeneri Yolu, Sariyer, 34450 Istanbul, Turkey;

^cKoç University Surface Science and Technology Center (KUYTAM), Koç University, Rumelifeneri Yolu, Sariyer, 34450 Istanbul, Turkey
auzun@ku.edu.tr

Ionic liquids (IL) are promising approach to tune selectivity of catalytic reaction over supported catalyst. IL layer not only control effective concentration of reactants, intermediate and product, also control electronic environment of active sites. Here, we report our results on a commercial supported nickel catalyst (65 wt% Ni/SiO₂-Al₂O₃, abbreviated as Ni65) coated with tributyl(methyl)phosphonium methyl sulfate, [P₄₄₄₁][MeSO₄] and utilized for the partial hydrogenation of 1,3-butadiene, an important industrial process.

Ni65 was first reduced at 650 °C in flowing H₂ and passivated at room temperature in diluted O₂ before coating with the [P₄₄₄₁][MeSO₄]. Reactivation temperature for the uncoated and IL-coated sample was determined as 150 °C. First, we optimized reaction condition for uncoated catalyst to give best selectivity towards total butenes. We found that Ni65 can give approximately 95% total butenes selectivity at 1,3-butadiene and H₂ partial pressure of 120 mm Hg and 240 mm Hg, respectively, with balancing He at 145 °C. Upon coating Ni65 with IL, we found that Ni65 becomes almost complete selectivity for whole conversion range. X-ray photoelectron spectroscopy data shows electrons are donated from IL to Ni decreasing adsorption energies of intermediates. Also, COSMO-RS calculations shows that solubility of 1,3-butadiene in [P₄₄₄₁][MeSO₄] is approximately 1.5-times higher than those of butene intermediates/products. Such difference might provide an increase in selectivity towards partial hydrogenation. However, we infer that the ligand effect of the IL is the major effect controlling the partial hydrogenation performance. The filter effect, on the other hand, helps to maintain such high partial hydrogenation selectivity at all conversion levels^[1].

Keywords: Ionic liquid, Solid catalyst with ionic liquid layer (SCILL), 1,3-butadiene

References

[1] A. Jalal, A. Uzun, Applied Catalysis A: General 562 (2018) 321-326.

O-22

Tribütil(metil)fosfonyum Metil Sülfat Kaplanmış Ticari Destekli Nikel Katalizörü Üzerinde Kısmi Hidrojenlenmede Rekor Seçicilik

Ahsan JALAL,^{a,b} Alper UZUN^{a,b,c*}

^aKimya ve Biyoloji Mühendisliği, Koç Üniversitesi, Rumelifeneri Yolu, Sarıyer, 34450 İstanbul, Türkiye;

^bKoç Üniversitesi TÜPRAŞ Enerji Merkezi (KUTEM), Koç Üniversitesi, Rumelifeneri Yolu, Sarıyer, 34450 İstanbul, Türkiye;

^cKoç Üniversitesi Yüzey Teknolojileri Araştırma Merkezi (KUYTAM), Koç Üniversitesi, Rumelifeneri Yolu, Sarıyer, 34450 İstanbul, Türkiye
auzun@ku.edu.tr

İyonik sıvılar (İS), katalitik reaksiyonlarda seçiciliğin kontrol edilmesi açısından umut vaat etmektedirler. İS reaktantların, ara ürünlerin ve ürünlerin konsantrasyonlarını kontrol etmekle kalmazlar, ayrıca aktif bölgelerin elektronik yapılarını değiştirebilmektedirler. Bu çalışmada ticari bir destekli nikel katalizör (kütlece % 65 Ni/SiO₂-Al₂O₃, Ni65 olarak kısaltılacaktır) tribütil(metil)fosfonyum metil sülfat, [P₄₄₄₁][MeSO₄] ile kaplanmıştır ve endüstriyel açıdan önem taşıyan 1,3-bütadienin kısmi hidrojenlenmesi için denenmiştir.

Ni65 [P₄₄₄₁][MeSO₄] ile kaplanmadan önce 650 °C'de H₂ akışı altında indirgenmiş ve akabinde oda sıcaklığında düşük konsantrasyonlu O₂ altında pasifleştirme gerçekleştirilmiştir. Hem İS kaplanmış hem kaplanmamış katalizör için reaktivasyon sıcaklığı 150 °C olarak belirlenmiştir. Reaksiyon koşulları İS kaplanmamış katalizörün bütenlere en yüksek seçiciliği sağlayacağı şekilde optimize edilmiştir. Sonuçlar göstermektedir ki, 145 °C'de 1,3-bütadien ve H₂'nin kısmi basınçları sırasıyla 120 mmHg ve 240 mmHg iken (He ile dengelenmektedir) Ni65 bütenlere % 95 seçicilik göstermektedir. Ni65 [P₄₄₄₁][MeSO₄] ile kaplandıktan sonra bu katalizörün aynı reaksiyon koşullarında her yüzde dönüşüm değerinde, neredeyse tam seçicilik gösterdiği belirlenmiştir. X-ışını fotoelektron spektroskopisi sonuçları göstermektedir ki İS'den nikel elektron transferi olmaktadır ve bu ara ürünlerin adsorpsiyon enerjilerini düşürmektedir. 1,3-bütadienin [P₄₄₄₁][MeSO₄] içinde çözünürlüğünün büten ara ürün ve ürünlerinden 1,5 kat daha fazla olduğu da COSMO-RS hesaplamalarıyla bulunmuştur. Böyle bir fark kısmi hidrojenlenmede seçiciliğin artmasında etkili olabilir. Fakat, İS'nin ligand-etkisinin kısmi hidrojenlenmede performansı kontrol eden ana etken olduğu sonucuna varmaktayız. Öte yandan, İS'nin filtreleme etkisi bu kadar yüksek bir seçiciliğin her bir dönüşüm değerinde ulaşılmasına yardımcı olmaktadır^[1].

Anahtar Kelimeler: İyonik sıvılar, İyonik sıvı kaplanmış katı katalizörler, 1,3-bütadien

Kaynaklar

[1] A. Jalal, A. Uzun, Applied Catalysis A: General 562 (2018) 321-326.

O-23

Sepiolite-supported Nickel Catalysts for CO_x-Free Hydrogen Production by Ammonia Decomposition

Samira Fatma KURTOĞLU^{a,b,†}, S. SARP^{a,b,†}, Sezen SOYER-UZUN^c, Alper UZUN^{a,b,d,*}

^aDepartment of Chemical and Biological Engineering, Koç University, Rumelifeneri Yolu, Sariyer, 34450 Istanbul, Turkey;

^bKoç University TÜPRAŞ Energy Center (KUTEM), Koç University, Rumelifeneri Yolu, Sariyer, 34450 Istanbul, Turkey;

^cDepartment of Chemical Engineering, Bogazici University, Bebek, 34342 Istanbul, Turkey;

^dKoç University Surface Science and Technology Center (KUYTAM), Koç University, Rumelifeneri Yolu, Sariyer, 34450 Istanbul, Turkey

†These authors contributed equally.

auzun@ku.edu.tr

Hydrogen is considered as one of the most promising energy carriers; however, it faces significant storage limitations. In this regard, storing hydrogen in carbon-free ammonia is a promising approach^[1]. Ru-based catalysts which are the most active ones for ammonia decomposition reaction suffer from high cost and complicated production techniques. Right after Ru-based catalysts, Ni-based ones are considered as the second best performing catalysts which offer economic advantages. Sepiolite, which is a hydrous magnesium aluminum silicate clay mineral was used as a support for nickel. Sepiolite offers several advantages such as its relatively high surface area (298.3 m²/g) and basic character. Sepiolite was calcined at temperatures between 500-1000°C to obtain a set of supports with different characteristics. Using simple incipient wetness impregnation, 5 wt.% Ni loaded catalysts were prepared. The catalysts were reduced under hydrogen flow at 650 °C and then tested for ammonia decomposition. The 5 wt.% Ni catalyst supported on sepiolite calcined at 700 °C (Ni/Sp-C700) provided 99.2 % conversion at 650 °C and at a space velocity of 8300 cm³ NH₃ h⁻¹ g_{cat}⁻¹ which was superior to the other catalysts in our pool^[2]. This performance which is comparable to many catalysts in the literature containing even higher loadings than 30 wt.% Ni remains stable for 100h^[2]. XRD analysis of the used catalysts indicate that the smallest Ni crystallites (2.3 nm) are forming on this best performing sample. Furthermore, CO₂-TPD measurements showed that the support Sp-C700 has comparable basic properties to two commonly used metal oxides supports with electron donor property, La₂O₃ and MgO. Sepiolite offers great potential for its utilization as a cost-effective support for Ni-based catalysts providing basic property and high dispersion of the metal.

Keywords: Sepiolite, Hydrogen storage, Ammonia decomposition

References

- [1] F. Schüth, R. Palkovits, R. Schlögl, D. S. Su, Energy and Environmental Science, 5 (2012) 6278-6289.
 [2] S. F. Kurtoğlu, S. Sarp, C. Yılmaz Akkaya, B. Yağcı, A. Motallebzadeh, S. Soyer-Uzun, A. Uzun, International Journal of Hydrogen Energy, 43 (2018) 9954-9968.

O-23

Sepiyolit (Lületaşı) Destekli Nikel Katalizörler Üzerinde Amonyaktan Hidrojen Üretimi

Samira Fatma KURTOĞLU^{a,b,†}, S. SARP^{a,b,†}, Sezen SOYER-UZUN^c, Alper UZUN^{a,b,d,*}

^a*Kimya ve Biyoloji Mühendisliği, Koç Üniversitesi, Rumelifeneri Yolu, Sarıyer, 34450 İstanbul, Türkiye;*

^b*Koç Üniversitesi TÜPRAŞ Enerji Merkezi (KUTEM), Koç Üniversitesi, Rumelifeneri Yolu, Sarıyer, 34450 İstanbul, Türkiye;*

^c*Kimya Mühendisliği, Boğaziçi Üniversitesi, Bebek, 34342 İstanbul, Türkiye;*

^d*Koç Üniversitesi Yüzeysel Teknolojileri Araştırma Merkezi (KUYTAM), Koç Üniversitesi, Rumelifeneri Yolu, Sarıyer, 34450 İstanbul, Türkiye*

[†]*Eşit derecede katkıda bulunmuşlardır.*

auzun@ku.edu.tr

Hidrojen enerjisi günümüzün en geleceği parlak alternatif enerji sağlayıcılarından sayılmaktadır; fakat, depolanmasıyla ilgili sorunlar vardır. Bu bağlamda, hidrojeni karbon içermeyen amonyak içerisinde depolamak umut vaat eden bir yaklaşımdır^[1]. Rutenyum-bazlı katalizörler amonyağın ayrışması reaksiyonunda en yüksek performans veren katalizörler olsalar da, yüksek maliyetlidirler ve hazırlanma yöntemleri zahmetlidir. Hemen rutenyumdan sonra, nikel bazlı katalizörler bu reaksiyon için en iyi çalışan katalizörler olarak bilinmektedirler ve ekonomik açıdan daha çekicidirler. Magnezyum hidrosilikat bir kil minerali olan sepiyolit (lületaşı) bu çalışmada nikel için bir destek malzemesi olarak kullanılmıştır. Sepiyolit'in yüzey alanının yüksek olması (298.3 m²/g) ve bazik özellik göstermesi gibi avantajları vardır. Sepiyolit 500-1000 °C arasında değişen sıcaklıklarda kalsine edilmiştir ve böylelikle farklı yapısal özellikte destek malzemeleri elde edilmiştir. Basit emdirme yöntemi ile % 5 Ni yüklü katalizörler hazırlanmıştır. Ardından bu katalizörler H₂ akışı altında 650 °C'de indirgenmiştir ve akabinde amonyaktan hidrojen eldesi için performans testleri yapılmıştır. 700 °C'de kalsine edilen sepiyolit'in deste olarak kullanıldığı küttele %5 Ni yüklü katalizör (Ni/Sp-C700) 650°C'de ve 8300 cm³ NH₃ h⁻¹ g_{kat}⁻¹ akış hızında % 99.2 amonyak dönüşümü vermektedir ve bu değer hazırlanan katalizörler arasında en yüksek değerdir^[2]. Bu performans literatürdeki küttele %30 ve daha fazla Ni yüklü katalizörler arasında bile dikkat çekici bir performans vermektedir. En iyi performans veren bu katalizör üzerinde en küçük Ni nanoparçacıklarının olduğu (2.3nm) XRD analizi ile görülmektedir. Sıcaklık programlı CO₂ desorpsiyonu deneyleri göstermiştir ki, Sp-C700 destek malzemesi, bazik özellikleri ve dolayısıyla aktif metale elektron transfer etmeleri sebebiyle sıkça kullanılan MgO ve La₂O₃ destekleriyle benzer bazik özellik göstermektedir. Bu çalışmada, sepiyolit'in bazik özellik göstermesi ve nikel metalinin iyi dağılımını sağlaması sebepleriyle umut vaat eden ekonomik bir destek malzemesi olduğu gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sepiyolit, Hidrojen depolanması, Amonyak ayrışması

Kaynaklar

[1] F. Schüth, R. Palkovits, R. Schlögl, D. S. Su, Energy and Environmental Science, 5 (2012) 6278-6289.

[2] S. F. Kurtoglu, S. Sarp, C. Yılmaz Akkaya, B. Yağcı, A. Motallebzadeh, S. Soyer-Uzun, A. Uzun, International Journal of Hydrogen Energy, 43 (2018) 9954-9968.

O-24

Highly Dispersed Nickel Nanoparticles on Graphene Aerogels as Catalysts for Hydrogen Production from Ammonia

Tolga KOÇER,^{a,b}, F.Eylül SARAÇ ÖZTUNA^c, Samira KURTOĞLU^{a,b}, Uğur ÜNAL^{c,d,e,*},
Alper UZUN,^{a,b,c,*}

^a Dept. of Chemical & Biological Eng., Koç University, Sariyer, 34450, Istanbul

^b Koç University TÜPRAŞ Energy Center (KUTEM), Koç University, Sariyer, 34450, Istanbul

^c Department of Material Science and Engineering, Koç University, Sariyer, 34450, Istanbul

^d Department of Chemistry, Koç University, 34450 Sariyer, Istanbul

^e Koç University Surface Science and Technology Center, Koç University, 34450 Sariyer, Istanbul

ugunal@ku.edu.tr, auzun@ku.edu.tr

Hydrogen is one of the promising energy sources due to its high energy density and environmental friendliness. However, storage and transportation require high pressures. To overcome this problem, storing hydrogen in ammonia can be a good solution since ammonia has low liquification pressure, high hydrogen weight content and CO_x-free emission. The catalysts of choice for decomposition reaction of ammonia are Ru-, Ni-, Co-, and Fe-based ones. Ni-based catalysts are widely-used among the aforementioned ones due to its more abundant nature than Ru-based ones along with lower cost^[1]. As support materials, graphene aerogels (GAs) are promising with their excellent high surface area and electrical conductivity, enhancing dispersion of the metal and promoting electron transfer^[2]. In this study, GA supported Ni nanoparticles were used as ammonia decomposition catalysts. Following one-step hydrothermal self-assembly of GA, Ni precursor was simply adsorbed onto GA by immersion into Ni²⁺ salt solution. After supercritical CO₂ drying, Ni precursor was converted into metallic nanoparticles by thermal reduction at 700 °C under flowing H₂/Ar (named thereafter Ni/GA). Based on the thermogravimetric analysis, the nickel loading of Ni/GA was determined as 37.7 wt%. STEM images revealed highly dispersed Ni nanoparticles with approximate diameters around 10 nm. This catalyst provides 56.2 % conversion at 600 °C and at a space velocity of 30,000 mL NH₃ h⁻¹ g_{cat}⁻¹. However, it deactivated above 600 °C. To overcome the deactivation issue, K-added Ni/GA catalysts (Ni/GA-K) were produced since K can hinder sintering of Ni nanoparticles^[3]. In fact, 4 wt% K-added Ni/GA-K exhibited stable 79.3 % conversion at 700 °C and space velocity of 30,000 mL NH₃ h⁻¹ g_{cat}⁻¹.

Keywords: ammonia decomposition, graphene aerogel, nickel nanoparticles

References

[1] Schüth, F., et al (2012). Energy & Environmental Science, 5(4), 6278-6289.

[2] Oztuna, F. E., et al (2017). Electrochimica Acta, 250, 174-184.

[3] Yin, S. F., et al (2004). Applied Catalysis A: General, 277(1-2), 1-9.

O-24

Grafen Aerojellerde Yüksek Derece Dağınık Nikel Nanoparçacıklarının Amonyaktan Hidrojen Üretiminde Katalizör Olarak Kullanılması

Tolga KOÇER,^{a,b}, F. Eylül SARAÇ ÖZTUNA^c, Samira KURTOĞLU^{a,b}, Uğur ÜNAL^{c,d,e,*},
Alper UZUN,^{a,b,e,*}

^a Kimya-Biyoloji Mühendisliği Bölümü, Koç Üniversitesi, Sarıyer, 34450, İstanbul

^b Koç Üniversitesi TÜPRAŞ Enerji Merkezi (KUTEM), Koç University, Sarıyer, 34450, İstanbul

^c Department of Material Science and Engineering, Koç University, Sarıyer, 34450, İstanbul

^d Kimya Bölümü, Koç Üniversitesi, 34450 Sarıyer, İstanbul

^e Koç Üniversitesi Yüze Bilimleri ve Teknolojileri Merkezi, Koç Üniversitesi, 34450 Sarıyer, İstanbul

ugunal@ku.edu.tr, auzun@ku.edu.tr

Hidrojen yüksek enerji yoğunluğu ve çevre dostu özelliklerinden dolayı gelecek vaadeden enerji kaynaklarından bir tanesidir. Ancak, depolanması ve taşınması yüksek basınçlar gerektirir. Bu sorunu aşmak için hidrojeni düşük sıvılaştırma basıncına, yüksek hidrojen içeriğine sahip ve CO_x salınımı olmayan amonyak içerisinde depolamak iyi bir çözüm olabilir. Amonyakın analiz reaksiyonu için kullanılabilecek katalizörler Ru-, Ni-, Co- ve Fe- temelli olanlardır. Ni- temelli olan katalizörler, en iyi performans veren Ru- temellilere göre doğada daha fazla bulunması ve daha ucuz olmasından dolayı yaygın olarak kullanılmalıdır^[1]. Katalizöre destek malzemesi olarak grafen aerojeller (GA), yüksek yüzey alanı ve elektriksel iletkenlik, metalin dağılımını artırıcı ve elektron transferini artırıcı özellikleriyle gelecek vaatmektedir^[2]. Bu çalışmada, GA destekli Ni nanoparçacıkları amonyak analiz reaksiyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. GA'nın tek adımlı hidrotermal öztoplanma işleminden sonra Ni parçacıkları basitçe GA'nın, Ni²⁺ içeren çözeltiye daldırılarak yüzeyine tutturulmuştur. Süperkritik CO₂ kurutmasından sonra, Ni parçacıkları 700°C'de H₂/Ar akışı altında ısıl indirgenmesiyle metalik Ni nanoparçacıklarına (Ni/GA) dönüştürülmüştür. Isıl ağırlık ölçüm analizlerine göre, Ni/GA'nın nikel yüklemesi kütlece %37.7'dir. STEM çekimleri yüksek derecede dağınık Ni nanoparçacıklarının çapını yaklaşık olarak 10 nm olarak vermiştir. Bu hazırlanan katalizör 600 °C'de, 30,000 mL NH₃ sa⁻¹ g_{kat}⁻¹ akış altında %56.2 amonyak dönüşümü vermiştir. Ancak 600 °C'den yüksek sıcaklıklarda deaktive olmuştur. Bu durumu aşmak için, K eklenmiş Ni/GA katalizörleri (Ni/GA-K) üretilmiştir çünkü K Ni nanoparçacıklarının toplanmasını engellemektedir^[3]. Aslında kütlece %4 K eklenmiş katalizör 700 °C'de, 30,000 NH₃ sa⁻¹ g_{kat}⁻¹ akış altında stabil %79.3 dönüşüm göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: amonyak ayrıştırma, grafen aerojel, nikel nanoparçacıkları

Kaynaklar

[1] Schüth, F., et al (2012). Energy & Environmental Science, 5(4), 6278-6289.

[2] Oztuna, F. E., et al (2017). Electrochimica Acta, 250, 174-184.

[3] Yin, S. F., et al (2004). Applied Catalysis A: General, 277(1-2), 1-9.

O-25

CO_x-Free Hydrogen Production from Ammonia Decomposition over MOF-derived Highly Dispersed Fe-based Catalysts

Özge AKARÇAY^{a,b}, Samira Fatma KURTOĞLU^{a,c}, Alper UZUN^{a,c,d} *

^aDepartment of Chemical and Biological Engineering, Koç University, Rumelifeneri Yolu, Sariyer, 34450 Istanbul, Turkey;

^bTurkish Petroleum Refineries Co. (TUPRAS) R&D Center, Korfez, Kocaeli, 41790 (Turkey)

^cKoç University TÜPRAŞ Energy Center (KUTEM), Koç University, Rumelifeneri Yolu, Sariyer, 34450 Istanbul, Turkey;

^dKoç University Surface Science and Technology Center (KUYTAM), Koç University, Rumelifeneri Yolu, Sariyer, 34450 Istanbul, Turkey
auzun@ku.edu.tr

H₂ is a clean energy source; however, it encounters storage and transportation limitations. Ammonia (NH₃) has high volumetric and gravimetric H₂ density and is one of the most promising H₂ vectors^[1]. Ru-based catalysts are the best performing ones in NH₃ decomposition, but they suffer from high cost. Fe-based catalysts are considered as economic alternatives for ammonia decomposition. Recently, metal organic frameworks have been used as precursors for preparing stable and diverse materials such as porous carbon, metal oxides and carbon embedded metal nanoparticles offering great potential in the area of catalysis^[2]. Here, we utilized Fe-BTC (iron 1,3,5-benzenetricarboxylic acid) derived highly dispersed and loaded, carbon supported Fe-based catalysts for ammonia decomposition. Six different catalysts were synthesized by pyrolysis of Fe-BTC at 400, 450, 500, 600, 650 and 900°C under N₂ environment for 8 h. Characterization by XRD, SEM and Raman spectroscopy shows that as pyrolysis temperature decreases, nanoparticle size decreases and the graphitic degree of the support increases. Resultant catalysts were activated at 500°C under NH₃ flow for 15h and then tested for ammonia decomposition at temperatures up to 500°C. Results show that small metal particle size and higher graphitic degree of carbon support have a positive effect on catalytic performance. For the sample pyrolyzed at 400 °C (Fe-BTC@400), 85.5±0.5% conversion was achieved at a space velocity of 4000 cm³ NH₃ h⁻¹ g_{cat}⁻¹ and at 500°C. In brief, Fe-based catalysts consisting of small iron nanoparticle sizes (<6nm) at very high loadings (up to 50 wt.%) were prepared with negligible sintering after harsh reaction conditions. Furthermore, it was shown that one of these carbon embedded Fe catalyst provides high conversion at quite low temperatures compared to many other Fe-based catalysts in the literature which provide high performance for ammonia decomposition at 700°C or higher.

Keywords: Fe-BTC, MOF-derived catalysts, Ammonia decomposition

References

- [1] S. Mukherjee, S. V. Devaguptapu, A. Sviripina, C.R.F. Lun, G. Wu, Applied Catalysis B: Environmental, 226 (2018) 162-181.
[2] L. Oar-Arteta, T. Wezendonk, X. Sun, F. Kapteijn, J. Gascon, Materials Chemistry Frontiers, 1 (2017) 1709-45.

O-25

Yüksek Dağılımlı Fe-bazlı Metal Organik Kafesten Türetilmiş Katalizörler Üzerinde Amonyaktan Hidrojen Üretimi

Özge AKARÇAY^{a,b}, Samira Fatma KURTOĞLU^{a,c}, Alper UZUN^{a,c,d} *

^aKimya ve Biyoloji Mühendisliği, Koç Üniversitesi, Rumelifeneri Yolu, Sarıyer, 34450 İstanbul, Türkiye;

^bTürkiye Petrol Rafinerileri Aş. (TÜPRAŞ) AR-GE Merkezi, Körfez, 41790 Kocaeli, Türkiye;

^cKoç Üniversitesi TÜPRAŞ Enerji Merkezi (KUTEM), Koç Üniversitesi, Rumelifeneri Yolu, Sarıyer, 34450 İstanbul, Türkiye;

^dKoç Üniversitesi Yüzey Teknolojileri Araştırma Merkezi (KUYTAM), Koç Üniversitesi, Rumelifeneri Yolu, Sarıyer, 34450 İstanbul, Türkiye;
auzun@ku.edu.tr

H₂ temiz bir enerji kaynağıdır, ancak, H₂'nin depolanması ve taşınmasıyla ilgili sorunlar vardır. Amonyak, yüksek hacimsel ve ağırlıksal H₂ yoğunluğu ile gelecek vaat eden H₂ vektörlerinden biridir^[1]. Ru-bazlı katalizörler NH₃ bozunum reaksiyonunda en iyi çalışan katalizördür. Ancak, Ru-bazlı katalizörlerin yüksek maliyet ve düşük miktarından dolayı kullanımı uygulanabilir değildir. Fe-bazlı katalizörler ise ekonomik açıdan avantajlı alternatif katalizörler olarak değerlendirilir. Yakın zamanda, metal organik kafesler çok daha yüksek kararlılıkta ve çeşitlilikle materyaller olan gözenekli karbon, metal oksitler ve karbon içine gömülü metal nanoparçacıkları sentezlemek için öncül malzemeler olarak kullanılmaya başlanmıştır^[2]. Bu çalışmada, Fe-BTC (demir 1,3,5-benzentrikarboksilik asit) metal organik kafesinden türetilmiş, yüksek dağılım ve yükleme miktarına sahip karbon destekli Fe-bazlı katalizörler amonyak bozunumunda kullanılmıştır. 6 farklı katalizör, azot gazı altında 400, 450, 500, 600 ve 900°C sıcaklıklarında, 8 saat boyunca ısı bozunum yolu ile sentezlenmiştir. XRD, SEM ve Raman spektroskopisi sonuçları göstermektedir ki ısı bozunum sıcaklığı düşüktükçe nanoparçacık boyutu düşmüştür ve karbon destek malzemesinin grafit özelliğinin oranı artmıştır. Elde edilen katalizörler, 500°C'de 15 saat aktive edilmiş ve 500°C'ye kadar değişen farklı sıcaklıklarda saf amonyak altında amonyak bozunum reaksiyonu için test edilmiştir. Sonuçlar küçük metal nanoparçacık boyutunun ve destek malzemesinin grafitik özelliğinin artmasının katalitik performansı pozitif yönde etkilediğini göstermiştir. 400°C'de ısı bozunuma uğramış Fe-BTC@400 katalizörü için 4000 cm³ NH₃ h⁻¹ g_{kat}⁻¹ akışta, 500°C'de, 85.5±0.5 % dönüşüm değeri elde edilmiştir. Özetle, bu çalışmada yüksek demir yüklemesine (kütlece %50'ye kadar) ve küçük metal parçacık boyutuna sahip (<6nm) demir bazlı katalizörlerin sentezlendiği ve reaksiyon koşullarında parçacık topaklaşması olmadığı gösterilmiştir. Ayrıca, bu karbon içine gömülü demir katalizörlerin, literatürdeki bulunan ve 700°C ve üzerinde iyi performans veren çoğu demir-bazlı katalizörün aksine oldukça düşük sıcaklıklarda yüksek aktiflik verdiği gösterilmiştir.

Anahtar kelimeler: Fe-BTC, MOF-türevi malzemeler, amonyak ayrıştırması

Referanslar

[1] S. Mukherjee, S. V. Devaguptapu, A. Sviripina, C.R.F. Lun, G. Wu, Applied Catalysis B: Environmental, 226 (2018) 162-181.

[2] L. Oar-Arteta, T. Wezendonk, X. Sun, F. Kapteijn, J. Gascon, Materials Chemistry Frontiers, 1 (2017) 1709-45.

O-26

High Activity of Copper(0) Nanoparticles in the Absence And Presence of Oleylamine in the Dehydrogenation Dimethylamine BoraneSibel DUMAN^a and Saim ÖZKAR^b^a*Department of Chemistry, Bingol University, Bingol, 12000, Turkey, sduman@bingol.edu.tr*^b*Department of Chemistry, Middle East Technical University, Ankara, 06531, Turkey*

Recent studies have been shown that interest to searching suitable materials is rapidly increasing for efficient supply of pure hydrogen to fuel cells[1]. There are various solid materials such as metal hydrides (amine-boranes)[2], carbon based materials (carbon nanotubes, graphene)[3], metal organic frameworks[4] investigated for hydrogen storage materials however the low density of hydrogen makes it difficult to store it in compressed or liquefied form. Among these materials, amine-boranes have been identified as the leading candidates for chemical hydrogen storage because of their high hydrogen contents [5]. One of the most interesting amine-boranes for hydrogen storage is a dimethylamine-borane complex (DMAB) since it can liberate a theoretical quantity of 3.5 wt% H₂ [6].

Herein, it is presented a complete work including (i) synthesis and comparison of catalytic activities, (ii) effect of initial [OAm]/[Cu] molar ratio on the catalytic activity, (iii) determination of activation parameters, (iv) demonstration of the catalytic lifetime, (v) testing isolability and reusability, (vi) quantitative kinetic poisoning experiments using 1,10-phenanthroline to find a corrected TTO and TOF values on a per-active-copper-atom basis, (vii) characterization using advanced technological spectroscopy of Cu(0) NPs in the absence and presence of OAm for dehydrogenation of DMAB at 50.0±0.1°C.

Keywords: Copper nanoparticles, Oleylamine, Dimethylamine-borane, Dehydrogenation.

References

- [1] IAC Report, Lighting the Way Towards a Sustainable Energy Futures, Interacademy Council, Amsterdam, (2007).
[2] W. Grochala, P. P. Edwards, Chem. Rev., 104 (2004) 1283-1316.
[3] P. Chen, Z. T. Xiong, J. Z. Luo, J. Y. Lin, K. L. Tan, Nature, 420 (2002) 302-304.
[4] J. A. Rood, B. C. Noll, K. W. Henderson, Inorg. Chem., 45 (2006) 5521-5528.
[5] F. H. Stephens, V. Pons, R. T. Baker, Dalton Trans., (2007) 2613-2626.
[6] C.A. Jaska, K. Temple, A.J. Lough, I. Manners, Chem. Commun. (2001) 962-963.

O-26

Dimetilamin-Boranın Dehidrojenlenmesinde Oleyilamin Yokluğunda ve Varlığındaki Bakır(0) Nanopartiküllerinin Yüksek Aktivitesi

Sibel DUMAN^a ve Saim ÖZKAR^b

^aKimya Bölümü, Bingöl Üniversitesi, Bingöl, 12000, Türkiye, sduman@bingol.edu.tr

^bKimya Bölümü, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara, 06531, Türkiye

Son çalışmalarda, saf hidrojenin yakıt hücrelerini verimli bir şekilde beslenmesi için uygun materyalleri araştırmaya olan ilginin hızla arttığı gösterilmiştir[1]. Hidrojen depolama materyalleri için araştırılan metal hidritler (amin-boranlar)[2], karbon bazlı malzemeler (karbon nanotüpler, grafen)[3], metal organik çerçeveler[4] gibi çeşitli katı malzemeler vardır. Bu malzemeler arasında, amin-boranlar, yüksek hidrojen içerikleri nedeniyle kimyasal hidrojen depolaması için önde gelen adaylar olarak tanımlanmıştır[5]. Hidrojen depolanması için en ilginç amin-boranlardan biri, ağırlıkça %3.5 H₂ açığa çıkarabilmesi nedeniyle bir dimetilamin-boran (DMAB) kompleksidir[6].

Burada, DMAB'nin 50.0±0.1°C'de katalitik dehidrojenasyonu için OAm yokluğunda ve varlığındaki Cu(0) nanopartiküllerinin (i) sentezlerini ve katalitik aktivitelerinin karşılaştırılmasını, (ii) başlangıçtaki [OAm]/[Cu] molar oranının katalitik aktivite üzerine etkisini, (iii) aktivasyon parametrelerinin belirlenmesini, (iv) katalitik ömrünün belirlenmesini, (v) izole edilebilirliğinin ve yeniden kullanılabilirliğinin test edilmesini, (vi) aktif bakır-atom bazında düzeltilmiş TTO ve TOF değerlerini bulmak için 1,10-fenantrolin kullanarak yapılan niceliksel kinetik zehirlenme deneylerini, (vii) İleri teknolojik spektroskopiler kullanılarak karakterizasyonunu içeren eksiksiz bir çalışma sunulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Bakır nanopartikülleri, Oleyilamin, Dimetilamin-boran, Dehidrojenlenme.

Kaynaklar

- [1] IAC Report, Lighting the Way Towards a Sustainable Energy Futures, Interacademy Council, Amsterdam, (2007).
 [2] W. Grochala, P. P. Edwards, Chem. Rev., 104 (2004) 1283-1316.
 [3] P. Chen, Z. T. Xiong, J. Z. Luo, J. Y. Lin, K. L. Tan, Nature, 420 (2002) 302-304.
 [4] J. A. Rood, B. C. Noll, K. W. Henderson, Inorg. Chem., 45 (2006) 5521-5528.
 [5] F. H. Stephens, V. Pons, R. T. Baker, Dalton Trans., (2007) 2613-2626.
 [6] C.A. Jaska, K. Temple, A.J. Lough, I. Manners, Chem. Commun. (2001) 962-963.

O-27

Synthesis of Ceria Supported Manganese(0) Nanoparticle Catalysts and Their Catalytic Use in Hydrogen Generation from Hydrolysis of Sodium Borohydride

Sibel DUMAN^a and Saim ÖZKAR^b

^aDepartment of Chemistry, Bingol University, Bingol, 12000, Turkey, sduman@bingol.edu.tr

^bDepartment of Chemistry, Middle East Technical University, Ankara, 06531, Turkey

The use of hydrogen as an environmentally benign energy carrier is expected to play a vital role in transition from fossil fuels to the renewable energy sources on the way towards a sustainable energy future [1]. However, the efficient and safe storage of hydrogen has been still a big issue in applications using hydrogen as energy carrier [2]. Boron based compounds such as sodium borohydride [3], ammonia-borane [4], and dimethylamine-borane [5] have been considered as solid hydrogen storage materials. Among them, sodium borohydride (SBH, NaBH₄) appears to be the most promising candidate for safe and efficient hydrogen storage in portable onboard applications due to many advantageous properties such as non-flammable, nontoxic, high hydrogen storage capacity of (10.8% wt) [6].

Herein it is reported the preparation of ceria supported manganese(0) nanoparticles (Mn/CeO₂) and their catalytic use in hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride. They could be isolated from the reaction solution by centrifugation as stable nanopowders and characterized by BET, UV-vis, XRD, SEM, SEM-EDX, TEM, STEM and XPS techniques. All the results reveal the formation of uniformly dispersed manganese nanoparticles on the surface of ceria nanopowders. Ceria supported manganese(0) nanoparticles are found to be highly active, recyclable and long lived catalyst with a total turnover number of 45,000 in hydrogen generation from the hydrolysis of NaBH₄ retaining the initial activity even after the fifth use at 25.0 ± 0.1 °C.

Keywords: Manganese nanoparticles, Sodium borohydride, Hydrolysis, Ceria.

References

- [1] U. Eberle, M. Felderhoff, F. Schüth, *Angew Chemie - Int Ed.*, 48(2009) 6608–6630.
- [2] J. A. Turner, *Science*, 305 (2004) 972–974.
- [3] M. Zahmakiran, S. Özkar, *Langmuir*, 25 (2009) 2667–3678.
- [4] M. Zahmakiran, S. Özkar, *Top. Catal.*, 56 (2013) 1171–1183.
- [5] S. Duman, S. Özkar, *ChemCatChem*, 9 (2017) 2588–2598.
- [6] EIA. Annual Energy Outlook 2016. US Energy Inf Adm 2016:ES-5. doi:EIA-0383(2016).

O-27**Seria Destekli Mangan(0) Nanopartikül Katalizörlerinin Sentezi ve Sodyum Borhidrürün Hidrolizinden Hidrojen Üretimi için Katalitik Kullanımı**Sibel DUMAN^a ve Saim ÖZKAR^b^a*Kimya Bölümü, Bingöl Üniversitesi, Bingöl, 12000, Türkiye, sduman@bingol.edu.tr*^b*Kimya Bölümü, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara, 06531, Türkiye*

Hidrojenin çevresel olarak iyi niyetli bir enerji taşıyıcısı olarak kullanılmasının, sürdürülebilir bir enerji geleceğine giden yolda, fosil yakıtlardan yenilenebilir enerji kaynaklarına geçişte hayati bir rol oynaması beklenmektedir[1]. Ancak, hidrojenin verimli ve güvenli bir şekilde depolanması, enerji taşıyıcı olarak hidrojen kullanan uygulamalarda hala büyük bir sorundur[2]. Boron bazlı bileşikler, örneğin sodyum borohidrit[3], amonyak-boran[4] ve dimetilamin-boran[5] katı hidrojen depolama malzemeleri olarak kabul edilmiştir. Bunlar arasında, sodyum borhidrür (SBH, NaBH₄), yanıcı olmayan, toksik olmayan, yüksek hidrojen depolama kapasitesi (ağırlıkça %10.8) gibi birçok avantajlı özellikten ötürü taşınabilir yerleşik uygulamalarda güvenli ve verimli hidrojen depolaması için en umut verici aday olarak görünmektedir[6].

Burada, sodyum borhidrürün hidrolizinden hidrojen üretiminde seria destekli mangan(0) nanopartiküllerinin (Mn/CeO₂) hazırlanması ve bunların katalitik kullanımı bildirilmektedir. Nanopartiküller reaksiyon çözeltisinden kararlı nanopowder olarak santrifüjleme yoluyla izole edilebilmekte ve BET, UV-vis, XRD, SEM, SEM-EDX, TEM, STEM ve XPS teknikleri ile karakterize edilebilmektedir. Tüm sonuçlar, seria nanotozlarının yüzeyinde düzgün dağılmış mangan nanopartiküllerinin oluşumunu ortaya koymaktadır. Seria destekli mangan(0) nanopartiküllerin, 25.0±0.1°C'de beşinci kullanımdan sonra bile ilk aktiviteyi koruyan NaBH₄ hidrolizinden hidrojen üretiminde 45.000 toplam devir sayısı ile yüksek derecede aktif, geri dönüştürülebilir ve uzun ömürlü bir katalizör olduğu bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Mangan nanopartikülleri, Sodyum borhidrür, Hidroliz, Seria.

Kaynaklar[1] U. Eberle, M. Felderhoff, F. Schüth, *Angew Chemie - Int Ed.*, 48(2009) 6608–6630.[2] J. A. Turner, *Science*, 305 (2004) 972–974.[3] M. Zahmakiran, S. Özkar, *Langmuir*, 25 (2009) 2667–3678.[4] M. Zahmakiran, S. Özkar, *Top. Catal.*, 56 (2013) 1171–1183.[5] S. Duman, S. Özkar, *ChemCatChem*, 9 (2017) 2588–2598.

[6] EIA. Annual Energy Outlook 2016. US Energy Inf Adm 2016:ES-5. doi:EIA-0383(2016).

O-28

Reaction Kinetics Modeling as an Alternative to Dynamometer in Engine & Aftertreatment System Calibration

Selmi Erim BOZBAĞ¹, Hande GÜNEŞ¹, Fatih TEVKÜR², Mutlu ŞİMŞEK², Onur DEMİR², Deniz ŞANLI², Barkın ÖZENER², Feyza GÖKALİLER², Gokhan HISAR², Can ERKEY^{1,3,*}

¹*Department of Chemical and Biological Engineering, Koç University, Sarıyer, 34450, Istanbul, Turkey*

²*Ford Otosan R&D Center, Sancaktepe, 34885, Istanbul, Turkey*

³*Koç University TUPRAS, Energy Center (KUTEM), Koç University, Sarıyer, 34450, Istanbul, Turkey*
cerkey@ku.edu.tr

Calibration of aftertreatment systems (ATS) are conventionally accomplished with the help of dynamometer or vehicle tests that span the entire operation region of an engine. However, such tests are very long, cumbersome, labor intensive and expensive. An alternative is to utilize models for the reactors which make up the ATS. For accuracy of such models, it is necessary to realistically account for the underlying surface chemistry of the ATS catalysts. Therefore, detailed reaction kinetics modeling of the ATS catalysts based on the fundamental pathways of the chemical reactions occurring on the surface of the catalysts can be employed, thereby allowing one to predict the behavior of the ATS at different operating conditions. Thus, the optimum control strategy that minimizes the tailpipe CO, hydrocarbon (HC) and NO_x levels even at very transient drive cycles such as WHTC (World Harmonized Transient Cycle) can be developed. In this study, models for commercial honeycomb Diesel Oxidation Catalyst (DOC) and Selective Catalytic Reduction (SCR) reactors with PtPd/alumina and Cu-chabazite catalysts, respectively, were developed. For the DOC, a kinetics model consisting of CO, HC and NO oxidation and their cross reactions were used using Langmuir-Hinshelwood type rate expressions. For SCR, a single and multi-Cu site detailed reaction kinetics models were developed. All SCR related reactions (NH₃ adsorption, desorption, NH₃ oxidation, NO oxidation, Standard SCR, Fast SCR, NO₂-SCR, ammonium nitrate and N₂O formation) were considered. Models for both reactors included mass transport effects. The validation of the kinetic models was carried out using the steady and transient drive cycle data obtained with dynamometer tests using full-scale catalysts. Both models predictions were in very good agreement with the measured data. The developed kinetic models were further utilized in the optimization of the reactor sizes for various engine and ATS applications. In one case study, the optimum SCR sizes for ATS of a non-road mobile machinery that would be compatible with Tier 4&5 regulations were determined via kinetic model. In another case study, the kinetic model was employed for the assessment of different catalyst suppliers via performance analysis during on-road drive cycles. Employing the kinetic model in these studies was found to provide exceptional advantages in terms of time, money, as well as labor since the work that would take months to complete with dynamometer or vehicle tests can be accomplished with a very high accuracy within significantly shorter time periods.

Keywords: Aftertreatment, Emission, Catalyst, DOC, SCR, Modeling.

O-28

Dinamometre ile Motor ve Motor Sonrası Emisyon Azaltma Sistemlerinin Kalibrasyonuna Alternatif bir Yöntem Olarak Reaksiyon Kinetik Modellemesi

Selmi Erim BOZBAĞ¹, Hande GÜNEŞ¹, Fatih TEVKÜR², Mutlu ŞİMŞEK², Onur DEMİR²,
Deniz ŞANLI², Barkın ÖZENER², Feyza GÖKALİLER², Gökhan HİSAR², Can ERKEY^{1,3,*}

¹Dkimya ve Biyoloji Mühendisliği Bölümü, Koç Üniversitesi, Sarıyer, 34450, İstanbul, Türkiye.

²Ford Otosan Ar&Ge Merkezi, Sancaktepe, 34885, İstanbul, Türkiye

³Koç University TUPRAS, Enerji Merkezi (KUTEM),
Koç Üniversitesi, Sarıyer, 34450, İstanbul, Türkiye.
cerkey@ku.edu.tr

Motor sonrası emisyon azaltma sistemlerinin (ATS) kalibrasyonu geleneksel olarak motorun bütün çalışma aralığını kapsayan dinamometre ya da araç testleriyle yapılmaktadır. Ancak bu testler pahalı ve külfetli olup çok uzun zaman alırlar ve yoğun iş gücüne ihtiyaç duyarlar. Buna alternatif olarak ATS'yi oluşturan her bir reaktörün fizikokimyasal modeli kullanılabilir. Doğru modeller oluşturabilmek için ATS katalizörlerinde gerçekleşen olayların yüzey kimyasının anlaşılması gereklidir. Bu yüzden ATS katalizörlerinin yüzeyinde gerçekleşen kimyasal reaksiyonların ana yollarını temel alan, detaylı reaksiyon kinetiği modelleri, ATS'nin farklı koşullardaki davranışlarını tahmin etmek için kullanılabilir. Bu yöntemle, WHTC gibi yatışkın olmayan sürüş döngülerinden çıkan CO, hidrokarbon (HC) ve NO_x seviyelerini en aza indirecek optimum kontrol stratejisi geliştirilebilir. Bu çalışmada, PtPd/alumina içeren ticari petek şekilli dizel oksidasyon katalizör (DOC) reaktörü ve Cu-şabazit içeren seçici katalitik indirgenme (SCR) reaktörünün modelleri geliştirilmiştir. DOC için, Langmuir-Hinshelwood tipi hız ifadeleriyle CO, HC ve NO oksidasyonu ve bu bileşenlerin birbirleriyle olan reaksiyonlarını içeren bir kinetik model kullanılmıştır. SCR için tek ve çok-Cu siteli detaylı kinetik modeller geliştirilmiştir. SCR ile ilgili bütün reaksiyonlar (NH₃ adsorpsiyonu, desorpsiyonu, NO oksidasyonu, standart SCR, hızlı SCR, NO₂-SCR, amonyum nitrat ve N₂O oluşumları) göz önünde bulundurulmuştur. İki reaktör için kullanılan model de kütle aktarım olaylarını içermektedir. Kinetik modellerin doğrulaması için tam boyutlu katalizörler ile yatışkın ve yatışkın olmayan sürüş döngüleri ile yapılan dinamometre deneylerinin sonuçları kullanılmıştır. İki modelin sonuçları da deney sonuçları ile uyumludur. Geliştirilen kinetik modeller farklı motor ve ATS uygulamaları için gerekli reaktör büyüklüklerinin optimizasyonunda da kullanılmıştır. Bu çalışmalardan birinde, Tier 4&5 regülasyonlarıyla uyumlu bir yol-dışı mobil ekipmanın ATS'indeki SCR büyüklükleri kinetik model kullanılarak optimize edilmiştir. Başka bir çalışmada ise, geliştirilen kinetik model, yolda sürüş döngülerinin performans analizinde kullanılarak, farklı katalizör tedarikçilerinin değerlendirilmesinde rol oynamıştır. Dinamometre ya da araç testi ile aylarca sürececek bu çalışmalarda, kinetik modellemenin kullanılması para, zaman ve iş gücü açısından büyük avantaj sağlamış ve sonuçlar kısa sürede yüksek doğruluk payıyla elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Motor sonrası emisyon azaltma, ATS, Emisyon, Katalizör, DOC, SCR, Modelleme.

O-29

Cu/SiO₂ as a New Catalyst for the Direct Stepwise Conversion of Methane to Methanol

Selmi E. BOZBAĞ^{1,2,+}, Petr SOT^{1,2}, Maarten NACHTEGAAL¹, Marco RANOCCHIARI¹,
Jeroen A.VAN BOKHOVEN^{1,2,*}, Carl MESTERS³

¹Paul Scherrer Institute, Villigen, CH-5232 Switzerland.

²ETH Zurich, Institute for Chemical and Bioengineering, Wolfgang-Pauli-Strasse 10, CH-8093 Zurich, Switzerland.

³Shell Technology Center Houston, 3333 Highway 6 South, Houston, TX 77083, USA

⁺Current Address: Department of Chemical and Biological Engineering, Koç University, Sarıyer, 34450, Istanbul, Turkey
jeroen.vanbokhoven@chem.ethz.ch.

Direct stepwise conversion of methane to methanol using Cu-zeolites has been receiving increased attention in the last decade due to very high selectivity of the process toward methanol. The process consists of the activation of O₂ on oxo-copper sites at high temperatures followed by reaction of these sites with methane to result in stable chemisorbed intermediate which is then followed by the formation of methanol via hydration. The formation of the active oxo-copper site with desired nature and the structure of the usually require the confined cage-like environment of crystalline zeolites. In this study, we show that the latter statement is not necessarily universal and when activated at higher temperatures (>500 °C) amorphous SiO₂ supported Cu can also be used for direct stepwise conversion of methane to methanol with yields similar or higher than some of the Cu-zeolites. For Cu/SiO₂, the yield increased with increased O₂ activation temperature. When the O₂ activation was carried out at 800 °C, the methanol yield of the cycle showed an increasing trend as a function of Cu loading up to 2 wt. % Cu (reaching 11.5 μmol/g_{catalyst}) above which decreased up to 30 wt. % Cu (leveling to 1 μmol/g_{catalyst}). The increased yield correlated with the desorption of the H₂O from the surface with increased activation temperature as characterized using Mass Spectroscopy and *in-situ* X-ray absorption near-edge spectroscopy (XANES). Ultraviolet-visible (UV-vis) spectroscopy indicated the presence of a charge transfer band around 22700 cm⁻¹ formed at high temperatures and disappeared after interaction with methane which may be associated with active site(s). Additionally, X-ray diffraction (XRD) and Transmission Electron Microscopy (TEM) indicated the presence of CuO nanoparticles on SiO₂ which may also have a role in the production of methanol.

Keywords: Methane, methanol, copper, silica, UV-vis, XRD, XANES.

O-29

Cu/SiO₂'nin Metanın Metanole Doğrudan Aşamalı Dönüşümünde Yeni Bir Katalizör Olarak Kullanılması

Selmi E. BOZBAĞ^{1,2,+}, Petr SOT^{1,2}, Maarten NACHTEGAAL¹, Marco RANOCCHIARI¹, Jeroen A. VAN BOKHOVEN^{1,2,*}, Carl MESTERS³

¹Paul Scherrer Institute, Villigen, CH-5232, İsviçre.

²ETH Zurich, Institute for Chemical and Bioengineering, Wolfgang-Pauli-Strasse 10, CH-8093 Zürich, İsviçre.

³Shell Technology Center Houston, 3333 Highway 6 South, Houston, TX 77083, ABD.

⁺Mevcut adres: Kimya ve Biyoloji Mühendisliği Bölümü, Koç Üniversitesi, Sarıyer, 34450, İstanbul, Türkiye.

jeroen.vanbokhoven@chem.ethz.ch.

Son on yılda Cu-zeolitler metanın metanole doğrudan aşamalı dönüşümün sürecinde elde edilen yüksek metanol seçiciliği sayesinde önem kazanmıştır. Bu süreç, O₂'nin okso-bakır sitelerinde yüksek sıcaklıkta aktivasyonu (>350 °C) ve bunu takiben metan ile etkileşim sonucunda yüzeyde kimyasal adsorplanmış kararlı aramaddede oluşumu (135-220 °C) ve son olarak da hidrasyon yolu ile metanol oluşumundan (25-200 °C) ibarettir. Aktif okso-bakır sitelerinin doğası ve yapısı istenilen şekilde oluşması için genel olarak kristal zeolitlerin sınırlı kafes benzeri ortamı gerekmektedir. Bu çalışmada, zeolitin kristal yapısına gerek olmadan SiO₂ destekli Cu'nun da yüksek sıcaklıkta O₂ aktivasyonu gerçekleştiğinde metanın metanole doğrudan aşamalı dönüşümünde ve zeolitlere benzer veya daha fazla verim ile kullanılabilmesi gösterilmiştir. Cu/SiO₂ kullanıldığında metanol verimi O₂ aktivasyon sıcaklığını artması ile artmıştır. O₂ aktivasyonu 800 °C'de yapıldığında, metanol verimi bakır yükleme miktarına nazaran ağı. %2 Cu miktarına kadar artmış (11.5 µmol/g_{katalizör} değerine ulaşmıştır) ve bu noktadan sonra düşüşe geçmiştir ve ağı. % 30 Cu'da 1 µmol/g_{ckatalizör} değeri elde edilmiştir. Aktivasyon sıcaklığının artışı ile verim artışı, kütle spektroskopisi (MS) ve *in-situ* X-ışını absorpsiyonu yakın-uç spektroskopisi (XANES) kullanılarak yine sıcaklık artışı ile H₂O'nun yüzeyden desorplanmasına korele hareket ettiği belirlenmiştir. Morötesi-görünür (UV-vis) spektroskopisi analizi sonucunda yüksek sıcaklıklarda 22700 cm⁻¹'de şarj transfer bandının oluştuğu belirlenmiş ve bu bandın metan ile etkileşim sonucunda kaybolduğu gözlenmiştir. Bu durum bu bandın aktif site olabileceğine işaret etmiştir. Ayrıca, X-ışını kırınımı (XRD) ve Geçirimli Elektron Mikroskopisi (TEM) SiO₂ yüzeyinde metanol oluşumunda rol sahibi olması muhtemel CuO nanoparçacıklarının varlığını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Metan, metanol, bakır, silika, UV-vis, XRD, XANES.

O-30

Carbon Supported Bimetallic PtCu Nanoparticles by Supercritical Deposition Coupled with Electrochemical Dealloying for ORR

Şansım Bengisu BARIM^a, Selmi Erim BOZBAĞ^a, Haibo YU^b, Rıza KIZILEL^c, Mark AINDOW^b, Can ERKEY^{a,c}

^a*Department of Chemical and Biological Engineering, Koç University, 34450 İstanbul, TURKEY, sbarim14@ku.edu.tr*

^b*Department of Materials Science and Engineering, Institute of Material Science, University of Connecticut, CT 06269-3136 Storrs, USA*

^c*Koç University Tüpraş Energy Center (KUTEM), Koç University, 34450 İstanbul, TURKEY*

Carbon supported bimetallic nanoparticles are used extensively as electrocatalysts for oxygen reduction reaction (ORR) due to their superior electrochemical activities. The composition, size and morphology of these supported metallic nanoparticles strongly depend on the synthesis technique. Supercritical deposition (SCD) emerges as a promising preparation technique because of its many advantages compared to others. We studied the scCO₂ assisted preparation and electrochemical dealloying of Carbon Aerogel (CA)/Carbon Black (Vulcan) supported PtCu bimetallic nanoparticles. For this purpose, three different SCD techniques are investigated: simultaneous, sequential and in-situ SCD. Thermodynamic control of the metal loading and composition is possible with the knowledge of binary adsorption isotherms of Pt and Cu precursors on the surface of the supports for simultaneous SCD, whereas, for sequential SCD single adsorption isotherms are utilized for this purpose. The conversion of metal precursors was carried out both ex-situ and in-situ, either chemically or thermally. The effect of precursor, support type, deposition conditions, deposition approach and deposition conditions along with reduction and annealing conditions on alloying degree, nanoalloy particle morphology and size were investigated. We confirmed the presence of PtCu bimetallic nanoparticles via XRD, TEM and XPS. All samples, regardless of the SCD method have uniformly distributed PtCu bimetallic alloy nanoparticles with narrow pore size distributions on carbon supports. Furthermore, we demonstrated that the average particle size of the PtCu bimetallic nanoparticles can be precisely controlled from 1 to 6 nm during conversion and annealing steps regardless of the metal composition and pore size of the support. Dealloying of the nanocomposites was carried out electrochemically via cyclic voltammetry by selectively leaching Cu into electrolyte resulting surprising nanoparticle morphologies. Electrochemical measurements after dealloying showed enhanced electrochemical activity due to the creation of new Pt active sites after Cu dissolution.

Keywords: Nanoalloys, Supercritical Deposition, ORR, PtCu

O-30

ORR için Karbon Destekli PtCu İkili Nanoalaşımalarının Süperkritik Depozisyon ile Birleştirilmiş Elektrokimyasal Alaşım Bozunması

Şansım Bengisu BARIM^a, Selmi Erim BOZBAĞ^a, Haibo YU^b, Rıza KIZILEL^c, Mark AINDOW^b, Can ERKEY^{a,c}

^a*Kimya ve Biyoloji Mühendisliği Bölümü, Koç Üniversitesi, 01330 İstanbul, TÜRKİYE, sbarim14@ku.edu.tr, sbozbag@ku.edu.tr*

^b*Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Malzeme Bilimleri Enstitüsü, Connecticut Üniversitesi, Storrs, CT 06269-3136, USA*

^c*Koç Üniversitesi Tüpraş Enerji Merkezi (KÜTEM), Koç Üniversitesi, 34450 İstanbul, TÜRKİYE*

Karbon destekli ikili metal alaşım nanoparçacıkları yüksek elektrokimyasal aktiviteleri nedeniyle oksijen indirgenme reaksiyonu için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu destekli metal nanoparçacıklarının bileşimi, parçacık boyutu ve morfolojisi büyük oranda sentez tekniğine bağlıdır. Kullanılan hazırlama teknikleri arasında süperkritik depozisyon (SCD) diğerler teknıklere göre birçok avantajı olduğundan ötürü güçlü bir sentez tekniği olarak ortaya çıkmaktadır. Bu çalışmada Karbon Aerojel (CA)/ Karbon Siyah (Vulcan) destekli PtCu ikili alaşımaları süperkritik depozisyon teknikleri kullanılarak sentezlenmiştir. Bu nedenle, simultane, ardışık ve in-situ SCD metotları kullanılmıştır. Simultane SCD’de destek üzerindeki metal miktarının ve bileşiminin termodinamik kontrolü Pt ve Cu öncüllerinin ikili adsorpsiyon izotermeleri kullanılarak yapılırken, ardışık deposizyonda bu amaçla tekli adsorpsiyon izotermeleri kullanılmıştır. Metal öncüllerinin metal formlarına indirgenmesi kimyasal ya da termal olarak ya depozisyon sonrasında ya da depozisyon sırasında gerçekleştirilmiştir. Metal öncüllerinin, destek malzemesinin, depozisyon koşulları ve metotlarının, indirgenme ve tavlama sıcaklıklarının alaşım oluşturmaya, nanoalaşımaların parçacık boyutu ve morfolojisine etkileri araştırılmıştır. PtCu ikili alaşım nanoparçacıklarının varlığı XRD, TEM ve XPS analizleri ile belirlenmiştir. Ek olarak, indirgenme ve tavlama süreçleri ile ortalama PtCu ikili alaşım nanoparçacık boyutunun 1-6 nm arasında etkili kontrolü, metal bileşiminden ve destek maddesinin gözenek boyutundan bağımsız olarak sağlanmıştır. Alaşım bozunma süreci seçici olarak bakırın elektrolit içerisine çözünmesiyle elektrokimyasal olarak gerçekleştirilmiştir. Bunun için çevirimli voltametri yöntemi kullanılmıştır. Alaşım bozunma sonrası yapılan elektrokimyasal ölçümlerde Cu çözünümünden sonra ortaya çıkan yeni Pt aktif bölgelerinden dolayı gelişmiş aktivite elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Nanoalaşım, Süperkritik Depozisyon, ORR, PtCu

O-31

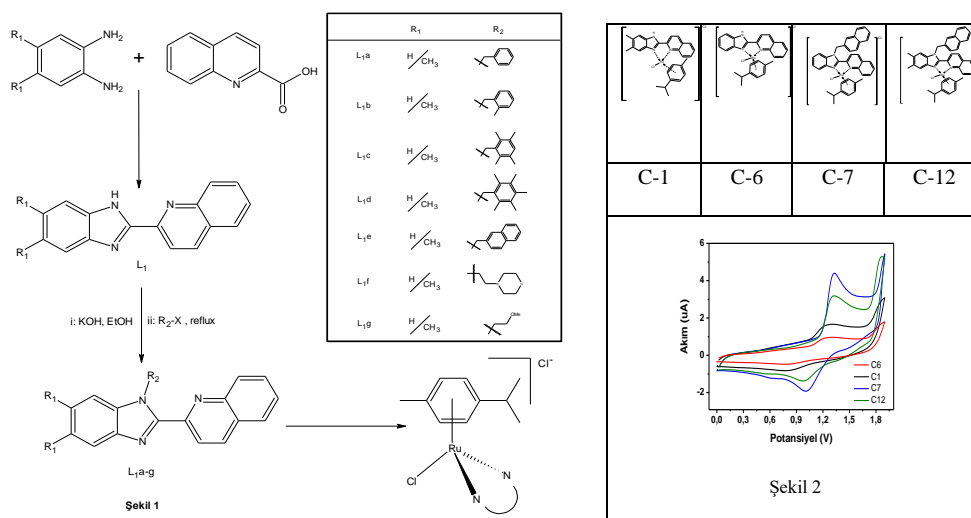
Catalytic Behavior of Ruthenium Complexes Containing Benzimidazole

Ahmet ERDEM, Rafet KILINÇARSLAN

Pamukkale University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Chemistry 2017
 aerdem@pau.edu.tr, rkilincarslan@pau.edu.tr

Ruthenium metal attracts considerable interest in the literature due to its ability to form complexes in different geometries and catalytic diversity due to the many different oxidation steps. This allows ligand diversity and catalytic selectivity [1]. It has been known that compounds bearing benzimidazole rings have antioxidant properties besides antimicrobial, antiallergic, antihelminthic and anticancer activities, and metal complexes have been used as active catalysts in some important catalytic transformations [2].

In this study, NN-type ligands were prepared by following the method shown in the figure. Ruthenium complexes were prepared by reacting these ligands with $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})_2]$ (Figure 1). The structure of the ligands and complexes was determined by NMR spectroscopy, UV-VIS, IR, TGA and LC-MS / MS methods. The electrochemical properties of the complexes were investigated using cyclic voltammetry technique (Figure 2). It has been observed that the complexes exhibit electrochemical and thermal stability. The catalytic activities of the complexes have been investigated in the acetone transfer hydrogenation reaction.



Keywords: Benzimidazole, ruthenium complexes, catalytic activity.

References

- [1] Xi, N., Xu, S., Cheng, Y., Tasker, A.S., Hungate, R.W., Reider, P.J., Regio-controlled synthesis of N-substituted imidazoles, *Tetrahedron Letters*, (2005) 46, 7315-7319.
 [2] Lednicer, D., Mitscher, L.A., *The Organic Chemistry of Drug Synthesis*, John Wiley & Sons, 1977 Vol:1, 471s.

O-31

Benzimidazol İçeren Rutenyum Komplekslerinin Katalitik Davranışları

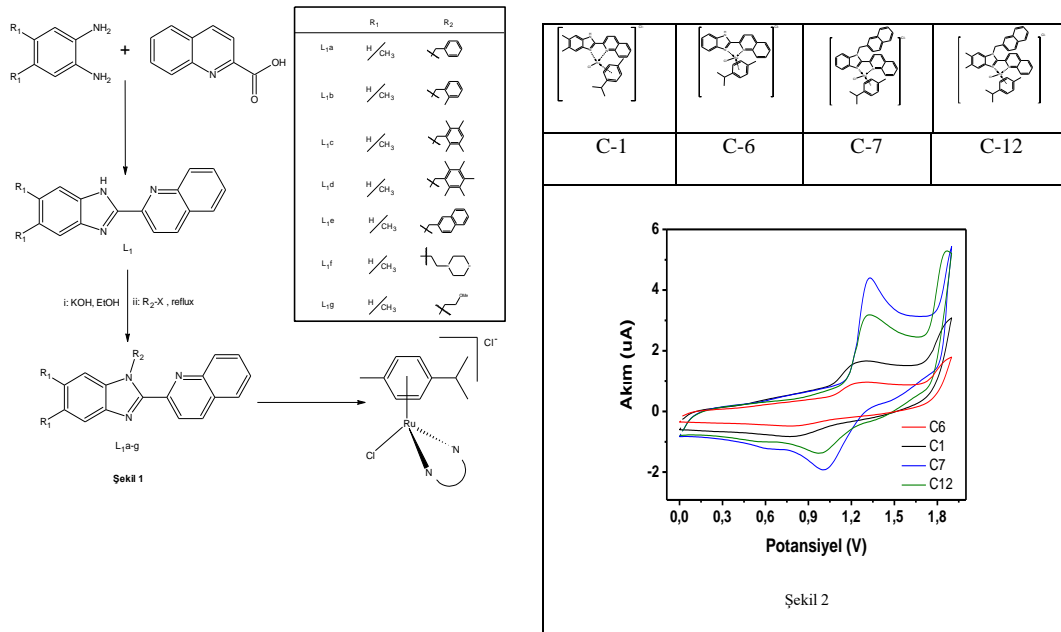
Ahmet ERDEM, Rafet KILINÇARSLAN

Pamukkale Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü 2017
aerdem@pau.edu.tr, rkilincarslan@pau.edu.tr

Rutenyum metali, farklı birçok yükseltgenme basamağına sahip olması nedeni ile farklı geometrilere kompleksler oluşturabilmesi ve katalizde çeşitlilik sağlaması nedeni ile literatürde oldukça ilgi çekmektedir. Bu sayede ligant çeşitliliğine ve katalizde seçiciliğe imkan tanır [1]. Benzimidazol halkası taşıyan bileşiklerin antimikrobiyal, antiallerjik, antihelmentik, antikanser aktivitelerinin yanında antioksidan özelliğe de sahip olmaları yanında son yıllarda metal komplekslerinin bazı önemli katalitik dönüşümlerde etkin katalizör olarak kullanıldıkları bilinmektedir [2].

Bu çalışmada şekilde gösterilen yöntem izlenerek NN-tipi ligantlar hazırlanmıştır. Bu ligantların $[RuCl_2(p\text{-simen})_2]$ ile tepkimesinden rutenyum kompleksleri hazırlanmıştır (Şekil 1). Ligant ve komplekslerin yapısı NMR spektroskopisi, UV-VIS, IR, TGA ve LC-MS/MS yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir. Komplekslerin elektrokimyasal özellikleri döngüsel voltametri tekniği kullanılarak incelenmiştir (Şekil 2). Komplekslerin elektrokimyasal ve termal kararlılık gösterdiği gözlenmiştir. Komplekslerin katalitik aktiviteleri asetefonun transfer hidrojenasyon tepkimesinde incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Benzimidazol, rutenyum kompleksleri, katalitik aktivite.



Kaynaklar

- [1] Xi, N., Xu, S., Cheng, Y., Tasker, A.S., Hungate, R.W., Reider, P.J., Regio-controlled synthesis of N-substituted imidazoles, *Tetrahedron Letters*, (2005) 46, 7315-7319.
[2] Lednicer, D., Mitscher, L.A., *The Organic Chemistry of Drug Synthesis*, John Wiley & Sons, 1977 Vol:1, 471s.

O-32

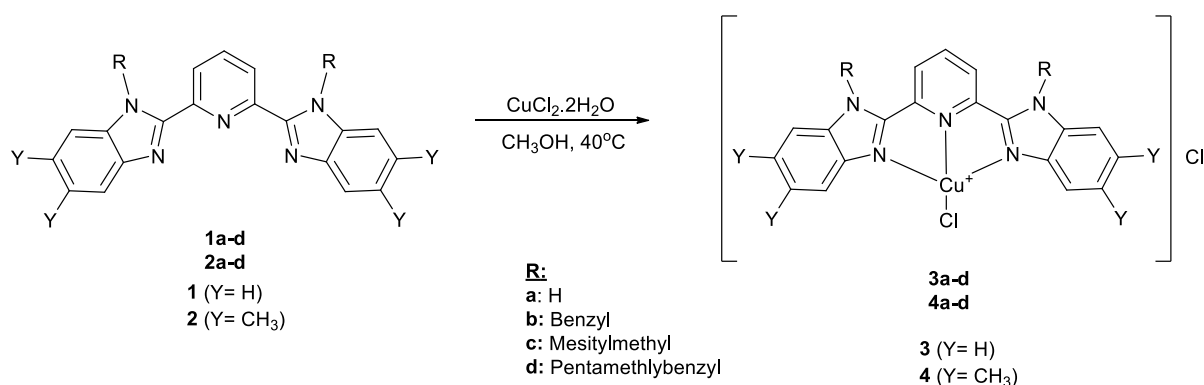
Synthesis of Copper(II) Complexes Bridged by 2,6-bis(benzimidazol-2-yl) Pyridine Derivatives and Their Catalytic Properties in Transfer Hydrogenation

Salih GÜNNAZ^a

^aChemistry Department, University of Ege, 35100 Izmir, TURKEY,
salihgunnaz@gmail.com

In recent years, the coordination chemistry of transition metal ions containing multidentate bis-benzimidazole derivatives have been thoroughly investigated. They have drawn a great deal of attention in various areas, including medicine, research on magnetic properties, photochemistry, materials science and homogeneous catalysis owing to the versatility of their steric and electronic properties. In particular, they have been the reason for their ability to change the electronic properties of the metals are bound to in the metal-catalyzed reduction reactions commonly used in synthetic chemistry. The reduction of carbonyl compounds (C=O) is an important transformation in synthetic organic chemistry since it is a general entry into alcohols.

In this work, a series of monometallic copper(II)¹ complexes with 2,6-bis(benzimidazol-2-yl) pyridine (bzimpy)² derivatives were synthesized and characterized by elemental analysis and spectroscopic methods. The synthesized complexes were used as catalysts in transfer hydrogenation reactions of ketones with alcohols. They were successfully applied in transfer hydrogenation reactions of ketones with alcohols in mild reaction conditions compare to literature.



Keywords: Catalyst, Copper(II), Transfer Hydrogenation.

References

- [1] V.G. Vaidyanathan, B. U. Nair, J. Inorg. Biochem. 93 (2003) 271.
 [2] A.W. Addison, P.J. Burke, J. Heterocycl. Chem. 18 (1981) 803.

O-32

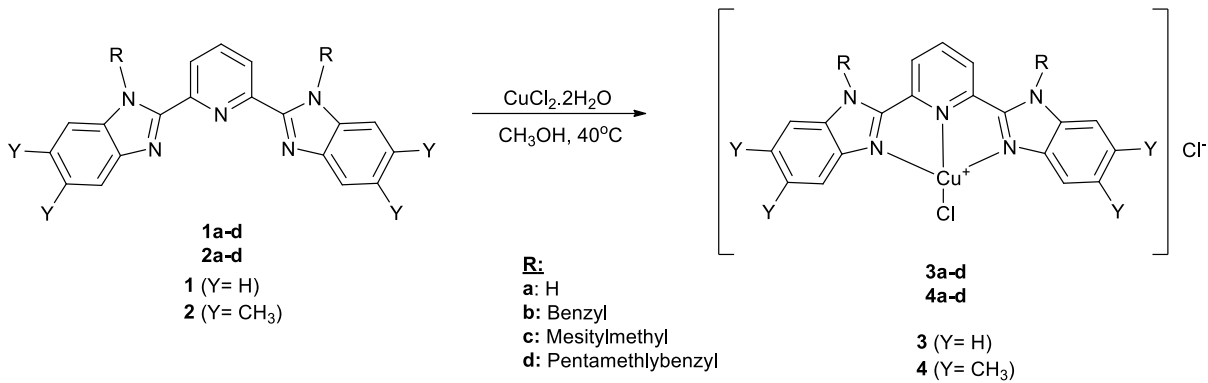
**2,6-bis(benzimidazol-2-il) Piridin Türevleri İçeren Bakır(II)
Komplekslerinin Sentezi ve Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonundaki
Katalitik Özellikleri**

Salih GÜNNAZ^a

^a*Kimya Bölümü, Ege Üniversitesi, 35100 İzmir, TÜRKİYE,
salihgunnaz@gmail.com*

Son yıllarda, multidentat bis-benzimidazol türevlerini içeren geçiş metal iyonlarının koordinasyon kimyası kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Sterik ve elektronik özelliklerinin çok yönlülüğünden dolayı tıp, manyetik özellikler, fotokimya, malzeme bilimi ve homojen kataliz üzerinde araştırmalar gibi çeşitli alanlarda büyük ilgi görmüştür. Özellikle, sentetik kimyada çok kullanılan metal katalizli indirgenme reaksiyonlarında bağlı buldukları metallerin elektronik özelliklerini değiştirebilmeye (artırıp-azaltmaya) olanak sağladıkları için tercih sebebi olmuşlardır. Karbonil bileşiklerinin (C = O) indirgenmesi, sentetik organik kimyada, alkollere genel bir giriş olduğu için önemli bir dönüşümdür.

Bu çalışmada, 2,6-bis (benzimidazol-2-il) piridin (bzimpy)¹ türevleri ile bir dizi monometalik bakır(II)² kompleksleri sentezlenmiş ve elementel analiz ve spektroskopik yöntemler ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen kompleksler, ketonların alkollerle transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında katalizörler olarak kullanılmıştır. Ilımlı reaksiyon koşullarında ketonların alkollerle transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında literatürle karşılaştırıldığında başarılı olmuştur.



Anahtar Kelimeler: Katalizör, Bakır(II), Transfer Hidrojenasyon.

Kaynaklar

- [1] A.W. Addison, P.J. Burke, J. Heterocycl. Chem. 18 (1981) 803.
 [2] V.G. Vaidyanathan, B. U. Nair, J. Inorg. Biochem. 93 (2003) 271.

O-33**A QM Study on Interaction between Au-Re Surfaces and WGS Species**

Ali UZUN^{a,b,c}, Burcu Selen ÇAĞLAYAN^{b,c}, A. Erhan AKSOYLU^{a,b,*}

^a*Department of Chemical Engineering, Boğaziçi University, 34342, Bebek, Istanbul*

^b*SNG&HydTec Lab, Boğaziçi University, Istanbul, Turkey*

^c*Boğaziçi University, Advanced Technologies R&D Center
aksoylu@boun.edu.tr*

Au-Re/CeO₂ catalysts, which have been studied by our group, have stable high activity and selectivity in WGS reaction, especially at high H₂O/CO feed ratios. HRTEM analysis conducted on these samples revealed that possible surface alloy formations^[1]. The aim of the current study is to understand the reasons of stable high activity and selectivity of Au-Re system. In this context, the steps of WGS reaction were investigated at atomic scale through studying the adsorption and coadsorption of its reactants, products and possible intermediate species on Au(111), Re(0001) and Au-Re(0001) surfaces by using DFT modules in CASTEP. The adsorption energies of CO, OH, CO₂, H₂O, HOCO molecules and H atoms on Au(111) and Re(0001) surfaces were calculated and LDOS profiles of these adsorbates for their free and adsorbed states were analyzed. The co-adsorption of CO and OH on Au(111), Re(0001) surfaces was also carried out. Then, Au-Re surface alloys were generated by the addition of Au atoms on Re(0001) surface as point defects. Finally, the adsorption and coadsorption of CO and OH molecules on Au-Re(0001) surface alloys having different Au concentration on Re(0001) were performed. Our DFT results show that Re presence modifies electronic properties of Au in bimetallic Au-Re system; and CO and OH interact to form HOCO, which is the WGS reaction intermediate in carboxyl mechanism, on both monometallic Au and Au sites of bimetallic Au-Re surface alloy having at least 0.5 ML Au concentration. In addition, OH strongly favors adsorption on Re sites on Au-Re surface alloys, which might be an indication that there is a strong driving force for Re to become oxidized and form patches of ReO_x around Au atoms.

Keywords: Water-gas shift (WGS) reaction, Density Functional Theory (DFT), Au-Re Surfaces

Acknowledgements: This work was financially supported by TUBITAK through project 214M170. The financial support provided by Republic of Turkey Ministry of Development for laboratory infrastructure through project 2016K121160 is also greatly acknowledged.

References

[1] B.S. Çağlayan, and A.E. Aksoylu, Catalysis Communications 12 (2011) 1206-1211.

O-33

WGS Reaksiyonunda Varolan Atom ve Moleküller ile Au-Re Yüzeyleri Arasındaki Etkileşim Üzerine QM Çalışma

Ali UZUN^{a,b,c}, Burcu Selen ÇAĞLAYAN^{b,c}, A. Erhan AKSOYLU^{a,b,*}

^aKimya Mühendisliği Bölümü, Boğaziçi Üniversitesi, 34342, Bebek, İstanbul

^bSNG&HydTec Lab, Boğaziçi Üniversitesi, İstanbul

^cBoğaziçi Üniversitesi, İleri Teknolojiler ArGe Merkezi

E-posta: aksoylu@boun.edu.tr

Grubumuz tarafından çalışılmış olan Au-Re/CeO₂ katalizörleri WGS (gaz-buhar geçişi) reaksiyonunda, özellikle de yüksek H₂O/CO besleme oranlarında, sabit yüksek aktivite ve seçiciliğe sahiptir. Örnekler üzerinde yapılan HRTEM analizleri yüzey alayım oluşumlarının mümkün olduğunu ortaya koymuştur^[1]. Bu çalışmanın amacı, Au-Re sisteminin sahip olduğu sabit yüksek aktivite ve seçiciliğin nedenlerini anlamaktır. Bu bağlamda, WGS reaksiyonuna ait reaktanların, ürünlerin ve muhtemel ara ürünlerin Au(111), Re(0001) and Au-Re(0001) yüzeyleri üzerindeki adsorpsiyon ve koadsorpsiyonları CASTEP'in DFT modülleri kullanılarak atomik ölçekte çalışılarak WGS reaksiyonu basamakları incelenmiştir. CO, OH, CO₂, H₂O, HOCO moleküllerinin ve H atomunun Au(111) and Re(0001) yüzeyleri üzerindeki adsorpsiyon enerjileri hesaplanmış ve bu molekül ve atomların serbest ve yüzeye tutunmuş hallerine ait enerji düzeyleri lokal yoğunluğu (LDOS) profilleri analiz edilmiştir. Au(111) ve Re(0001) yüzeyleri üzerinde CO ve OH koadsorpsiyonları da gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, Re(0001) yüzeyi üzerine Au atomlarının noktasal bozukluk olarak eklemesi ile Au-Re yüzey alayımları oluşturulmuştur. Son olarak, farklı Au konsantrasyonlarına sahip Au-Re(0001) yüzey alayımları üzerinde CO ve OH moleküllerinin adsorpsiyon ve koadsorpsiyonları çalışılmıştır. DFT sonuçlarımız, Au-Re iki metalli sistem içindeki Re varlığının Au'nun elektronik özelliklerini değiştirdiğini; ve karboksil mekanizması için WGS reaksiyonu araürünü olan HOCO molekülünü oluşturmak için CO ve OH moleküllerinin tek metalli Au yüzeyinde ve en az 0.5 ML Au konsantrasyonuna sahip iki metalli Au-Re yüzey alayımlarındaki Au siteleri üzerinde etkileşime girdiğini göstermektedir. Ayrıca, OH molekülü Au-Re yüzey alayımlarındaki Re siteleri üzerine daha kuvvetli tutunma eğilimindedir, bu Re'nin okside olması ve Au atomları etrafında ReO_x oluşturması için kuvvetli bir itici güç olduğuna işaret edebilir.

Anahtar Kelimeler: Water-gas shift (WGS) reaksiyonu, Density Functional Theory (DFT), Au-Re Yüzeyler

Teşekkür: Bu çalışma TÜBİTAK 214M170 ve Türkiye Kalkınma Bakanlığı 2016K121160 projesi ile finansal olarak desteklenmiştir.

Kaynaklar

[1] B.S. Çağlayan, and A.E. Aksoylu, Catalysis Communications 12 (2011) 1206-1211.

O-34**Steam Methane Reforming under Concentrated Solar Irradiation**

C. Güvenç OĞULGÖNEN, Serkan KİNCAL, Deniz ÜNER

Middle East Technical University, Chemical Engineering Department, Ankara, 06800, Turkey

Continuous steam methane reforming reaction was carried out in a pilot scale solar reactor – designed, constructed and operated using in-house capabilities (Kincal et al. 2018). One of the primary cost constraints is using solar energy for running industrial scale reactions is the requirement for large scale solar collector/concentrator infrastructure. This work was aimed to target the evaluation of the use of multiple small reactors with cost effective mirror collectors, rather than single large scale reactor. The reaction was studied on 30x30x10 mm, 200 CPSI (cells per inch square) mullite monoliths, loaded with Ni/Al₂O₃ or Pd on CeO₂ catalysts (Kincal et al, 2018). The reaction chamber was constructed from 316 grade stainless-steel components, with a 90mm diameter quartz window on one end to allow for effective energy collection. The reactor was 200mm in total length, 50mm of this is 100mm in diameter (the window side) and the rest was 60mm in diameter (the back end). This enclosure was placed in front of a 70cm diameter parabolic mirror, such that solar irradiation was focused on the 30x30mm face of the monolith. The reactor-dish assembly was mounted on a dual axis solar tracker. Two days of continuous steam methane reactions are conducted on Ni/Al₂O₃ monolith followed by a two-day-experiment on Pd on CeO₂ with dynamic weather conditions, enabling to characterization of the relationship between conversion, temperature and extent of reaction. As such, the design is prone to severe back mixing problems and due to the nature of the heating, serious heat transfer problems as well.

In order to further characterize and optimize the reaction conditions, heat and mass transfer effects, catalyst performances, controlled experiments with a 18kW (3 lamps) high flux solar simulator (HFSS) located in Middle East Technical University (METU) campus are in progress. Initial heating and cooling experiments suggested that 1000 – 1200 °C range is easily attainable on reaction zone with 1lamp with a focal point of 2 cm; however, temperatures sharply decrease to 400 – 500 °C level 3cm around it. The effect of these non-uniform temperatures on the activity and selectivity of Ni/Al₂O₃ catalysts on a conducting (SiC) and a refractory (mullite) substrate will be monitored using a built-in online gas analyzer.

References

1. Kincal S., Üner D., Oğulğönen C. G., Calisan A. (2018). A Low Cost, Continuous H₂-CH₄ Sensor Assembly. Manuscript submitted for publication.
2. Kincal S., Üner D., Oğulğönen C. G., Calisan A. (2018). Steam Methane Reforming over Structured Reactors under Concentrated Solar Irradiation. Manuscript submitted for publication.

O-34**Yoğunlaştırılmış Güneş Enerjisi Altında Stim Metan Reformasyonu**

C. Güvenç OĞULGÖNEN, Serkan KİNCAL, Deniz ÜNER

Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara, 06800, Türkiye

Kurum içi şartlarda tasarlanan, kurulan ve işletilen pilot ölçekli bir sistemde, devamlı şekilde stim metan reformlarına reaksiyonu gerçekleştirilmiştir (Kincal et al. 2018). Endüstri ölçekli reaksiyonların Güneş enerjisi kullanılarak gerçekleştirilmesinin önündeki en önemli maliyet kısıtlarından biri büyük ölçekli kolektör/konsantratör altyapısı maliyetleridir. Bu çalışmanın, çok sayıda küçük ölçekli reaktörlerle düşük maliyetli aynaların, tek ve büyük bir reaktör sistemi yerine kullanılması açısından bir değerlendirme olması hedeflenmiştir. Reformlama reaksiyonu, 30x30x10 mm boyutlu, 200 CPSI (inç kare başına hücre) yoğunluklu Ni/Al₂O₃ ya da Pd/CeO₂ katalizörleri yüklenmiş mullit monolitler üzerinde çalışılmıştır (Kincal et al, 2018). Reaksiyon haznesi, 316 paslanmaz çelikten imâl edilmiştir ve bir uça, enerjiyi verimli şekilde hazneye toplayabilmek için, 90mm genişliğinde quartz bir açıklığa sahiptir. Toplamda 200mm uzunluğa sahiptir. Bu uzunluğun 50mm'si 100mm çaplıdır (açıklık tarafı) ve kalanı 60mm çaptadır (arka bölüm). Reaktör, 70cm çapındaki bir parabolik aynanın karşısında konumlandırılmıştır ve Güneş ışınları, reaktör içine yerleştirilmiş, 30x30mm'lik monolit üzerine yoğunlaştırılmaktadır. Reaktör – ayna sistemi, iki eksenli bir Güneş takip sistemine monte edilmiştir. Toplamda dört gün devam eden stim metan reformlama reaksiyonu Ni/Al₂O₃ ve Pd/CeO₂ katalizörleriyle gerçekleştirilmiş ve dinamik hava koşulları sayesinde, reaksiyon dönüşümü, sıcaklık ve reaksiyonun gerçekleşme düzeyi arasındaki ilişki karakterize edilebilmiştir. Bunlarla birlikte, mevcut tasarım, önemli geri karışma ve ısınma mekanizmalarının doğasına bağlı olarak ciddi ısı transferi problemlerine yatkın durumdadır.

Reaksiyon şartlarını, ısı ve kütle transferi etkilerini, katalizör performanslarını daha ileri düzeyde karakterize ve optimize edebilmek amacıyla, Orta Doğu Teknik Üniversitesi (ODTÜ) kampüsünde bulunan 18kW (3 lambalı) yüksek akıllı Güneş simülatörü kullanılarak tasarlanan kontrollü deneyler devam etmektedir. İlk ısınma ve soğuma deneyleri, 1000 – 1200 °C aralığı sıcaklıkların, 1 lamba kullanılarak elde edilen 2cm çaplı bir odak alanında kolayca ulaşılabildiğini; ancak bu alandan 3cm mesafede, sıcaklıkların hızlı şekilde 400 – 500 °C seviyelerine düştüğünü göstermiştir. Bu değişken sıcaklıkların Ni/Al₂O₃ katalizörünün aktivitesine ve seçiciliğine, ısı iletken (SiC) ve refrakter özellikli (mullit) monolitler üzerinde nasıl etki edeceği, kurum içi şartlarla tasarlanan ve çevrimiçi ölçüm yapabilen bir gaz analizörüyle tayin edilecektir.

Kaynaklar

1. Kincal S., Üner D., Oğulğöner C. G., Calisan A. (2018). A Low Cost, Continuous H₂-CH₄ Sensor Assembly. Manuscript submitted for publication.
2. Kincal S., Üner D., Oğulğöner C. G., Calisan A. (2018). Steam Methane Reforming over Structured Reactors under Concentrated Solar Irradiation. Manuscript submitted for publication.

O-35

Recent Catalyst Applications in TÜPRAŞ Refineries

Serdar ÇELEBİ¹, Yeşim TEKE¹, Cem AÇIKSARI¹, Cüneyt KARAKAYA¹, Nur BAĞLAR¹

¹TÜPRAŞ-Turkish Petroleum Refineries Corporation, R&D Center, Kocaeli, TURKEY
serdar.celebi@tupras.com.tr, yesim.teke@tupras.com.tr, cem.aciksari@tupras.com.tr,
cuneyt.karakaya@tupras.com.tr, nur.baglar@tupras.com.tr

TÜPRAŞ is Turkey's largest industrial enterprise and seventh biggest refining company in Europe, with 28.1 million tones crude oil processing capacity and is operating four refineries with more than 5000 employees. TÜPRAŞ İzmit, Aliğa and Kırıkkale refineries producing gasoline, and diesel complies with current Euro 5 standards which necessitate the use of various heterogenous, homogenous and biological catalysts. These catalysts not only purify the fuels from metals, sulfur or some chemicals but they also change molecular structures to meet fuel specific properties such as octane and cetane. In this talk, recent advances on heterogeneous catalysts used for fluid catalytic cracking, hydrocracking/hydrotreatment, steam methane reforming, isomerization and continuous catalytic reforming, benzene removal etc. will be shortly discussed. Our recent studies on solid acid catalysts for oligomerization of light olefins and on polymeric ion-exchange resin, Amberlyst 15 for glycerol etherification will be discussed and new project opportunities for collaboration with universities and companies will be addressed.

O-35

TÜPRAŞ Rafinerilerinde Yeni Kataliz Uygulamaları

Serdar ÇELEBİ¹, Yeşim TEKE¹, Cem AÇIKSARI¹, Cüneyt KARAKAYA¹, Nur BAĞLAR¹

¹TÜPRAŞ-Türkiye Petrol Rafinerileri A.Ş., Ar-Ge Merkezi, Kocaeli, TÜRKİYE
serdar.celebi@tupras.com.tr, yesim.teke@tupras.com.tr, cem.aciksari@tupras.com.tr,
cuneyt.karakaya@tupras.com.tr, nur.baglar@tupras.com.tr

TÜPRAŞ, dört rafinerisinde 5000'den fazla çalışan ile 28,1 milyon tonluk ham petrol işleme kapasitesine sahip, Türkiye'nin en büyük sanayi kuruluşu ve Avrupa'nın en büyük yedinci rafineri şirkettir. İzmit, Aliğa ve Kırıkkale rafinerilerinde üretilen benzin ve dizel ürünleri, çeşitli heterojen, homojen ve biyolojik katalizörler kullanılarak Euro 5 standartlarındaki ürünlere çevrilmektedir. Bu katalizörler, yakıtları metallere, kükürtlere veya bazı kimyasallardan arındırırken, diğer yandan moleküllerin yapılarını değiştirerek oktan ve setan gibi yakıt için önemli özelliklerin elde edilmesini sağlamaktadır. Bu sunumda; FCC, hidrokraking / hidrotreatment, steam methane reforming, izomerizasyon, CCR, ve benzen giderimi için kullanılan heterojen katalizörler ile ilgili güncel bilgiler paylaşılacaktır. Hafif olefinlerin oligomerizasyon sürecinde kullanılan katı asit katalizörler ve oktan artırıcı gliserol eterlerinin sentezinde kullanılan polimerik reçine (Amberlyst 15) katalizörler ile ilgili yeni çalışmalar hakkında bilgi verilerek üniversite sanayi iş birlikleri için yeni proje fırsatları değerlendirilecektir.

O-36**Effective Utilisation of Heterogeneous Catalysts and Catalytic Processes in
PETKİM**

S. SARRAFİ¹, Y.S. KABAK¹, A. EZDEŞİR¹

¹*R&D Centre, PETKİM Petrochemical Co. Aliğa, Izmir/Turkey 35800*
ssarrafi@petkim.com

PETKİM Petrochemical Company (PETKİM) is the first and only national petrochemical company in Turkey. PETKİM has been rendering service to the economic development and eco-friendly production technology since 1965. Regarding to catalytic processes, there are two main groups of catalytic reactions in Petkim. The former is homogeneous catalysts which are mainly used for the production of the polymers whereas the latter is heterogeneous catalysts which are taken advantage of the production of the chemicals and captive products. Heterogeneous catalysts have been using by 7 plants in PETKİM which are ethylene, aromatics, ethylene glycol, acrylonitrile, vinyl chloride, phthalic acid and pure terephthalic acid plants.

Within the context of the R&D case study, as the part of the ongoing real-time optimization (RTO) project, ethylene oxide (EO) catalyst characterization has been completed. In this project, the multi-tubular fixed-bed catalytic reactors, which drive the partial oxidation of ethylene in the EO plant, will be modelled using a model-based experimental approach in gPROMS in order to increase the production efficiency of mono ethylene glycol (MEG) and lower the costs of feed stock expenditures and utilities. In order to determine the kinetic data of the industrial-scale catalyst, an integral reactor system will be used. The initial model that will be constructed from gPROMS's advanced AML: FBCR module will help develop a more effective and robust model by developing this kinetic data. Both online and offline versions of these models will be applied to the Distributed Control System (DCS) in order to allow for more effective and precise reaction control via efficient and functional catalyst usage. This will; thus, promote greater MEG production by reducing unwanted oxidation and ethylene expenditures during the reaction.

To obtain a robust model, it is crucial that the information pertaining to the catalyst pellet should be included into the model. To do so, at first, XRD and SEM analysis has been done in order to ensure the crystal structures of the support and active material. Then, the surface area has been found by BET analysis and afterwards mercury porosimetry was used for the determination of pore size distribution due to the fact that the catalyst is macroporous. Lastly, some computational parameters such as tortuosity, permeability coefficient, thermal conductivity and heat capacity have been calculated by the help of theoretical models.

O-36**Heterojen Katalizörlerin Verimli Kullanılması ve PETKİM'deki Katalizör Süreçleri****S. SARRAFİ,¹ Y.S. KABAK¹, A. EZDEŞİR¹**¹Ar-Ge Merkezi, Petkim Petrokimya Holding, Aliğa, İzmir/Türkiye 35800
ssarrafi@petkim.com

PETKİM Petrokimya Holding (PETKİM), Türkiye'nin ilk ve tek ulusal petrokimya şirkettir. PETKİM, 1965'ten beri ekonomik gelişime katkı prensibi içerisinde çevre dostu üretim faaliyetlerine devam etmektedir. PETKİM'de iki ana katalitik reaksiyon prosesi bulunmaktadır: Homojen ve heterojen katalizörler. Homojen katalizörler polimer üretiminde kullanılmaktayken heterojen katalizörler ara ürün ve kimyasalların üretiminde rol almaktadır. Heterojen katalizörler, Petkim'de 7 fabrikada kullanılmaktadır: Etilen, Aromatik, Etilen Glikol, Akrilonitril, Vinil Klorit, Ftalik Asit ve Saf Tereftalik Asit fabrikaları.

Ar-Ge Merkezi bünyesinde devam eden gerçek zamanlı reaktör optimizasyon projesinde kullanılmakta olan ticari etilen oksit katalizörünün karakterizasyon çalışması tamamlanmıştır. Bu projede model-tabanlı deneysel yaklaşım ile endüstriyel etilen oksit reaktörleri modellenerek, hammadde ve utilite tasarrufu ve MEG (mono etilen glikol) ürün verimliliği elde edilmesi amaçlanmaktadır. Kinetik model çalışmaları için laboratuvar ölçekli integral reaktör sistemi kullanılmıştır. Projenin kinetik model geliştirme aşamasında daha verimli ve gerçeğe yakın hassasiyete sahip bir model elde edebilmek için gPROMS programı kullanılmaktadır. Bu elde edilecek model fabrika reaktör modeli ile entegre edilerek yine gPROMS kullanılarak offline ve online bir şekilde fabrika kontrol sistemlerine (DCS) uygulanacaktır. Bu sayede daha etkin reaktör kontrolü ve katalizör ömrü verimliliği elde edilecektir. Dolayısıyla, istenmeyen CO₂ yan ürünü azaltılarak birim hammadde kullanım miktarı düşürülecektir.

gPROMS'daki reaktör modelinde kullanmak için katalizör peletinin bazı özellikleri karakterize edilmesi gerekmektedir. Bu kapsamda öncelikle katalizörün kristal yapısından emin olmak için XRD ve SEM analizleri yapılmıştır. Sonrasında, BET analizi ile yüzey alanı ve akabinde ise katalizörün makro gözenekli olmasından ötürü civa porozimetresi kullanarak gözenek dağılımı bulunmuştur. Eğrilik, geçirgenlik katsayısı, ısı iletkenlik ve ısı sığası gibi diğer gerekli parametreler teorik modeller kullanarak hesaplanmıştır.

O-37**Catalysts in Oil Refining**

Ziya GÜRÜN

*TÜPRAŞ, Körfez, Kocaeli, TURKEY,
ziya.gurun@tupras.com.tr*

Oil refineries are process facilities to produce transportation fuels, bitumen, heating oils, liquefied petroleum gas (LPG), lube oils, and raw materials for petrochemical processes from crude oil. Crude oil is a very complex mixture of hydrocarbons. It naturally contains organic impurities such as metals, Sulphur, and nitrogen. These impurities must be eliminated from products to meet the product specifications, to comply with the environmental regulations, and to sustain refinery operations profitably and safely.

Once a crude oil is introduced in an oil refinery, it is first separated into its main fractions by crude oil distillation process. None of the products from a crude oil distillation unit meet the relevant specifications. Therefore, each oil fraction must go through additional processes to comply with these specifications and to increase refinery profitability. This is where catalysts play an important role in refineries to convert oil fractions into refinery products with the desired properties.

In this presentation, catalytic refinery processes used in a typical oil refinery are introduced, general characteristics of each catalytic process, such as simple process flow, process chemistry, and operation conditions, are described and the roles these processes play in refinery operations are explained. The processes included in this presentation are hydrotreating, platforming, isomerization, fluid catalytic cracking, hydrocracking, hydrogen production, Sulphur removal, and product treatment.

Keywords: Oil refineries, catalysts, refinery processes

References:

1. Parkash, S.: Refining Processes Handbook, Gulf Professional Publishing, 2003
2. Meyers, R. A.: Handbook of Petroleum Refining Processes, 2nd ed., Mc-Graw Hill, 1997
3. Gary, J. H., G. E. Handwerk, M. J. Kaiser: Petroleum Refining Technology and Economics, 5th ed., CRC Press, 2007
4. Fahim, M. A., T. A. Al-Sahhaf, A. S. Elkilani: Fundamentals of Petroleum Refining, Elsevier, 1st ed., 2010
5. Uner, D.: Advances in Refining Catalysis, CRC Press, 2017
6. Steven, A. T., P. R. Pujado, D. S. J. Jones: Handbook of Petroleum Processing, Springer Reference, 2nd ed, 2015
7. Froment, G. F., B. Delmon, P. Grange: Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil Fractions, Elsevier, 1997
8. Ancheyda, J.: Modeling of Processes and Reactors for Upgrading of Heavy Petroleum, CRC Press, 2013
9. Nelson, W. L.: Petroleum Refinery Engineering, 4th ed., Mc. Graw Hill, 1958
10. Raseev, S.: Thermal and Catalytic Processes in Petroleum Refining, Marcel Dekker, Inc., 2003
11. Ancheyda, J.: Modeling and Simulation of Catalytic Reactors for Petroleum Refining, Wiley, 2011
12. Maples, R. E.: Petroleum refinery Process Economics, 2nd ed., PennWell, 2000
13. 2011 Refining Processes Handbook, Hydrocarbon Processing,

O-37**Petrol Rafinasyonunda Katalizörler**

Ziya GÜRÜN

*Tüpraş, Körfez, Kocaeli, Türkiye,
ziya.gurun@tupras.com.tr*

Petrol Rafinerileri, ham petrolden benzin, motorin ve jet yakıtı gibi ulaştırma yakıtları, asfalt, fuel oil, sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG), madeni yağlar, petrokimya hammaddeleri gibi ürünlerin üretildiği tesislerdir. Ham petrol çok karmaşık bir hidrokarbon karışımıdır. Doğal olarak içinde metal, kükürt, ve azotun organik bileşiklerinden oluşan safsızlıklar içerir. Rafineride üretilen ürünlerin istenen özellikleri sağlayabilmesi, çevre mevzuatında yer alan şartların sağlanması ve rafineri operasyonlarının emniyetli ve ekonomik bir şekilde sürdürülebilmesi için bu safsızlıkların giderilmesi gerekir.

Hampetrol rafineriye şarj edildikten sonra ilk iş olarak hampetrol damıtma prosesiyle ana katmanlarına ayrılır. Hampetrol damıtma ünitesinden çıkan ara katmanların hiçbiri istenen ilgili ürün özelliklerine sahip değildir. Bu nedenle bu ara katmanların hepsinin istenen ürün özelliklerinin sağlanması ve rafineri karlılığının artırılması amacıyla ilave proseslerden geçirilmesi gerekir. İşte bu aşamada, petrol ana katmanlarının istenen özelliklere sahip ürünlere dönüştürülmesi için kullanılan proselerde katalizörler çok önemli rol oynarlar.

Bu çalışmada, tipik bir petrol rafinerisinde kullanılan katalitik rafineri prosesleri tanıtılmış, her prosesin basitleştirilmiş akım şemaları, proses kimyası, çalışma koşulları gibi genel özellikleri anlatılmış, ve bu proseslerin rafineri operasyonlarındaki önemi vurgulanmıştır. Bu çalışmada ele alınan prosesler hydrotreating, platforming, izomerizasyon, fluid catalytic cracking, hydrocracking, hidrojen üretimi, kükürt giderimi, ve ürün kalite artırımı prosesleridir.

Anahtar Kelimeler: Petrol Rafinerileri, katalizörler, rafineri prosesleri

Kaynaklar:

1. Parkash, S.: Refining Processes Handbook, Gulf Professional Publishing, 2003
2. Meyers, R. A.: Handbook of Petroleum Refining Processes, 2nd ed., Mc-Graw Hill, 1997
3. Gary, J. H., G. E. Handwerk, M. J. Kaiser: Petroleum Refining Technology and Economics, 5th ed., CRC Press, 2007
4. Fahim, M. A., T. A. Al-Sahhaf, A. S. Elkilani: Fundamentals of Petroleum Refining, Elsevier, 1st ed., 2010
5. Uner, D.: Advances in Refining Catalysis, CRC Press, 2017
6. Steven, A. T., P. R. Pujado, D. S. J. Jones: Handbook of Petroleum Processing, Springer Reference, 2nd ed, 2015
7. Froment, G. F., B. Delmon, P. Grange: Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil Fractions, Elsevier, 1997
8. Ancheyda, J.: Modeling of Processes and Reactors for Upgrading of Heavy Petroleum, CRC Press, 2013
9. Nelson, W. L.: Petroleum Refinery Engineering, 4th ed., Mc. Graw Hill, 1958
10. Raseev, S.: Thermal and Catalytic Processes in Petroleum Refining, Marcel Dekker, Inc., 2003
11. Ancheyda, J.: Modeling and Simulation of Catalytic Reactors for Petroleum Refining, Wiley, 2011
12. Maples, R. E.: Petroleum refinery Process Economics, 2nd ed., PennWell, 2000
13. 2011 Refining Processes Handbook, Hydrocarbon Processing,

O-38**Continuous Methanol Production from Methane Using N₂O as Oxidant**

Bahar İPEK^{a,b,*}, Raul F. LOBO^b

^a*Department of Chemical Engineering, Middle East Technical University, 06800, Ankara, TURKEY*

^b*Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Center for Catalytic Science and Technology, University of Delaware, Newark, Delaware 19716, USA*
bipek@metu.edu.tr

Increased production of shale gas motivated using methane as a chemical feedstock. For this reason, an economical process that converts methane into an easily transported and valuable chemical is needed. Direct and selective, on-site, production of methanol is desirable but challenging due to the inherent stability of methane. Selective methanol formation is proven to be possible on copper exchanged zeolites (Cu-ZSM-5 [1] and Cu-mordenite [2,3]) following a 3-step cyclic process: (i) oxidation of the Cu-zeolite with O₂ at relatively higher temperatures (450 °C) to create reactive copper-oxo species, (ii) methane activation at moderate temperatures (120–200 °C) and (iii) admission of a solvent to extract methanol from the surface. However, the process lacks continuous methanol production with altering temperatures requires for the 3 different steps. In this study, continuous methanol production at temperatures lower than 300 °C is reported using Cu-SSZ-13 and compared to Cu-ZSM-5 and Cu-mordenite using CH₄, N₂O and water vapour as reactants. The effect of CH₄, N₂O and H₂O on methanol selectivity is also investigated. Methanol production rates as high as 55 μmol CH₃OH/g/h and methanol selectivity values as high as 40% are achieved on Cu-SSZ-13 [4].

Keywords: Methane, methanol, selective alkane oxidation, Cu-SSZ-13

References

- [1] M.H. Groothaert, P.J. Smeets, B.F. Sels, P.A. Jacobs, R.A. Schoonheydt, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 2005, 1394.
[2] E.M. Alayon, M. Nachtegaal, M. Ranocchiari, J.A. van Bokhoven, *Chem. Commun.*, 48, 2012, 404.
[3] S. Grundner, M. A. C. Markovits, G. Li, M. Tromp, E.A. Pidko, E.J.M. Hensen, A. Jentys, M. Sanchez-Sanchez, J.A. Lercher, *Nat. Commun.* 6, 2015, 7546.
[4] B. Ipek, R.F. Lobo, *Chem. Commun.* 52, 2016, 13401.

O-38

Oksitleyici N₂O Kullanılarak Metandan Sürekli Metanol Üretimi**Bahar İPEK^{a,b,*}, Raul F. LOBO^b**^a*Kimya Mühendisliği, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, 06800, Ankara, TÜRKİYE*^b*Kimya ve Biyomoleküler Mühendisliği, Katalitik Bilim ve Teknoloji Merkezi, University of Delaware, Newark, Delaware 19716, A.B.D.**bipek@metu.edu.tr*

Artan kaya gazı üretimi metanın kimyasal hammadde olarak kullanımını teşvik etmektedir. Bu amaçla, metanı kolay taşınabilir ve değerli bir kimyasala çeviren ekonomik bir sürece gereksinim vardır. Tek aşamada, seçici metanol üretimi istenilen bir süreç olmasına rağmen, metanın kararlı yapısı sebebiyle zordur. Seçici metanol üretimi Cu-ZSM-5, Cu-mordenite gibi Cu-zeolitler ile 3-aşamalı döngüsel bir süreçte başarılmıştır. Bu süreçte, yüksek sıcaklıklarda (450 °C) aktif bakır-oksit merkez oluşmasını sağlayan O₂ ile Cu-zeolit oksitlenmesi, orta sıcaklıklarda (120–200 °C) metan aktivasyonu ve de metanolü yüzeyden çıkarmak için çözücü ilavesi aşamaları mevcuttur. Fakat bu süreç, 3 aşama için gerekli değişen sıcaklıklar sebebiyle sürekli metanol üretimi sağlayamamaktadır. Bu çalışmada, 300 C'nin altındaki sıcaklıklarda Cu-SSZ-13 üzerinde tepkiyen olarak CH₄, N₂O ve su buharı kullanılarak sürekli metanol üretimi gösterilmiş ve Cu-ZSM-5 ve Cu-mordenite örnekleriyle kıyaslanmıştır. Bu süreçte, CH₄, N₂O ve su buharı basınçlarının metanol seçiciliği üzerine olan etkisi de incelenmiştir. Cu-SSZ-13 ile 55 µmol CH₃OH/g/h değerine ulaşan metanol üretim hızları ve yüzde 40'a ulaşan metanol seçicilik değerleri elde edilmiştir [4].

Anahtar Kelimeler: Metan, metanol, seçici alkan oksitlenmesi, Cu-SSZ-13**Kaynaklar**

- [1] M.H. Groothaert, P.J. Smeets, B.F. Sels, P.A. Jacobs, R.A. Schoonheydt, J. Am. Chem. Soc., 127, 2005, 1394.
 [2] E.M. Alayon, M. Nachtegaal, M. Ranocchiari, J.A. van Bokhoven, Chem. Commun., 48, 2012, 404.
 [3] S. Grundner, M. A. C. Markovits, G. Li, M. Tromp, E.A. Pidko, E.J.M. Hensen, A. Jentys, M. Sanchez-Sanchez, J.A. Lercher, Nat. Commun. 6, 2015, 7546.
 [4] B. Ipek, R.F. Lobo, Chem. Commun. 52, 2016, 13401.

INDEX**A**

- A. Erhan AKSOYLU 134, 135
 A. EZDEŞİR 140, 141
 Adam S. HOFFMAN 106, 107
 Ahmet BULUT 74, 75, 76, 77
 Ahmet ERDEM 130, 131
 Ahsan JALAL 61, 62, 112, 113
 Ali Can KIZILKAYA 53, 54, 102, 103
 Ali UZUN 63, 64, 67, 68, 134, 135
 Ali Vala KOÇ 78, 79, 82, 83
 Alper UZUN 59, 60, 61, 62, 65, 66 92, 93, 106, 107, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119
 Aydın AKTAŞ 100, 101
 Ayşe Gül TÜRE 86, 87, 98, 99
 Ayşe Nilgün AKIN 35, 36

B

- Bahar İPEK 57, 58, 144, 145
 Barkın ÖZENER 124, 125
 Başar ÇAĞLAR 90, 91
 Begüm YILMAZ 37, 38
 Bengi Özgün ÖZTÜRK 41, 42, 43, 44, 94, 95
 Beyhan YİĞİT 49, 50
 Bruce C. GATES 106, 107
 Burcu Selen ÇAĞLAYAN 134, 135

C

- C. Güvenç OĞULGÖNEN 136, 137
 Can ERKEY 124, 125, 128, 129
 Carl MESTERS 126, 127
 Cem AÇIKSARI 138, 139
 Chia-Yu FANG 106, 107
 Cüneyt KARAKAYA 138, 139

D

- Deniz ŞANLI 124, 125
 Deniz ÜNER 37, 38 47, 48, 55, 56 136, 137
 Didar GÜRCÜ 43, 44
 Dilara MUSAOĞLU 25, 26

E

- E. Zafer HOŞGÜN 86, 87
 Emine Özge KARACA 49, 50
 Emrah ÖZENSOY 78, 79, 80, 81, 82, 83
 Erol ŞEKER 23,24
 Ertuğrul ERKOÇ 55, 56
 Evamarie HEY-HAWKINS 21, 22

F

- F. Eylül SARAÇ ÖZTUNA 65, 66, 116, 117
 Fatih TEVKÜR 124, 125
 Ferdi KARADAŞ 84, 85
 Feyza GÖKALİLER 124, 125
 Funda DEMİRHAN 25, 26, 27, 28

G

- Gamze GÜNDÜZ MERİÇ 29, 30
 Gamze T. ULUSOY GHOBADI 84, 85
 Gökhan HİSAR 124, 125
 Güler HASIRCI 19, 20
 Gülşah TÜRKMEN 96, 97
 Gürkan KARAKAŞ 45, 46

H

- Haibo YU 128, 129
 Hakan ÜNVER 108, 109
 Halit L. HOŞGÜN 86, 87, 98, 99
 Haluk DİNÇALP 96, 97
 Hande GÜNEŞ 124, 125
 Hülya AVCI ÖZBEK 25, 26, 27, 28

İ

- İsmail Burak BAGUÇ 76, 77
 İsmail ÖZDEMİR 33, 34, 49, 50, 88, 89

J

- Jeroen A. VAN BOKHOVEN 126, 127

K

- Kamil Burak DERMENCİ 51, 52
 Kenan BULDURUN 31, 32, 88, 89
 Kerem Emre ERCAN 78, 79
 Kübra BİLGİN 70, 71

L

- Levent DEĞİRMENCİ 29, 30

M

- M. Oluş ÖZBEK 72, 73
 Maarten NACHTEGAAL 126, 127
 Marco RANOCCHIARI 126, 127
 Mark AINDOW 128, 129
 Mecit Cengiz ÖLMEZ 51, 52
 Mehmet Gökhan ŞENSOY 104, 105
 Mehmet GÜNALTAY 27, 28
 Mehmet KARAKUŞ 21, 22
 Mehmet YURDERİ 74, 75, 76, 77
 Mehmet ZAHMAKIRAN 74, 75, 76, 77
 Melike BABUCCİ 106, 107
 Melike SEVİM 80, 81

- Merve BALCI 80, 81
Merve GENÇOĞLU 53, 54
Merve KURT 78, 79
Merve UÇAROĞLU 23, 24
Mitat AKKOÇ 33, 34
Muhammad IRFAN 80, 81
Murat Efgan KİBAR 35, 36
Murat YİĞİT 49, 50
Mustafa BİNGÖL 31, 32
Mustafa EROL 70, 71
Mustafa KARATOK 78, 79, 82, 83
Mustafa Yasin ASLAN 47, 48
Mutlu ŞİMŞEK 124, 125
- N**
Nadir KİRAZ 33, 34
Naki ÇOLAK 31, 32
Nevin GÜRBÜZ 49, 50
Nevin TURAN 31, 32
Nilüfer HİLMİOĞLU 19, 20
Nur BAĞLAR 92, 93, 138, 139
Nurgül ÖZBAY 39, 40, 51, 52
- O**
Onur DEMİR 124, 125
Orhun KAHRAMAN 55, 56
- Ö**
Önder METİN 80, 81
Özge AKARÇAY 67, 68, 118, 119
Özge D. BOZKURT 92, 93
Özgün MEMİOĞLU 57, 58
Özlem SARI 21, 22
- P**
Peter LÖNNECKE 21, 22
Petr SOT 126, 127
- R**
Rafet KILINÇARSLAN 21, 22, 130, 131
Rahmiye Zerrin YARBAY ŞAHİN 39, 40, 51, 52
Raul F. LOBO 144, 145
Rıza KIZILEL 128, 129
- S**
S. SARP 63, 64, 114, 115
S. SARRAFİ 140, 141
Saim ÖZKAR 120, 121, 122, 123
Salih GÜNNAZ 132, 133
Samira Fatma KURTOĞLU 59, 60, 63, 64, 65, 66, 67, 68,
110, 111, 114, 115, 116, 117, 118, 119
Sedat YAŞAR 33, 34
Selda ODABAŞI 47, 48
Selin ERNAM 55, 56
Selmi Erim BOZBAĞ 124, 125, 126, 127, 128, 129
Serdar ÇELEBİ 92, 93, 137, 138, 139
Serkan KINCAL 136, 137
Servet TURAN 51, 52
Sezen SOYER-UZUN 59, 60, 63, 64, 110, 111, 114, 115
Sibel DUMAN 120, 121, 122, 123
Simon R. BARE 106, 107
Sina Sadigh AKBARI 84, 85
Sinem Öztürk 41, 42
Solmaz KARABULUT ŞEHİTOĞLU 41, 42, 43, 44, 94, 95
- Ş**
Şansım Bengisu BARIM 128, 129
- T**
Tolga KOÇER 65, 66, 116, 117
Tuğçe AYAS 86, 87
- U**
Uğur ÜNAL 65, 66, 116, 117
- Y**
Y.S. KABAK 140, 141
Yeşim TEKE 138, 139
Yusuf KOÇAK 80, 81
Yusuf ULUDAĞ 45, 46
- Z**
Zafer SAY 78, 79
Zehra AYBEGÜM OK 78, 79
Zeynep KAP 84, 85
Zeynep KARAKAŞ HELVACI 45, 46
Ziya GÜRÜN 142, 143