

**BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SELÜLOZDAN HİDROKSİMETİLFURFURAL (5-HMF) ELDESİ İÇİN Si-AI  
ESASLI KATALİZÖR SENTEZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Özlem TOPÇU**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Kasım 2019**



**BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SELÜLOZDAN HİDROKSİMETİLFURFURAL (5-HMF) ELDESİ İÇİN Si-Al  
ESASLI KATALİZÖR SENTEZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Özlem TOPÇU  
(161080506)**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Dr. Öğretim Üyesi Halit Levent HOŞGÜN**

**Kasım 2019**

BTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 161080506 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Özlem TOPÇU, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "SELÜLOZDAN HİDROKSİMETİLFURFURAL (5-HMF) ELDESİ İÇİN Si-Al ESASLI KATALİZÖR SENTEZİ" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :** **Dr. Öğretim Üyesi Halit Levent HOŞGÜN** .....  
Bursa Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri:** **Doç. Dr. Hülya KOYUNCU** .....  
Bursa Teknik Üniversitesi

**Dr. Öğr. Üyesi Burçin ATILGAN TÜRKMEN** .....  
Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

**Savunma Tarihi :** 13 Kasım 2019

**FBE Müdürü :** **Doç. Dr. Murat ERTAŞ** .....  
Bursa Teknik Üniversitesi ...../...../.....

## İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: Özlem TOPÇU

İmzası :

X X X X X



*Aileme ve sevdiklerime,*

## ÖNSÖZ

Bu tez çalışması boyunca bana bilgi ve tecrübeleriyle daima yardımcı olan, anlayışı ve sabrı ile her zaman yol gösteren, her sorun yaşadığımda yanına çekinmeden gidebildiğim değerli danışman hocam Dr. Öğretim Üyesi Halit Levent HOŞGÜN' e yürekten teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmasının yürütülmesi kapsamında yol gösterici tavsiyeleri, XRD ve HPLC analizleri konusunda yardımları için sayın Dr. Öğretim Üyesi E.Zafer HOŞGÜN ve sayın Prof. Dr.Berrin BOZAN' a katkılarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen araştırma görevlisi arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ayrıca bu çalışmayı tamamlamam için beni yüreklendiren, her zaman desteğini yanımda hissettiğim canım aileme ve sevdiklerime en içten dileklerle teşekkür ederim.

Kasım 2019

Özlem TOPÇU

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖNSÖZ .....	v
İÇİNDEKİLER .....	vi
KISALTMALAR .....	viii
SEMBOLLER .....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ .....	x
ŞEKİL LİSTESİ .....	xi
ÖZET .....	xiii
SUMMARY .....	xiv
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. 5-HMF YAPISI, ÖNEMİ VE KULLANIM ALANLARI .....</b>	<b>4</b>
2.1 5-HMF' den Elde Edilen Çeşitli Kimyasallar .....	4
2.1.1 Oksidasyon (yükseltgenme) ile elde edilen kimyasallar .....	5
2.1.2 Hidrojenasyon (indirgenme) ile elde edilen kimyasallar .....	7
2.2 5-HMF Üretimi .....	9
2.3 Selülozdan 5-HMF Üretimi .....	9
2.3.1 Hidroliz .....	11
2.3.2 İzomerizasyon .....	11
2.3.3 Dehidrasyon reaksiyonu .....	13
2.4 5-HMF Üretiminde Kullanılan Katalizörler .....	13
2.4.1 Otokatalitik sistemler .....	13
2.4.2 Homojen katalizörlü sistemler .....	14
2.4.3 Heterojen katalizörlü sistemler .....	15
2.4.3.1 Zeolitler .....	15
2.4.3.2 Metal oksitler ve mineraller .....	16
2.4.3.3 Heteropoli asitler .....	17
2.4.3.4 Karbon bazlı katalizörler .....	18
2.4.3.5 Organik katalizörler .....	18
2.5 5-HMF Üretiminde Kullanılan Reaksiyon Ortamları .....	19
2.5.1 Sulu sistemler .....	20
2.5.2 Organik çözücülü sistemler .....	21
2.5.3 İyonik sıvılı sistemler .....	22
2.5.4 Karışık çözücülü sistemler .....	24
2.5.5 Ekonomik ve yeşil çözücülü sistemler .....	25
2.5.6 Bifazik (iki fazlı) sistemler .....	26
2.6 Yan Ürün Oluşumu .....	27
<b>3. LİTERATÜR ÖZETİ .....</b>	<b>29</b>
<b>4. MATERYAL VE YÖNTEM .....</b>	<b>33</b>
4.1 Katalizör Sentezi ve Karakterizasyonu .....	33
4.1.1 Katalizör sentezi .....	33
4.1.1.1 Orjinal katalizörün sentezlenmesi .....	33



4.1.1.2 Trietilamin (TEA) ilaveli katalizörlerin sentezlenmesi .....	35
4.1.1.3 F127 (pluronik) ilaveli katalizörlerin sentezlenmesi.....	35
4.1.2 Katalizörlerin karakterizasyonu .....	36
4.2 Selülozun Dönüşüm Çalışmaları .....	37
4.2.1 Orjinal katalizör ile yapılan dönüşüm çalışmaları .....	37
4.2.1.1 Sıcaklık etkisinin incelenmesi.....	38
4.2.1.2 Fosforik asit derişimi etkisinin incelenmesi.....	38
4.2.1.3 Selüloz – katalizör oranı etkisinin incelenmesi.....	39
4.2.1.4 Reaksiyon süresi etkisinin incelenmesi.....	39
4.2.1.5 Fosfatlama sıcaklığı etkisinin incelenmesi .....	39
4.2.1.6 Fosfatlama süresi etkisinin incelenmesi.....	39
4.2.2 TEA ilaveli katalizörlerle yapılan dönüşüm çalışmaları.....	40
4.2.3 F127 ilaveli katalizörlerle yapılan dönüşüm çalışmaları .....	41
<b>5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....</b>	<b>42</b>
5.1 Karakterizasyon Sonuçları .....	42
5.1.1 Katalizörlerin N <sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon (BET analizi) sonuçları .....	42
5.1.2 Katalizörlerin FT-IR analizi sonuçları .....	47
5.1.3 Katalizörlerin XRD analizi sonuçları.....	50
5.2 Si-Al Esaslı Katalizörler ile Yapılan Selüloz Dönüşümü Sonuçları .....	51
5.2.1 Orjinal katalizör ile yapılan selüloz dönüşümü sonuçları.....	51
5.2.1.1 Sıcaklık etkisinin sonuçları .....	51
5.2.1.2 Fosforik asit derişimi etkisinin sonuçları .....	53
5.2.1.3 Selüloz - katalizör oranı etkisinin sonuçları.....	54
5.2.1.4 Reaksiyon süresi etkisinin sonuçları .....	56
5.2.1.5 Fosfatlama sıcaklığı etkisi sonuçları .....	57
5.2.2 TEA ilaveli katalizörlerin dönüşüm sonuçları .....	61
5.2.3 F127 ilaveli katalizörlerin dönüşüm sonuçları.....	63
5.2.4 Elde edilen sonuçların literatür ile karşılaştırılması.....	66
<b>6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>67</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>70</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>77</b>

## KISALTMALAR

<b>AMF</b>	: 5-alkoksimetilfurfural
<b>BET</b>	: Brunauer-Emmett-Teller
<b>BMIM<sup>+</sup></b>	: 1-bütül-3-metil imidazolyum
<b>CTAB</b>	: Setil trimetilamonyum bromür
<b>DCM</b>	: Dikolorometan
<b>DFE</b>	: 2,5-diformilfuran
<b>DFM</b>	: 2,5- dihidroksimetilfuran
<b>DHMF</b>	: 2,5-dihidroksimetilfuran
<b>DHMTHF</b>	: 2,5-dihidroksimetiltetrafuran
<b>DMA</b>	: N,N-dimetilasetamit
<b>DMF</b>	: N,N-dimetilformamit
<b>2,5- DMF</b>	: 2,5-dimetilfuran
<b>DMSO</b>	: Dimetilsülfoksit
<b>EMIM<sup>+</sup></b>	: 1-etil-3-metil imidazolyum
<b>FDCA</b>	: 2,5-furandikarboksilik asit
<b>FDMC</b>	: 2,5-furandimetilkarboksilat
<b>FT-IR</b>	: Frouer Transformasyon Analizi
<b>F127</b>	: Pluronic
<b>5-HMF</b>	: Hidroksimetilfurfural
<b>HMFCFA</b>	: 5-hidroksimetil-2-furandikarboksilik asit
<b>HPLC</b>	: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
<b>IL</b>	: İyonik Sıvı
<b>IUPAC</b>	: Uluslararası Saf ve Uygulamalı Kimya Birliği
<b>LA</b>	: Levulinik asit
<b>LCC</b>	: Sülfonatlı lignin katalizör
<b>LED</b>	: Işık yayan diyot
<b>MA</b>	: Maleik anhidrit
<b>MIBK</b>	: Metil izobütül keton
<b>MTHF</b>	: Metiltetrahidrofuran
<b>NMP</b>	: N-metil pirolidon
<b>TEA</b>	: Trietilamin
<b>THF</b>	: Tetrahidrofuran
<b>OBMF</b>	: 5,5-oksi-(bismetilen)-2-furaldehit
<b>OMIM<sup>+</sup></b>	: 1-oktil-3-metil imidazolyum
<b>POM</b>	: Polioksometalat
<b>XRD</b>	: X-Işını kırınımı

## SEMBOLLER

<b>°C</b>	: Celcius (Santigrat)
<b>K</b>	: Kelvin
<b>M</b>	: Molarite
<b>R</b>	: Faz ayrılma katsayısı
<b>pH</b>	: Hidrojen gücü
<b>20</b>	: Yansıma açısı



## ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 4.1 : İlk yapılan deneylerin koşulları.....	37
Çizelge 4.2 : Orjinal katalizör ile yapılan çalışmalarda elde edilen optimum reaksiyon ve fosfatlama koşulları.....	40
Çizelge 4.3 : TEA ilaveli katalizörler için reaksiyon koşulları.....	40
Çizelge 4.4 : TEA ilaveli katalizörler için fosfatlama koşulları.....	40
Çizelge 4.5 : F127 ilaveli katalizörler için reaksiyon koşulları.....	41
Çizelge 4.6 : F127 ilaveli katalizörler için fosfatlama koşulları.....	41
Çizelge 5.1 : Orjinal, TEA ve F127 ilaveli katalizörlerin BET analizi sonuçları..	42
Çizelge 5.2 : Fosfatlı TEA ve F127 ilaveli katalizörlerin BET analizi sonuçları..	42
Çizelge 5.3 : Sıcaklık etkisi selüloz dönüşümü değerleri (%).....	51
Çizelge 5.4 : Sıcaklık etkisi verim değerleri (%).....	51
Çizelge 5.5 : Sıcaklık etkisi seçicilik değerleri (%).....	51
Çizelge 5.6 : Fosforik asit derişimi etkisi selüloz dönüşümü değerleri (%).....	53
Çizelge 5.7 : Fosforik asit derişimietkisi verim değerleri (%).....	53
Çizelge 5.8 : Fosforik asit derişimietkisi seçicilik değerleri (%).....	53
Çizelge 5.9 : Selüloz - katalizör etkisi selüloz dönüşümü değerleri (%).....	55
Çizelge 5.10 : Selüloz - katalizör etkisi verim değerleri (%).....	55
Çizelge 5.11 : Selüloz - katalizör etkisi seçicilik değerleri (%).....	55
Çizelge 5.12 : Reaksiyon süresi etkisi selüloz dönüşümü değerleri (%).....	56
Çizelge 5.13 : Reaksiyon süresi etkisi verim değerleri (%).....	56
Çizelge 5.14 : Reaksiyon süresi etkisi seçicilik değerleri (%).....	57
Çizelge 5.15 : Fosfatlama sıcaklığı etkisi selüloz dönüşümü değerleri (%).....	58
Çizelge 5.16 : Fosfatlama sıcaklığı etkisi verim değerleri (%).....	58
Çizelge 5.17 : Fosfatlama sıcaklığı etkisi seçicilik değerleri (%).....	58
Çizelge 5.18 : Fosfatlama süresi etkisi selüloz dönüşümü değerleri (%).....	60
Çizelge 5.19 : Fosfatlama süresi etkisi verim değerleri (%).....	60
Çizelge 5.20 : Fosfatlama süresi etkisi seçicilik değerleri (%).....	60
Çizelge 5.21 : Yapılan deneyler sonucunda belirlenen reaksiyon ve fosfatlama koşulları.....	61
Çizelge 5.22 : TEA ilaveli katalizörlerle elde edilen selüloz dönüşüm değerleri..	62
Çizelge 5.23 : TEA ilaveli katalizörlerle elde edilen verim değerleri(%).....	62
Çizelge 5.24 : TEA ilaveli katalizörlerle elde edilen seçicilik değerleri(%).....	63
Çizelge 5.25 : F127 ilaveli katalizörlerle elde edilen selüloz dönüşüm değerleri.	64
Çizelge 5.26 : F127 ilaveli katalizörlerle elde edilen verim değerleri(%).....	64
Çizelge 5.27 : F127 ilaveli katalizörlerle elde edilen seçicilik değerleri(%).....	64

## ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1 : 5-HMF'den oksidasyonla elde edilen çeşitli kimyasallar.....	5
Şekil 2.2 : 5-HMF'den hidrojenasyonla elde edilen çeşitli kimyasallar.....	7
Şekil 2.3 : Yenilenebilir kaynaklardan 5-HMF üretimi.....	10
Şekil 4.1 : Orjinal katalizörün sentez basamaklarının şematik olarak gösterimi..	34
Şekil 4.2 : TEA ilave edilen katalizörlerin sentez basamaklarının şematik olarak gösterimi.....	35
Şekil 4.3 : F127 ilave edilen katalizörlerin sentez basamaklarının şematik olarak gösterimi.....	36
Şekil 5.1 : Orjinal katalizörün BET analizi.....	43
Şekil 5.2 : TEA-1 katalizörünün BET analizi.....	43
Şekil 5.3 : TEA-2 katalizörünün BET analizi.....	44
Şekil 5.4 : TEA-3 katalizörünün BET analizi.....	44
Şekil 5.5 : F127-1 katalizörünün BET analizi.....	44
Şekil 5.6 : F127-2 katalizörünün BET analizi.....	45
Şekil 5.7 : F127-3 katalizörünün BET analizi.....	45
Şekil 5.8 : TEA-1P katalizörünün BET analizi.....	45
Şekil 5.9 : TEA-2P katalizörünün BET analizi.....	46
Şekil 5.10 : TEA-3P katalizörünün BET analizi.....	46
Şekil 5.11 : F127-1P katalizörünün BET analizi.....	46
Şekil 5.12 : F127-2P katalizörünün BET analizi.....	47
Şekil 5.13 : F127-3P katalizörünün BET analizi.....	47
Şekil 5.14 : Orjinal ve fosfatlı (1M) katalizörünün FT-IR analizi.....	48
Şekil 5.15 : TEA-1 ve TEA-1P katalizörünün FT-IR analizi.....	48
Şekil 5.16 : TEA-2 ve TEA-2P katalizörünün FT-IR analizi.....	48
Şekil 5.17 : TEA-3 ve TEA-3P katalizörünün FT-IR analizi.....	49
Şekil 5.18 : F127-1 ve F127-1P katalizörünün FT-IR analizi.....	49
Şekil 5.19 : F127-2 ve F127-2P katalizörünün FT-IR analizi.....	49
Şekil 5.20 : F127-3 ve F127-3P katalizörünün FT-IR analizi.....	50
Şekil 5.21 : Orjinal, TEA-1, TEA-2, TEA-3, F127-1, F127-2 ve F127-3 katalizörün XRD desenleri.....	50
Şekil 5.22 : Sıcaklık etkisi verim değerleri (%).....	52
Şekil 5.23 : Sıcaklık etkisi seçicilik değerleri (%).....	52
Şekil 5.24 : Derişim etkisi verim değerleri (%).....	54
Şekil 5.25 : Derişim etkisi seçicilik değerleri (%).....	54
Şekil 5.26 : Selüloz - katalizör oranı etkisi verim değerleri (%).....	55
Şekil 5.27 : Selüloz - katalizör oranı etkisi seçicilik değerleri (%).....	56
Şekil 5.28 : Reaksiyon süresi etkisi verim değerleri (%).....	57
Şekil 5.29 : Reaksiyon süresi etkisi seçicilik değerleri (%).....	57
Şekil 5.30 : Fosfatlama sıcaklığı etkisi verim değerleri (%).....	58

<b>Şekil 5.31</b> : Fosfatlama sıcaklığı etkisi seçicilik değerleri (%).....	<b>59</b>
<b>Şekil 5.32</b> : Fosfatlama süresi etkisi verim değerleri (%).....	<b>60</b>
<b>Şekil 5.33</b> : Fosfatlama süresi etkisi seçicilik değerleri (%).....	<b>61</b>
<b>Şekil 5.34</b> : TEA ilaveli katalizörlerle elde edilen verim değerleri(%).....	<b>63</b>
<b>Şekil 5.35</b> : TEA ilaveli katalizörlerle elde edilen seçicilik değerleri(%).....	<b>63</b>
<b>Şekil 5.36</b> : F127 ilaveli katalizörlerle elde edilen verim değerleri(%).....	<b>65</b>
<b>Şekil 5.37</b> : F127 ilaveli katalizörlerle elde edilen seçicilik değerleri(%).....	<b>65</b>



## SELÜLOZDAN HİDROKSİMETİLFURFURAL (5-HMF) ELDESİ İÇİN Si-Al ESASLI KATALİZÖR SENTEZİ

### ÖZET

Hızla büyüyen dünya nüfusuna karşın artan enerji ihtiyacına bağlı olarak fosil rezervlerin gelecekte enerji ihtiyacını karşılayamaması önemli bir sorundur. Bu sebeple sürdürülebilir enerjiye yönelik birçok çalışma gerçekleştirilmektedir. Bu tez çalışması, son yıllarda en değerli platform kimyasalları arasında yer alan 5-HMF' nin selülozdan verimli bir şekilde üretimi için Si-Al esaslı katalizör sentezini kapsamaktadır. Sentezlenen katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla ( $N_2$  Adsorpsiyon/Desorpsiyon, FT-IR ve XRD) karakterizasyon testleri gerçekleştirildi. Mevcut sistemde mümkün olan en yüksek 5-HMF verim ve seçiciliği elde etmek için optimum reaksiyon koşullarını belirlemek, mezogözenekli ve düzenli yapıya sahip en uygun Si-Al esaslı katalizör sentezini gerçekleştirmek hedeflenmiştir. Yapılan deneysel çalışma kapsamında hem katalizör reçetesinde (orjinal, trietilamin ilaveli ve pluronik F127 ilaveli) hem de reaksiyon koşullarında (sıcaklık, fosforik asit derişimi, selüloz-katalizör oranı, reaksiyon süresi, fosfatlama sıcaklığı ve fosfatlama süresi) optimizasyonu sağlamak için çeşitli parametreler incelenmiştir. Elde edilen sonuçlarla uygun katalizör ve reaksiyon koşulları belirlenmiştir. Deneysel çalışma sonucunda en yüksek 5-HMF veriminin %9,78' lik değer ile 1 M fosforik asitle optimum koşullarda muamele edilen katalizörden elde edildiği belirlenmiştir. Bunun yanısıra TEA-2P ve F127-3P katalizörleri ile de sırasıyla %9,29 ve %9,35 verim; %17,13 ve %21,73 seçicilikte 5-HMF elde edilmiştir.

**Anahtar kelimeler :** 5-HMF, selüloz, Silika-Alumina, heterojen katalizör, fosfatlı katalizör.

# SYNTHESIS OF Si-Al BASED CATALYST FOR HYDROXYMETHYLFURFURAL (5-HMF) PRODUCTION FROM CELLULOSE

## SUMMARY

In spite of the rapidly growing world population, due to the increasing energy demand, it is an important problem that fossil reserves are not sufficient for future energy needs. For this reason, many studies are performed for sustainable energy. This thesis covers the synthesis of Si-Al based catalyst for the efficient production of 5-HMF which is among the most valuable platform chemicals in recent years. Characterization tests ( $N_2$  Adsorption/ Desorption, FT-IR and XRD) were performed to determine the structural and physical properties of the synthesized catalysts. In the present system, it is aimed to determine the optimum reaction conditions in order to obtain the highest possible 5-HMF yield and selectivity and to realize the most suitable Si-Al based catalyst synthesis it have mesoporous and regular structure. In the scope of the experimental study, the most suitable conditions were examined for the optimization of both catalyst recipe (original, triethylamine added and pluronic F127 added) and reaction conditions (temperature, phosphoric acid concentration, cellulose-catalyst ratio, reaction time, phosphating temperature and phosphating time). Suitable catalyst and reaction conditions were determined with the obtained results. As a result of the experimental study, it was determined that the highest 5-HMF yield (9,78%) was obtained from the catalyst treated with 1 M phosphoric acid under optimum conditions. In addition, 5-HMF was obtained from TEA-2P and F127-3P catalysts with 9.29% and 9.35% yield, 17.13% and 21.73% selectivity, respectively.

**Keywords :** 5-HMF, cellulose, Silica-Alumina, heterogeneous catalyst, phosphated catalyst.



## 1. GİRİŞ

20. yüzyıl boyunca, toplumun ihtiyaçlarını karşılamak için kimyasalların ve yakıtların üretilmesine yönelik karbon ihtiyacı; kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil karbon rezervlerinden karşılanmıştır. Küresel nüfus yaklaşık 7 milyar insana ulaşırken, yaşam standartları da önemli ölçüde iyileşmiş ve gelişen teknoloji ile birlikte geniş çapta uygulanabilirliği olan yeni sentetik malzemelerin üretilmesi (nylon, karbon fiber vb.) insan sağlığı ve beslenme uygulamalarında kullanılan petrol kaynaklı kimyasalların kullanılması gibi sayısız üretim atılımı meydana gelmiştir. Bu durum fosil karbon rezervlerinin hızla tükenmesine neden olmuştur [1]. Günümüzde dünyadaki yakıtların yaklaşık %86' sı ve kimyasalların %96 'sı yenilenemeyen fosil kaynaklardan üretilmektedir [2]. Hızla büyüyen dünya nüfusu nedeniyle, özellikle gelişmekte olan ülkelerde, önümüzdeki yirmi yılda, dünya enerji tüketiminin ve petrol talebinin %30' dan fazla artacağı öngörülmüştür [1]. Fosil kaynakların azalan rezervleri ile enerji ve kimyasallara yönelik artan talepler arasındaki dengesizlik insanlığın karşılaştığı önemli sorunlardan biridir [3]. Karşılaşılan bu mevcut enerji sorununa ilişkin üç çözüm önerisi ileri sürülmüştür:

1. Enerji tasarrufu (binaların daha iyi yalıtılması, yeni malzemeler (örneğin LED) vb.).
2. Fosil enerjinin sürdürülebilir kullanımı (verimliliğin artırılması, doğal gaz, petrol veya kömür kullanımında yeni teknolojilerin geliştirilmesi, örneğin, sentez gazı vb.).
3. Yenilenebilir enerjinin geliştirilmesi.

Kısa ve orta vadede enerji tasarrufu ve mevcut fosil kaynakların sürdürülebilir kullanımı önemli bir çözüm olarak görünse de; uzun vadede, dünya fosil enerji kaynakları sınırlı olduğu için fosil enerjiden yenilenebilir enerjiye geçilmesi ve bu konuda çeşitli teknolojiler geliştirilmesi gerektiği yönünde genel fikir birliği sağlanmıştır [4]. Bunun yanı sıra, çevre kirliliği ve karbon emisyonları ile ilgili artan endişelerle birlikte yenilenemeyen fosil kaynaklara bağımlılığı azaltmak için yenilenebilir kaynakları aramak çok acil ve gerekli görülmüştür [2].

Su enerjisi, rüzgâr enerjisi, güneş enerjisi, okyanus enerjisi ve jeotermal enerjinin aksine; bol, ucuz, çeşitli ve yaygın olması gibi bir dizi üstün özellik taşıyan biyokütle, petrolden geleneksel olarak üretilen sıvı yakıtları, kimyasalları ve polimerik malzemeleri elde etmek için mevcut olan yenilenebilir tek karbon kaynağıdır [2, 5]. Biyokütle sürdürülebilir bir şekilde çok sayıda değerli ürünün üretimi için en iyi seçenek olarak kabul edilmiştir. Bu nedenle, son yıllarda, biyokütlenin değerli ürünlere dönüştürülmesiyle ilgili yapılan araştırmalar, bilimsel ve endüstriyel alanda yoğun ilgi görmüştür [2].

Mevcut kaynaklar arasında, lignoselülozik biyokütle en çok bulunanıdır [6] ve genellikle lignoselülozik biyokütle, % 40-50 selüloz, % 25-30 hemiselüloz ve % 15-30 ligninden oluşur. Lignoselülozik biyokütlenin ana bileşeni olan karbonhidratların kimyasal maddelere dönüştürülmesi, biyokütlenin verimli kullanılmasında büyük öneme sahiptir [7]. Bu konuda geliştirilen stratejiden biri “platform kimyasalları” üzerinde odaklanmaktadır. Lignoselülozdan kaynaklanan platform kimyasalları, biyorafineride, hammadde ve katma değerli kimyasallar, malzemeler ve yakıtlar da dahil olmak üzere son ürünler arasında bir köprü görevi gören önemli ara maddelerdir. Bugüne kadar, çok sayıda araştırma, lignoselülozik biyokütlenin 5-hidroksimetilfurfural (5-HMF), furfural ve levulinik asit (LA) gibi platform kimyasallarına kimyasal ve/veya biyolojik dönüşümüne katkıda bulunmuştur. Biyokütleden türetilmiş bu platform kimyasalları arasında, 5-HMF’ nin potansiyel geniş bir uygulama yelpazesine sahip olması, molekülün “uyuyan dev” olarak nitelendirilmesine sebep olmuştur [5]. ABD Enerji Dairesi tarafından yayımlanan “ilk on biyobazlı kimyasallar” listesinde; lignoselülozik biyokütle türevli 5-HMF ve furfural, gelecek nesillerin kimyasal ve yakıt ihtiyaçlarını karşılamak için önemli platform kimyasalları olarak ortaya çıkmıştır [8, 9].

Yapılan tez çalışması, son yıllarda en değerli platform kimyasalları arasında yer alan 5-HMF’ nin selülozdan yüksek verim ve seçicilikte üretimi için Si-Al esaslı katalizör sentezini kapsamaktadır. Amacımız, doğaya zarar vermeden yeşil kimya prensibiyle hareket ederek mümkün olan en yüksek 5-HMF verimi elde edebileceğimiz optimum reaksiyon koşullarını belirlemek; mezogözenekli ve düzenli yapıya sahip en uygun Si-Al esaslı katalizör sentezini gerçekleştirmektir. Bu amaç doğrultusunda üretilen orjinal katalizöre ek olarak; orjinal reçeteye TEA veya F127 eklenerek temelde iki farklı grup (kendi içlerinde de üç farklı miktarda (1,8/3,6/7,2 mL) TEA veya

(1,31/2,63/5,24 g) F127 içeren altı farklı) katalizör daha sentezlendi. Elde edilen katalizörler N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon, FT-IR ve XRD teknikleriyle karakterize edilerek fiziksel ve yapısal özellikleri belirlendi. Reaksiyonlar; yeşil çözücü olarak nitelendirilen su ortamında (tek fazlı sistem) otoklavda, teflon reaksiyon kaplarında gerçekleştirildi. Katalizörlerin asidik kuvvetini arttırmak için fosforik asit ile işlem yapılmıştır. Üretilen orjinal katalizör ile ön denemelerde sıcaklık, fosforik asit, selüloz-katalizör oranı ve reaksiyon süresi parametreleri incelenerek optimum reaksiyon koşulları tespit edildi. Diğer yandan, üretilen orjinal katalizör üzerinde farklı sıcaklık ve farklı sürelerde fosfatlama yapılarak en uygun fosfatlama koşulları belirlendi. Hazırlanan diğer katalizörler de bu koşullara uygun olarak fosfatlandı. Çalışma kapsamında belirlenen optimum reaksiyon şartlarında, üretilen 7 adet katalizörün hem orjinal hem de uygun koşullarda fosfatlanmış halleri ile toplamda 14 adet reaksiyon gerçekleştirildi. Her reaksiyon için 5-HMF verimi, 5-HMF seçiciliği ve yan ürün oluşumu belirlendi.

## 2. 5-HMF YAPISI, ÖNEMİ VE KULLANIM ALANLARI

5-HMF, biyokütle bazlı karbonhidrat kimyasını, geleneksel petrol bazlı endüstriyel kimyasal teknoloji ile birleştiren oldukça işlevsel bir ara maddedir. 5-HMF ve türevleri, şu anda plastik ve çeşitli kimyasalların potansiyel olarak yapımında kullanılan petrol esaslı yapı taşlarının yerini alabilir [10]; yakıt katkı maddeleri gibi farklı özellik ve uygulamalara sahip çok çeşitli kimyasalların üretilmesine izin verir [11].

5-HMF, hem 2 hem de 5 konumlarında hidroksit ve aldehit işlevleri bulunan fonksiyonel gruplara sahip bir  $\alpha,\omega$ -iki fonksiyonlu moleküldür, bu nedenle bir dikarboksilik aside oksitlenebilir veya bir diole indirgenebilir. Benzersiz kimyasal yapısından dolayı, mevcut kimyasal ham maddelerin alternatifini olarak doğrudan yerini alma veya bu maddelerin fonksiyonel olarak sentezi için bir başlangıç noktası olarak 5-HMF kullanma çabası; esas olarak moleküler özelliklerinden kaynaklanmaktadır [1].

### 2.1 5-HMF' den Elde Edilen Çeşitli Kimyasallar

5-HMF, yükseltgenme veya indirgenme veya her ikisi ile yakıt katkı maddelerine ve ticari ürünlere yükseltilebilen, aynı zamanda eterleşme, hidrasyon, aminleşme ve esterleşme gibi çeşitli yollarla da farklı birçok kimyasala dönüşebilen bir platform kimyasaldır [2, 10]. Yapısında bulunan furan halkası, hidroksil ve formil gruplarının seçici indirgenme ve yükseltgenmesiyle diğer hedef moleküllere dönüşüm gerçekleşir [12].

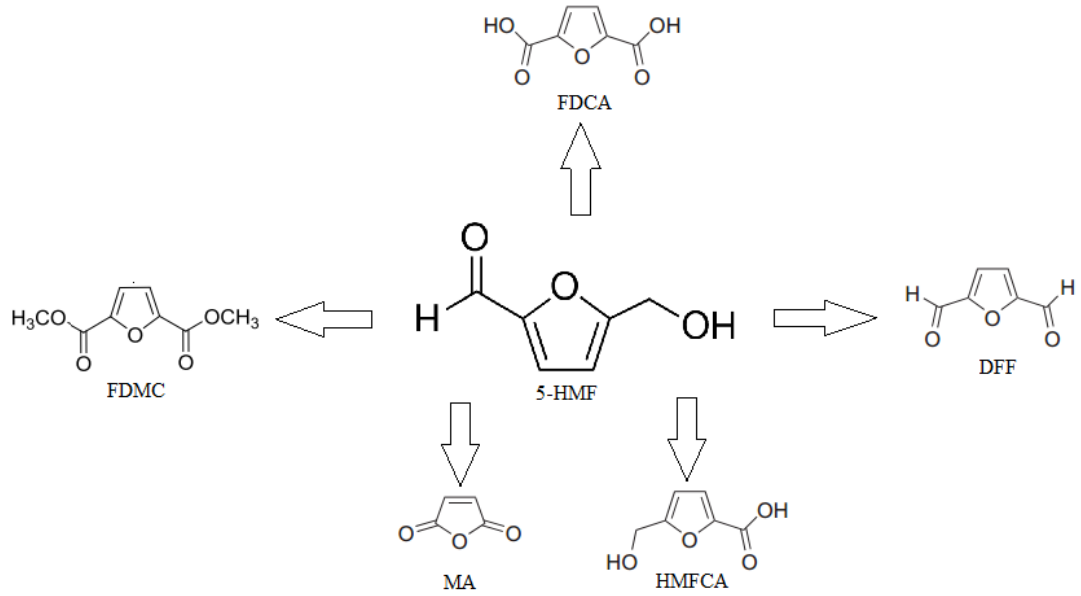
5-HMF' nin alkollerle yoğunlaşma reaksiyonu, 5-HMF' den eter türevlerinin elde edilmesini sağlayan sentetik bir yoldur [12]. 5-HMF' den eterleşme reaksiyonuyla; yüksek enerji yoğunluğuna sahip, bir çeşit yakıt katkı maddesi olan 5-alkoksimetilfurfural (AMF) ve mükemmel termal ve elektriksel iletkenliğe sahip imin bazlı polimerler ve çeşitli kimyasalların hazırlanmasında kullanılan 5,5-oksi-(bismetilen)-2-furaldehit (OBMF) gibi çeşitli kimyasallar elde edilebilir [2].

Bunun dışında; hidroliz yoluyla 5-HMF furan halkasının bölünmesinin asidik koşullar altında gerçekleştiği bilinmektedir. Bu işlem, nihai ürün olarak levulinik asit (LA) oluşumundan dolayı çok önemli bulunmuştur. LA ve türevleri yakıt üretimi, yakıt katkı maddeleri ve polimerler gibi çeşitli uygulamaları olan önemli kimyasal yapı taşlarıdır [12].

5-HMF' den yükseltgenme ve indirgenme ile elde edilen çeşitli kimyasallar aşağıda detaylandırılmıştır:

### 2.1.1 Oksidasyon (yükseltgenme) ile elde edilen kimyasallar

5-HMF' nin oksidasyonu, 5-hidroksimetil-2-furankarboksilik asit (HMFCAs), 2,5-diformilfuran (DFF) ve 2,5-furandikarboksilik asit (FDCA) gibi endüstri için önemli kimyasal yapı taşları elde edilebilir. 5-HMF' nin formil grubunun seçici oksidasyonu ile HMFCAs, hidroksil grubunun seçici oksidasyonu ile DFF elde edilirken; formil ve hidroksil grubunun her ikisinin oksidasyonu ile FDCA elde edilir [12].



**Şekil 2.1 :** 5-HMF' den oksidasyonla elde edilen çeşitli kimyasallar.

**2,5-Furandikarboksilik asit (FDCA):** FDCA, çeşitli polimerler, ilaçlar ve değerli kimyasallar elde etmek amacıyla kullanılan tereftalik asit için alternatif bir monomer olarak kullanılır [13]. Tereftalik asit, en büyük dökme kimyasal ürünlerden biridir ve soda şişelerinin ham maddesi olan polietilen tereftalat gibi polyesterlerde uygulama alanı bulur. FDCA ve etilenglikol bazlı benzer bir polyester olan polietilen furanoatın (PEF) petrol bazlı PE (polietilen tereftalat) ile benzer fiziksel, mekanik ve kimyasal özelliklere sahip olduğu gösterilmiştir. Bu malzeme şişeleri, tabakaları ve elyafları

yapmak için kullanılabilir. FDCA' nın diğer potansiyel uygulamaları poliamid ve plastikleştirici alanlarındadır. Birkaç grup ve şirket, 5-HMF' yi FDCA' ya oksitlemek için patentli yöntemler yayınlamıştır [1], [6].

**2,5-Diformilfuran (DFF):** DFF, sınırlı fosil yakıt kaynaklarından elde edilen mevcut malzemelerin yerini alabilecek yeni polimerlerin üretimi için biyolojik olarak yenilenebilir bir yapı taşıdır [14]. 5-HMF' nin hidroksil grubunun seçici oksidasyonu, endüstri için önemli bir monomer olan DFF' nin oluşumuna yol açar [12]. DFF, ilaçlar ve çeşitli zirai kimyasal maddelerin üretiminde ara madde olarak kullanılan polimerler için alternatif bir monomer olarak kullanılabilir [6].

**5-Hidroksimetil-2-furankarboksilik Asit (5-HMFCA):** 5-HMF' de bulunan formil grubunun oksidasyon ürünü olan HMFCA, polyesterlerin yanı sıra bir bağışıklık tepkilerini düzenlemek için lökositler tarafından üretilen bir glikoprotein olan interlökin inhibitörünün sentezi için kullanılan çok yönlü bir kimyasaldır [15]. Literatürde temel koşullar altında gümüş oksit veya gümüş ve bakır (II) oksit karışımı gibi çeşitli katalizörler kullanılarak 5-HMF formil grubunun HMFCA' ya seçici oksidasyonu için birkaç örnek yer almaktadır [12].

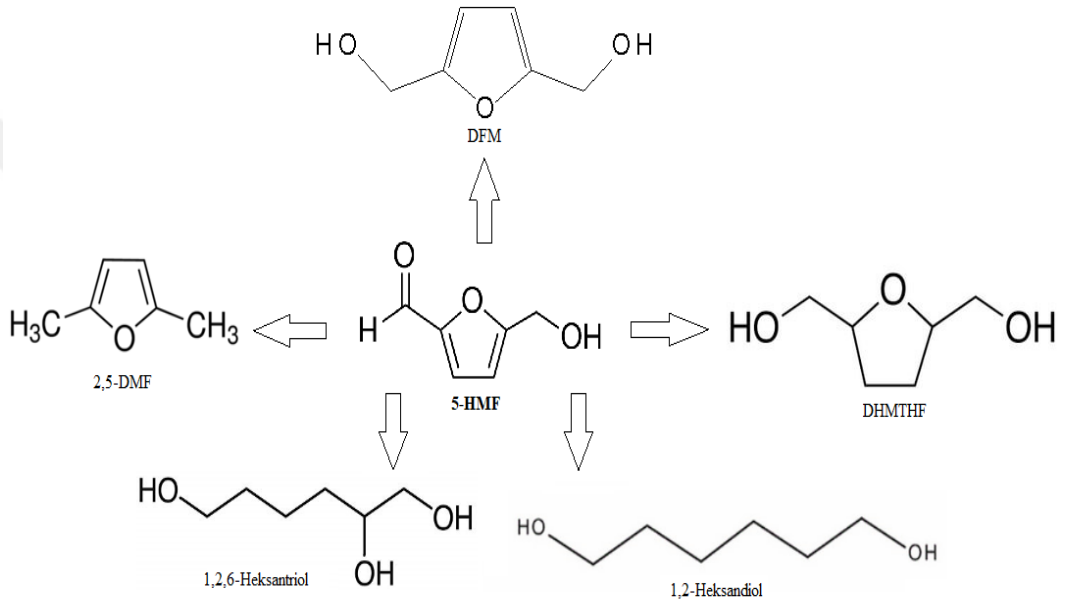
**Maleik anhidrit (MA):** MA; reçinelerin, yüzey aktif maddelerin, kaplamaların, ilaçların, tarım kimyasallarının ve yağlayıcı katkı maddelerinin sentezi için kullanılabilir çok yönlü bir kimyasal ara maddedir. Hali hazırda MA; petrol bazlı bütan, bütadien ve benzenin oksidasyonu ile 400 ile 450 °C' lik çok yüksek bir reaksiyon sıcaklığı aralığında üretilmektedir. Hammaddelerin sürdürülemezliği ve koşulların sertliği göz önüne alındığında, sürdürülebilir hammaddelerin MA' ya dönüştürülmesi için daha ılımlı bir katalitik sistem tercih edilmektedir. Bu beklenti temelinde, son yıllarda daha düşük bir reaksiyon sıcaklığında MA üretimi için uygun bir hammadde olarak 5-HMF kullanılmıştır [2].

**2,5-Furandimetilkarboksilat (FDMC):** FDMC, plastik endüstrisindeki tereftalik asidin yerini alması için bir monomer olarak FDCA' dan daha uygun olduğu düşünülen yeni bir kimyasaldır, çünkü FDCA' ya kıyasla, FDMC vakumlu damıtma, süblimleşme ve kristalleşme teknikleri kullanılarak kolayca yüksek bir saflık elde edilebilir. Daha da önemlisi, FDMC yaygın olarak kullanılan çözücülerde kolayca çözünür ve bu açıdan birçok uygulama için çok uygundur. Ek olarak, 5-HMF' nin FDCA' ya oksidasyonunun genel olarak sulu çözeltilerde gerçekleştirildiği yaygın bir

bilgidir. Ancak, FDMC' yi elde etmek için, 5-HMF' nin oksidasyonu metanolde gerçekleştirilmelidir [2].

### 2.1.2 Hidrojenasyon (indirgenme) ile elde edilen kimyasallar

5-HMF' nin indirgenmesiyle katalizör, sıcaklık ve basınca bağlı olarak, 2,5-dihidroksimetilfuran (DFM), 2,5-dihidroksimetiltetrahidrofuran (DHMTHF), 1,6-heksandiol, 1,2,6-heksanetriol gibi farklı diol ve trioller ve 2,5-dimetilfuran (DMF) gibi çeşitli kimyasallar oluşabilir. Özellikle dioller yenilenebilir polyesterler için monomer olarak kullanılabilirler [6].



Şekil 2.2 : 5-HMF' den hidrojenasyonla elde edilen çeşitli kimyasallar.

**2,5-Dihidroksimetilfuran (DFM):** DFM, 5-HMF' nin aldehit grubunun seçici indirgenmesiyle elde edilen [12]; furanik poliamitler, poliüretanlar, yeni fonksiyonelleştirilmiş polieterlerin, moleküler tanıma araştırmalarında kullanılan kimyasalların ve yapay reseptörlerin sentezinde kullanılan geniş bir uygulama yelpazesine sahip çok yönlü bir dioldür [5]. DFM geleneksel olarak, 5-HMF' nin stokiyometrik hidrojenlenmesi ile sodyum borohidrit ( $\text{NaBH}_4$ ) yardımıyla kolaylıkla elde edilir. Ancak, bu yöntemin indirgeyici ajanların işlenmesi ve eşdeğer tuzların üretilmesi gibi bazı problemleri vardır. Bu dezavantajların üstesinden gelmek için, 5-HMF' yi DFM' ye etkili ve seçici olarak hidrojenleyebilen uygun katalitik sistemlerin kullanılması gerekir [2].

**2,5-Dihidroksimetiltetrahidrofuran (DHMTHF):** DHMTHF yeşil bir çözücü veya monomerdur (genellikle poliollerin ve polimerlerin üretimi için bir öncü olan),

doymamış furan bileşiklere kıyasla parçalanabilir özelliğe sahip, daha az toksik ve daha kararlıdır. DHMTHF' nin üretilmesi için, 5-HMF' nin aldehit grubu ve furan halkası bir başka hidrojenoliz olmadan tamamen hidrojene edilmelidir. Bu amaçla, güçlü hidrojenleme ve sonlu deoksijenasyon yeteneklerine sahip katalizörler kullanılabilir [2, 5].

**1,6-Heksandiol:** 1,6-heksandiol molekül yapısında iki primer hidroksil grubu sayesinde reçinelerin, elastomerlerin, kaplamaların, yapıştırıcıların, polyesterlerin ve plastikleştiricilerin üretimi için kusursuz bir monomer, tipik bir lineer diol ve katma değerli bir yapı taşıdır. Günümüzde, 1,6-heksandiolün sentezlenmesi için ana yöntem adipik asidin veya bunun esterlerinin çeşitli homojen veya heterojen katalizörler üzerinde hidrojenlenmesidir. Son yıllarda, 5-HMF' nin HDO' ya dönüşümüne özel bir ilgi gösterilmiştir. 1,6-Heksandiol eczacılıkta, kozmetikte ve hatta polimer endüstrisinde geniş potansiyel uygulamalara sahip olan 6-hidroksikaproik asit üretimi için başlangıç malzemesi olarak kullanılabilir [2, 5].

**1,2,6-Heksantriol:** 1,2,6-heksantriol nem düzenleyici ve viskozite kontrol edici bir madde olarak ilaç ve kozmetiklerin hazırlanmasında veya reçinelerin sentezi için reaktif bir bileşen olarak kullanılabilir çok önemli bir kimyasaldır. 1,2,6-heksantriol, uzun bir süre boyunca genellikle petrol bazlı akrolein ve heksenolden kompleks dimerizasyon, dihidroksilasyon, hidroliz ve hidrojenasyon reaksiyonları ile üretilmiştir. Bu sentetik süreci basitleştirmek ve 1,2,6-heksantriol'ün sürdürülebilir uygulamasını artırmak için; 5-HMF, son yıllarda bir hidrojenasyon-halka açma reaksiyonu yoluyla 1,2,6-heksantriol üretiminde bir substrat olarak kullanılmıştır [2].

**2,5- Dimetilfuran (2,5-DMF):** 5-HMF' nin katalitik hidrojenolizi 2,5-DMF' yi elde etmek için etkili ve umut vaat eden bir yaklaşımdır ve taşımacılıkta kullanılan sıvı yakıtlarının üretilmesi için önerilmiştir. Yenilenebilir bir sıvı yakıt olan 2,5-DMF ve kullanışlı bir platform molekülüdür. Gelecek vaat eden, yeni nesil alternatif yakıt olarak kabul edilen 2,5-DMF; yüksek enerji yoğunluğu (30 MJ/L), yüksek kaynama noktası (92–94 °C), yüksek oktan sayısı (RON = 119) ve düşük uçuculuk gibi mükemmel fizikokimyasal özelliklere sahiptir. 2,5-DMF; etanol ve bütandan daha yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir ve yakıt olarak daha verimlidir. Ek olarak, 2,5-DMF suda neredeyse çözünmez, suyla karışmaz ve benzinle karışması etanolden daha kolaydır. Benzin ile benzerlik gösteren bu özellikler, 2,5-DMF' nin nakliye ve depolama için ideal ve gelecek vaat eden bir sıvı biyoyakıt olarak nitelendirilmesine



sebepe olmuş ve bu nedenle 2,5-DMF “ikinci nesil biyoyakıt” olarak adlandırılmıştır [16, 17].

## 2.2 5-HMF Üretimi

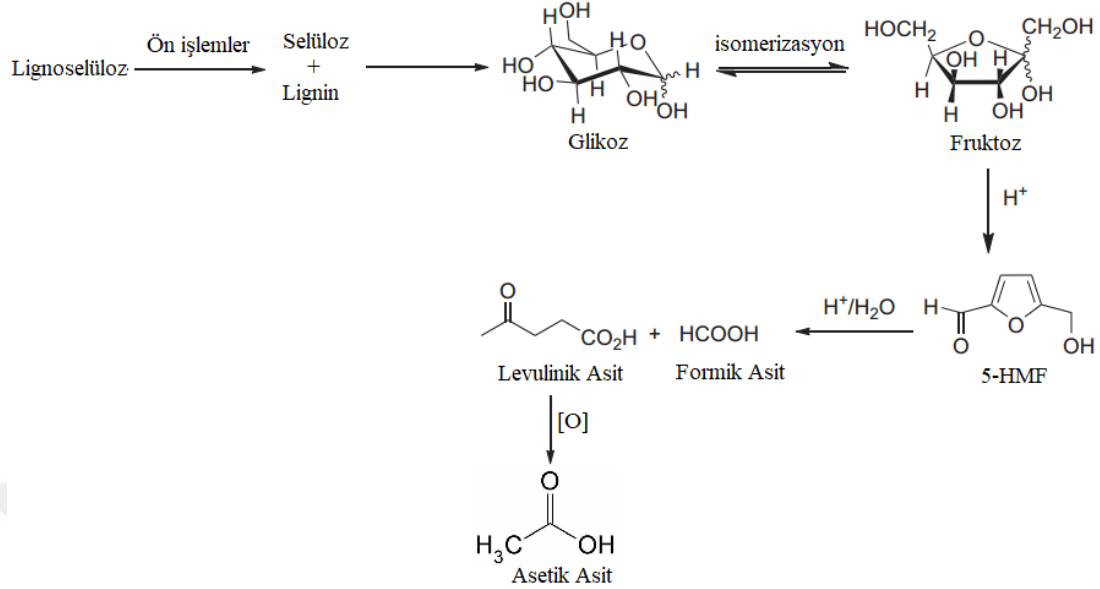
5-HMF; fruktoz, glukoz, sukroz, nişasta, inülin, selüloz ve ham biyokütle gibi monomerik ve polimerik karbonhidratlar dahil olmak üzere her türlü C6 karbonhidratın dehidrasyonu ile sentezlenebilir [18]. Fruktoz ve glikozun dehidrasyonu, biyokütleden 5-HMF eldesinde model reaksiyonlar oluşturur, çünkü 5-HMF' ye dönüşüm her zaman son reaksiyon diziliminde bu şekerleri içerir [19]. Heksozlardan elde edilen en yüksek 5-HMF verimi, fruktozu başlangıç reaktifi olarak kullanan çalışmalarda elde edilmiştir [20]. Buna karşın, selülozun yapıtaşı olan glikoz en bol monosakkarittir; dolayısıyla, glikozdan 5-HMF sentezi, fruktoz bazlı karbonhidratlara kıyasla çok daha ekonomiktir [7]. Şu anda, 5-HMF' nin yüksek üretim maliyeti endüstriyel uygulamalarda kullanılabilirliğini sınırlamaktadır [10]. Bu nedenle, 5-HMF üretiminde verimliliği artırmak ve sürekliliği sağlamak için; teknik, çevresel ve ekonomik açıdan uygun hammadde, katalizör, ısıtma, saflaştırma ve reaksiyon sistemleri belirlenmelidir.

## 2.3 Selülozdan 5-HMF Üretimi

5-HMF üretmek için mevcut çalışmalar, asit katalizörlerinin kullanımını içerir ve hammadde olarak genellikle fruktoz kullanımı ile sınırlıdır. Asit katalizörlerin bir dezavantajı, ürün saflaştırma maliyetini önemli ölçüde artıran çeşitli yan reaksiyonları teşvik etmeleridir. Benzer şekilde, fruktoz pahalı bir kimyasaldır [10][10][10]ve 5-HMF üretiminde model monosakkaritler (fruktoz, glikoz) akademik amaçlı basit hammaddeler olmasına rağmen, üretim prosesinde hammadde maliyeti toplam maliyetin neredeyse yarısını oluşturmaktadır. Bu nedenle, ticari olarak üretilebilirlik açısından, birçok çalışma, selüloz gibi yenilebilir olmayan (gıda dışı) bir kaynağa odaklanmıştır [10].

Lignoselülozik biyokütle, doğadaki en bol ve yenilebilir olmayan biyokütledir ve kimyasalların üretimi için gelecek vaat eden bir hammadde olarak kabul edilir [21]. Lignoselülozik biyokütlenin (% 40-50) en bol bileşeni olan selüloz, çeşitli katma değerli kimyasalların ve yakıtların seçici üretimi için yenilenebilir karbon kaynağı

olarak önemli ilgi görmüştür ve birçok ülke tarafından selüloz kullanımı hakkında bir dizi araştırma ve geliştirme planı başlatılmıştır [3].



**Şekil 2.3 :** Yenilenebilir kaynaklardan 5-HMF üretimi [6].

Selüloz,  $\beta$ -1,4-glikosidik bağlarla bağlanmış kristalli bir D-glikoz polimeridir. Selülozda büyük miktarda bulunan hidroksil grubu nedeniyle, kristal yapısını sağlam kılan geniş moleküler ve moleküller arası hidrojen bağı ağı mevcuttur. Ayrıca, selüloz makromolekülleri çeşitli C-C ve C-O bağlarına sahiptir. Hedef kimyasalları elde etmek için uygun koşullar altında spesifik C-C veya C-O bağlarının seçici bölünmesi büyük bir zorluk olmaya devam etmektedir [21].

Selüloz dönüşümü açısından, 5-hidroksimetilfurfural (5-HMF) üretmek için selülozun katalitik dehidrasyonu en umut verici ve başarılı yollardan biridir. Genel olarak selüloz; selülozun glikoza hidrolizi, glikozun fruktoza izomerleştirilmesi ve fruktozun 5-HMF'ye dehidrasyonu içeren üç aşamalı bir reaksiyonla 5-HMF'ye dönüştürülebilir. Glikoz, selülozun 5-HMF'ye dehidrasyonunda ilk adım olan selülozun hidrolizinden elde edilebilir. Glikozun dehidrasyon işlemi, selüloz dehidrasyonunun son iki aşaması ile aynıdır. Bununla birlikte, selülozun daha karmaşık yapısının, çoğu çözücüde daha az çözünürlük ve katalitik aktif bölgelerle etkileşime girmenin zorluğa yol açtığı belirtilmektedir. Bu nedenle, selülozun dönüşümü aynı katalitik sistemdeki glikoz ile karşılaştırıldığında daha düşük reaksiyon hızı ve daha az 5-HMF verimi gösterir [3].

Selülozdan 5-HMF üretimi üç aşamada gerçekleşir; hidroliz, izomerizasyon ve dehidrasyon basamakları aşağıda detaylı olarak anlatılmaktadır:

### 2.3.1 Hidroliz

Genel olarak, Bronsted asitleri selülozun hidrolizinde verimli katalizörlerdir. Hidroliz reaksiyonunun, selülozdaki glikosidik oksijenin protonasyonu ve ardından glikosidik bağın bölünmesi ile devam ettiği düşünülmektedir. Selülozda fazla miktarda bulunan hidrojen bağları, selülozu çoğu çözücüde çözünmez kıldığından, aktif asit bölgelerinin glikosidik bağa erişmesi zordur. Bu nedenle, sert reaksiyon koşulları (örneğin, süperkritik veya yüksek asit konsantrasyonu) veya selülozun ön muameleleri, genellikle sulu çözeltilerdeki glikosidik bağların katalitik bölünmesi için gereklidir. Atmosferik koşullarda selülozu çözebilen bir iyonik sıvının kullanılması, hafif koşullar altında hidroliz reaksiyonu için yardımcı olacaktır. Bu tür homojen bir sistem glikosidik bağ katalitik olarak aktif alanlara daha kolay erişilebilir kılmaktadır. Dahası, iyonik sıvının ayrıca daha sonraki dönüşümü sırasında glikozun aktivasyonu üzerinde olumlu etkiler yarattığı bildirilmiştir [22]. Sonuç olarak, iyonik sıvı bir asit katalizörü varlığında çözücü olarak kullanıldığında selülozun tek aşamada dönüşümünden yüksek 5-HMF verimi elde edilebileceği belirtilmiştir [21].

### 2.3.2 İzomerizasyon

Selülozun hidroliziyle elde edilen glikozdan 5-HMF üretimi için iki farklı yol tanımlanmıştır. Bunlardan birincisi, oluşan glikozun izomerizasyon katalizörlerinden olmayan HCl katalizörü kullanılarak fruktoz ara ürünü oluşturmadan doğrudan 5-HMF elde edilmesidir [20, 23]. Ancak doğrudan glikoz dönüşümünden elde edilen 5-HMF verimi, glikozun kararlı halka yapısı [24] sayesinde genellikle düşük olmakta, fruktozun dehidrasyonu ise genellikle daha yüksek 5-HMF verimi ve daha hızlı reaksiyon hızı ile sonuçlanmaktadır. Fruktoz genellikle 5-HMF üretimi için glikoz ile karşılaştırıldığında daha iyi bir performansla sahip olduğundan, hidroliz işlemi için glukoz - fruktoz izomerizasyonu daha çok istenmektedir. Bu işlemde, glikoz ilk önce fruktoza dönüştürülür ve 5-HMF, fruktoz dehidrasyonu ile oluşturulur. Glikozun fruktoza izomerizasyon sürecinin; enzim, baz veya Lewis asit katalizörler gibi üç tür katalizör kullanılarak hızlandırılabilirliği belirtilmiştir [25].

Enzimatik izomerizasyon, yüksek seçiciliği ve hafif reaksiyon koşulları nedeniyle ilgi çekmektedir (örneğin, 60 °C, pH = 8,2) [26]. Ancak, enzimatik izomerizasyon

işlemi yüksek miktarda enzim yüklemesi açısından yüksek maliyet ve katalizörün sulu çözeltiden ayrılmasındaki zorluk gibi bazı dezavantajlara sahiptir [27].

Fruktoz üretmek için kullanılan alkali katalizli glikoz izomerizasyonu, Lobry de Bruyn-Alberda-van Ekenstein transformasyonu olarak da bilinir. Bu işlemde aldoz-ketoz izomerizasyonu, bir baz varlığında proton transferi ile gerçekleşir. Bu süreçte, aldoz-ketoz izomerizasyonu, bir baz varlığında proton transferi ile gerçekleşir [28]. Ayrıca fruktoz izomerizasyon işleminde mannoz da oluşur. Böylece, ürün, glikozun izomerleştirilmesinden sonra glikoz, fruktoz ve mannoz karışımıdır ve bu işlemde sakarinik asitler ve oligomerik asitler de üretilir [29].

Ayrıca, zayıf baz alanlarının güçlü baz alanlarından daha önemli olduğu bildirilmiştir [30] ve izomerizasyon işlemi için sadece az miktarda zayıf/nötr baz alanına ihtiyaç duyulduğu bildirilmiştir [31]. NaOH gibi homojen alkali katalizörler tercih edilmez, çünkü heksozların dönüşüm işlemi genellikle asit katalizörleri kullanır ve glikoz/fruktoz çözeltisinde çözülmüş alkali katalizörleri nötrleştirmek için asitlere ihtiyaç duyulur.

Hem baz bölgelerini hem de asit sitelerini içeren amfoterik heterojen katalizörler, izomerizasyon için de kullanılmıştır [28]. Glikoz, baz bölgelerinin mevcudiyeti ile izomerleştirilebilir ve oluşan fruktoz, asit bölgelerinin mevcudiyeti ile dehidrasyona uğrayabilir. Hem baz hem de asit bölgelerini içeren amfoterik heterojen katalizörler, izomerizasyon için de kullanılmıştır. Heterojen amfoterik katalizörün sentezi, asit ve baz bölgeleri arasındaki karşılıklı etkileşimi engellemelidir. Amfoterik katalizör, bu nedenle hem baz bölgelerinin hem de asit sitelerinin zayıf veya ayrışması zor bir sınırlamaya sahiptir. Zayıf asit bölgelerinin fruktoz dehidrasyonu üzerinde olumsuz etkileri vardır, bunun için daha güçlü Brønsted asitliği tercih edilir [32].

Lewis asidi, intramoleküler hidrit kaymasının, açık glukoz formundan açık fruktoz formuna dönüştüğü izomerizasyon reaksiyonu için en yaygın kullanılan katalizörlerden biridir. Baz ve enzim katalizörlerinin aksine, Lewis asitlerinin avantajı, katalitik aktivitelerinin güçlü Brønsted asitleri varlığında bile sabit kalmasıdır. Yaygın olarak kullanılan Lewis asidik metal klorürleri (örneğin,  $AlCl_3$ ,  $CrCl_3$  vb.) hidroliz sabitlerine bağlı olarak “suya uyumlu” veya “suya duyarlı” olarak sınıflandırılır [23].

İlginç bir şekilde, Brønsted asidin varlığı, Lewis asidinin katalize ettiği izomerizasyonu kolaylaştırabilir ve reaksiyon seçiciliğini geliştirebilir [33]. Bu nedenle, uygun miktarda stabil Lewis asidi ve Brønsted asit bölgelerine sahip iki fonksiyonlu katalizörlerin tasarımı ve uygulaması da incelenmiştir. Bu konuda, glikozun fruktoza katalitik izomerizasyonu için Lewis asidik geçiş metal oksitlerin ve zayıf Brønsted asit bölgelerini birleştiren bir strateji önerilmiştir. Glikozun,  $WO_3$  ile Lewis asit yüzeyindeki su üzerinde izomerleştirilebileceğini belirtilmiştir [32].

### **2.3.3 Dehidrasyon reaksiyonu**

5-HMF, glikoz ve fruktoz gibi altı karbonlu basit şekerlerin (heksoz) üçlü bir dehidrasyon ürünüdür. Dehidrasyon reaksiyonu hem homojen hem de heterojen katalizörler tarafından sulu, organik ve iyonik sıvı gibi farklı ortamlarda gerçekleştirilebilir. Bildirilen en yüksek 5-HMF verimi, başlangıç reaktanı olarak fruktoz kullanıldığında elde edilmiştir [1].

Literatürde heksoz dehidrasyonu için reaksiyon mekanizması hakkında kesin bir sonuç elde edilememiştir. 5-HMF' yi oluşturmak için heksoz dehidrasyon reaksiyonuna genel olarak hüminlerin ve organik asitlerin (levulinik asit ve formik asit vb.) oluşumuna yol açan birçok başka yan reaksiyon eşlik eder [34]. Dehidrasyon reaksiyonu ile biyokütleden elde edilen 5-HMF verimini arttırmak için farklı katalizör ve farklı reaksiyon ortamlarında birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu sistemlerde kullanılan katalizör ve reaksiyon ortamları ile ilgili detaylı bilgi sonraki bölümlerde verilmiştir.

## **2.4 5-HMF Üretiminde Kullanılan Katalizörler**

### **2.4.1 Otokatalitik sistemler**

5-HMF üretimi ile ilgili yapılan çalışmaların büyük çoğunluğu katalizörler kullanılarak gerçekleştirilmiştir, çünkü hammadde dönüşümü ve ürün seçiciliği katalitik olmayan (otokatalitik) sistemler için çok zayıftır. Ancak, uzun reaksiyon süreleri veya yüksek sıcaklık ve basınç koşulları katalitik olmayan üretime neden olabilir. Örneğin, bir çalışmada, 220 °C' lik bir sıcaklıkta ve 10 MPa' lık bir basınçta sıvı sudaki glikozdan %32' ye kadar molar verimlerde 5-HMF' nin üretildiğini bildirmiştir [35]. Ayrıca, bazı durumlarda, çözücü sistemin kendisi bir katalizör görevi görebilir. Örneğin, fruktoz ve inülinin kullanılarak 5-HMF elde edilen bir çalışmada çözücü olarak su-DMSO (3:7, ağırlıkça) ile iki fazlı bir sistem oluşturmak

için ekstraksiyon çözücüsü olarak DCM kullanılmıştır. Bu çözücü koşullarında fruktoz ve inülininden tam dönüşüm ile sırasıyla %87 ve %70' lik bir 5-HMF seçiciliği elde edilmiştir [36]. Buna ek olarak 5-HMF üretiminde reaksiyon ortamı olarak kullanılan çözücü gruplarından biri olan iyonik sıvılar da aynı zamanda katalizör görevi görebilirler [37].

Sonuç olarak, otokatalitik sistemlerin, 5-HMF üretimi esnasında yan ürünlerin (yani LA ve formik asit) oluşumunun yanı sıra elde edilen düşük bir 5-HMF üretim veriminden dolayı endüstriyel ölçekte uygulanmasının pratik olmadığı görülmektedir. Ek olarak, 5-HMF üretiminde çok yüksek bir basınç uygulamak da teknik olarak zordur [38].

#### **2.4.2 Homojen katalizörlü sistemler**

Tepkimelerin çoğunun sıvı fazda yapıldığı göz önüne alındığında, hem tepken hem de katalizörün çözünebilir olması durumunda, homojen bir kataliz gerçekleşir [39]. 5-HMF dehidrasyonu, bir Brønsted veya bir Lewis asit tarafından katalize edilebilir. Buna göre, 5-HMF sentezini katalize edebilen yaklaşık yüz inorganik ve organik asidik bileşik tanımlanmıştır. Bu asitlerden olan sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ), fosforik asit ( $H_3PO_4$ ) ve HCl gibi mineral asitlerin hazır olmaları, düşük maliyetleri ve yüksek 5-HMF verimleri elde edebilmeleri açısından oldukça avantajlı olduğu belirtilmiştir [37]. 5-HMF üretimi üzerinde yapılan ilk araştırmaların çoğu, HCl ve  $H_2SO_4$  gibi homojen sıvı Brønsted katalizörleri kullanmıştır. Geçtiğimiz yıllarda, çözünebilir Lewis asit tuzları, geri kazanım ve geri dönüşüm kolaylıkları nedeniyle daha yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır [39].

Asidik, nötr ve alkali reaksiyon ortamlarında gerçekleştirilen bir çalışmada; selülozun 5-HMF' ye hidrotermal dönüşümünü incelenmiş, 5-HMF verimlerinin asidik ortamda en yüksek, alkali koşullarda ise en düşük olduğu belirlenmiştir [40]. Katalizör olarak  $H_2SO_4$  kullanılan bir çalışmada, 215 °C' de ve 120 dakika boyunca selülozdan %71 glikoz dönüşümü ve az miktarda 5-HMF elde edilmiştir [41]. Borik asit kullanılarak gerçekleştirilen bir selüloz dehidrasyonunda ise, 120 ° C' de uzun bir reaksiyon süresinden (8 saat) sonra, iyonik sıvı içeren reaksiyon ortamında %33' e yakın bir 5-HMF verimi elde edilmiştir [42]. Bu homojen katalizörler iyi katalitik performans sağlasalar da, sahip oldukları reaktör korozyonu, atık işleme, ürünlerin reaksiyon ortamından ayrılmasının zorluğu ve geri dönüştürülebilirlik gibi bazı dezavantajlar pratik uygulamalarını sınırlandırmaktadır. Pratik uygulamalar ve yeşil

kimya açısından bakıldığında, homojen katalizörün sınırlamalarının bir dereceye kadar üstesinden gelebilecek olan ayrılabilir ve yeniden kullanılabilir doğaları nedeniyle, glikoz ve selülozun 5-HMF' ye dehidrasyonu için heterojen katalizör sistemlerinin kullanılabilirliğine dikkat çekilmelidir [3].

### **2.4.3 Heterojen katalizörlü sistemler**

Heterojen sistemler, katı asit katalizörleri reaksiyon ortamından ve ürünlerden kolay ayrılmaları ve geri kazanım kolaylıkları nedeniyle endüstride yaygın olarak kullanılmaktadırlar [43]. Bunun yanı sıra, homojen sistemlerle kıyaslandığında heterojen katalizörlerin; daha yüksek sıcaklıklarda çalışabilmeleri, reaksiyon süresini ve 5-HMF yan ürünlere dönüşümünü azaltmaları gibi avantajları da mevcuttur. Ayrıca ürün seçiciliğini artırmak için yüzey asitliği ayarlanabilir [44].

Katı katalizörler belirli bir süre boyunca tekrar kullanıldığında, katalitik aktivitelerinde bir düşüş olduğu gözlenmiştir. Genel olarak, bu tür katalizör deaktivasyonunun, katalizörün yüzeyinde kok ve humin gibi birtakım reaksiyon yan ürünlerinin birikmesinden, aktif metal veya asit gruplarının katalizörden ayrılmasından dolayı kaynaklanabileceği bildirilmiştir. Kullanılan katalizörlerin yenilenmesi için yaygın bir yöntem, 3 ila 4 saat boyunca yüksek sıcaklıklarda (400-500°C) kalsine etmektir [79,80]. Bu işlem, aktif türlerin kaybedilmesinden kaynaklanan aktivite kaybını geri getirmese de, katalizör yüzeyinde biriken yan ürün ve kalıntıları temizler, bu da çoğu zaman taze katalizöre yakın katalitik aktivite seviyelerine ve geri kazanıma yol açar. Ancak, bu yöntem yüksek sıcaklıklarda (>200 °C) kararsız olan katalizörler için uygun değildir. Bu gibi durumlarda, katalizörün etanol, metanol, HCl, NaOH, aseton vb. bir reaktif ile yıkanabileceği ve bu tür yıkama işleminin birçok durumda katalitik aktivitenin geri kazanılmasında başarılı olduğu belirtilmiştir [37].

#### **2.4.3.1 Zeolitler**

Zeolitler, hem Lewis asidi hem de Bronsted asit bölgelerinden oluşan üç boyutlu yapılarında değişebilir katyonları tutabilen alüminyum silikatlardır [45, 46]. Yüksek yüzey alanı, özel aktif bölgeler ve adsorpsiyon özellikleri nedeniyle petrokimyasal ve organik sentezlerde sıklıkla kullanılırlar [47]. Bu mineraller hem doğal olarak ortaya çıkabilir hem de yapay olarak sentezlenebilir [39]. Ayarlanabilir asiditeleri ve üstün

termostabiliteleri sayesinde, zeolitler selülozun su içinde dehidrasyonu için başarıyla kullanılmıştır [3].

Yapılan birtakım çalışmalarla, fazla Lewis asit bölgelerinin istenmeyen polimerik reaksiyonlara yol açtığı doğrulanmıştır. Bu nedenle, her iki asidik bölgenin özel bir kombinasyonu yararlı sonuçlar göstermiştir [48]. Bununla birlikte, yüksek Si/Al oranına sahip H-Beta zeolit (75), düşük Si/Al oranına sahip H-mordenite (10) kıyasla daha yüksek aktivite göstermiştir, bu nedenle asit yoğunluğu zeolitlerin aktivitesinden tek başına sorumlu değildir. Zeolitlerin gözenek hacmi aynı zamanda, asidik bölgelerin reaktan tarafından erişilebilirliğini de sınırlamaktadır. Bir çözücü olarak IL' ler, selüloz ve zeolitler arasındaki teması kolaylaştırmıştır [49]. Katalizör olarak çeşitli zeolitlerin (H-ZSM-5 (Si/Al=140), H-Beta (Si/Al=25), HY (Si/Al=4) ve SAPO (Si/P/Al=0,4/1/1)), çözücü olarak iyonik sıvının kullanıldığı bir çalışmada; katalitik performansın gözenek ebadı arttıkça arttığı gözlenmiştir. Bu nedenle, en büyük gözenek hacmine sahip HY zeoliti ile daha yüksek verim elde edilirken orta gözenek hacmi ile H-Beta ve ZSM-5' ten daha düşük bir verim elde edilmiştir. Benzer şekilde, SAPO-34 en küçük gözenek boyutuna bağlı olarak zayıf selüloz hidrolizi sağlamıştır. Bu nedenle, büyük gözenek hacmine sahip zeolit, selüloz hidrolizini kolaylaştırırken; küçük gözenek hacmine sahip zeolit selüloz molekülünün katalitik bölgelere ulaşmasını sınırlamaktadır. Ancak, ilginç bir şekilde, daha büyük gözenek hacmine sahip HY ile 1 saat içinde elde edilen selüloz hidrolizinin, orta gözenek hacmine sahip H-Beta ve ZSM-5 ile 2 ve 3,5 saatte aynı miktarda elde edildiği görülmüştür [50]. Yeşil kimyasal bir yaklaşımda [51],  $SO_4^{2-}$ /MCM-41, sulu bir çözücü içerisinde selülozdan zayıf 5-HMF verimi (%14) sağlarken; bunun aksine, sentezlenmiş bir iki işlevli mikro/mezopor yapıları HZSM-5 (Bimodal-HZ-5), suda daha yüksek verim (%46) elde etmiştir. Bimodal-HZ-5 desilikasyon işlemiyle hazırlanmış, bu nedenle Si/Al oranı 37' den 30' a düşürülmüştür. Bulgular  $SO_4^{2-}$ /MCM-41 ve değiştirilmemiş H-ZSM-5' in, asidik karaktere bağlı olarak zayıf 5-HMF verimi sağladığını doğrulamıştır. Son olarak, Si/Al oranını azaltılarak elde edilen daha iyi Lewis asit karakterinden dolayı Bimodal-HZ-5 katalizöründe verim arttığı tespit edilmiştir.

#### **2.4.3.2 Metal oksitler ve mineraller**

Metal oksitler ve fosfatlar, heterojen katalizörler olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Özellikle, niyobyum oksit (NbO) ve fosfat (NbP), güçlü brønsted



asit katalizörleri olma karakteristikleri, düşük maliyetleri ve düşük toksiditeleri nedeniyle 5-HMF üretimi için sıklıkla kullanılmıştır [39]. NbO kullanılan fruktozla yapılan bir çalışmada, hiçbir 5-HMF rehidrasyonunun gözlenmediği ve dolayısıyla hiçbir LA oluşmadığı gözlenmiştir [52]. NbO' ya fosforik asit ile yapılan ön işlemin, yüzey alanını ve aynı zamanda güçlü asit bölgelerinin miktarını arttırdığı tespit edilmiştir. Bu önceden işlenmiş katalizörle, fruktoz ve glikoz dehidrasyonu için kullanıldığında, 160 °C' da sırasıyla %89 ve %49 5-HMF verimi elde edilmiştir [53].

CrCl<sub>2</sub>, CrCl<sub>3</sub>, CuCl, CuCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, CoCl<sub>2</sub>, MnCl<sub>2</sub>, PdCl<sub>2</sub>, PtCl<sub>2</sub>, PtCl<sub>4</sub>, LaCl<sub>3</sub>, SnCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>4</sub>, LiCl, NiCl<sub>2</sub>, vb. Lewis asidik metalik klorür katalizörlerinin 5-HMF sentezinde kullanıldığı bildirilmiştir. Bunlar arasında, LaCl<sub>3</sub> ve AlCl<sub>3</sub> az aktivite gösterirken, CrCl<sub>2</sub>, çözücü olarak IL' ler ile en yüksek selüloz hidroliz aktivitesini göstermiştir. Yapılan bir çalışmada [54], IL' lerin (BMIMCl), farklı metal tuzları katalizörlerin (CuSO<sub>4</sub>, CuCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, MnCl<sub>2</sub>, MnSO<sub>4</sub> ve Co (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 5-HMF' nin selülozdan sentezinde kullanımı ortaya konmuştur ve sonuç olarak %29,34-43,3 5-HMF verimi elde edilmiştir. Metal tuz katalizörlerinin, çözelti aşamasında selüloz molekülünde meydana gelen bozulma nedeniyle IL' lerde iyi aktivite gösterdiği özetlenmiştir. Lewis asidi katalizörü (metal tuzları) glikoz birimi üretmek için daha yüksek yüzey alanına sahip olan çözünmüş selüloz ile etkileşime girmiştir. Benzer şekilde yapılan çalışmalar sonucunda, metal tuzları emdirilmiş asidik IL' lerin daha iyi aktivite sergilemesinin, Bronsted asidik grubunun selüloz depolimerizasyonunu ve Lewis asidik metal iyonlarının da glikozdan 5-HMF sentezini kolaylaştırmasından kaynaklanabileceği vurgulanmıştır [10].

#### **2.4.3.3 Heteropoli asitler**

Polioksometalatlar (POM) olarak da bilinen heteropoliasitler, geçiş metal-oksijen anyon kümelerinden oluşan katı asitlerdir ve geri dönüştürülebilir katalizörler olarak kimyasal dönüşümler için kullanılmaktadır [10, 39]. POM' lar, üstün yapısal ve fizikokimyasal özellikleri (Bronsted asidite, yüksek proton potansiyeli, iyi stabilite vb.) nedeniyle 5-HMF' nin sentezi için çok fazla araştırma ilgisi çekmiştir [55]. HCl gibi normal mineral asitlerden bile daha güçlü, çok güçlü bir asit oranına sahiptirler [39]. HPA' lar farklı çözücü ortamlarına bağlı olarak (organik çözücüler, iyonik sıvılar vb.) çözünür olabilirken, tuzları heterojen katalizörler olarak kullanılabilir [39, 56]. Bir çalışmada; 12-TPA' dan (12-Tungstofosforik asit) sentezlenen ChoCl-HPA katalizörü, selülozun hidroliz ve dehidrasyonu için kullanılmıştır. 140 °C' lik bir

sıcaklıkta 8 saatlik bir reaksiyon süresinden sonra, (5 mL MIBK-0,5 mL H<sub>2</sub>O çözücü sisteminde) %75 verimle 5-HMF elde edilmiştir [57].

#### **2.4.3.4 Karbon bazlı katalizörler**

Karbonlu katalizörler sürdürülebilir katı katalizörler olma potansiyeline sahiptir. Biyokütle kaynaklarına ve hazırlama yöntemlerine bağlı olarak, karbonun daha ucuz, sürdürülebilir ve sınırlı toksik atık üreten katalizör sistemlerini desteklediği belirtilmiştir. Tarımsal ve gıda atıkları gibi ucuz atıklar biyokütle olarak kullanıldığında hem maliyetler hem de sürdürülebilirlik büyük ölçüde iyileştirilebilir. Karbon bazlı katalizörler genel olarak diğer katı katalizörlerden daha küçük yüzey alanlarına sahiptir. Bu katalizörlere ön işlem uygulanarak aktivasyon alanları artırılabilir [39].

Bir çalışmada [58]; glukoz, lignin ve bambu gibi farklı biyokütle kaynaklarından 5-HMF eldesi için farklı karbonlu katalizörlerin katalitik performansı test edilmiştir. Karbon bazlı katalizörler arasında sülfonatlı lignin katalizöründen (LCC) daha iyi bir katalitik aktivite elde edilmiştir. Araştırmacılar, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> emdirilmiş karbondan mikrodalga ısıtması ve çözücü sistemi olarak bir [BMIM<sup>+</sup>][Cl] ve DMSO karışımı kullanarak, %84 5-HMF verimi (110 °C, 10 dk) elde etmişlerdir.

Brønsted-Lewis asidik işlevselliği karbonlu katalizörlerde de sağlanabilir. Glikozdan elde edilen bir Nb/C-50 (Niobia/karbon) kompoziti kullanılarak selülozla gerçekleştirilen bir çalışmada [59], etkili bir dehidrasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Ön işlem olarak bilyalı öğütme uygulanan selülozdan 170 °C' de 8 saatte yüksek verimde (%53,3) 5-HMF elde edilmiştir.

#### **2.4.3.5 Organik katalizörler**

Polimer reçineleri; ucuz olmaları, kolay geri kazanılabilmeleri ve yıkama yoluyla tekrar aktive edilebilmeleri gibi bir takım avantajlara sahiptir [10]. İyon değiştirici polimerik reçineler çok çeşitli katalitik reaksiyonlarda yaygın olarak kullanılmıştır. En yaygın kullanılan türler Amberlyst ve Nafion' dur. Amberlyst, sülfonik asit gruplarına sahip bir polistiren reçinesidir, Nafion ise sülfonatlı bir tetrafloroetilen perfloro 2-(florosülfoniletoksi) propil vinil eter kopolimeridir. Her iki reçine de mineral katalizörlere veya hatta karbonlu katalizörlere kıyasla oldukça küçük yüzey alanına sahiptir. Polimer partiküllerin aktif bölgeler olarak etki ettiği silika-reçine kompozitler üretilerek yüzey alanları artırılabilir [60].

## 2.5 5-HMF Üretiminde Kullanılan Reaksiyon Ortamları

Çözücüler tarih boyunca tüm endüstriyel ürünlerin formülasyon ve üretim aşamalarında kullanılmıştır. Çözücüler geniş kullanım alanlarına sahip olmalarına rağmen, yaygın olarak kullanılan çözücülerin çoğu; insan, ekotoksisite, proses güvenlik riskleri, ve atık yönetim konuları da dahil çevre, sağlık ve güvenlik yönünden ciddi riskler içermektedirler. Bu nedenle kullanılacak sistem ve kimyasallar belirlenirken; kimyasal reaksiyonların ve proseslerin daha verimli, daha güvenli, daha temiz olmasını ve daha az atık üretimini sağlamak için belirlenen “yeşil kimya” prensiplerine dikkat etmek gerekmektedir. Yeşil kimya prensiplerine göre ideal hedef, organik çözücülerini kullanmadan veya tehlikesiz çözücüler kullanılarak üretim prosesini gerçekleştirmektir. Gerçekte birçok endüstriyel işlem, organik çözücüler kullanılmadan uygulanabilir. Ancak çözücü kullanılmadan reaksiyonu gerçekleştirmek mümkün değilse seçenekler iyi belirlenmeli ve hem sistem için hem de yeşil kimya açısından uyumlu çözücüler belirlenmelidir. Örneğin bazı sentezler için organik olmayan çözücülerin özellikle su ve süperkritik CO<sub>2</sub> kullanımı son zamanlarda ilgi görmektedir [61]. Esas olarak mühendisler, miktarı ve kullanılan çözücü sayısını en aza indirmeyi hedeflemelidirler.

Çözücü kullanımı genelde kimyada önemli ölçüde enerji kullanımıyla ilgilidir. Isıtma ve soğutma için enerji birçok reaksiyonda gereklidir, çözücünün geri kazanılmasında ve reaksiyon ortamından uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Sistem tasarlanırken başlangıç olarak çözücünün kaynama noktası ve yeşil mühendislik bakış açısından nasıl kullanılabileceği genel olarak değerlendirilmelidir. Öncelikle çok uçucu çözücüler (örneğin, kaynama noktası 80 °C’ nin üstünde olan çözücüler) atmosferik basınçta damıtılmalıdır. Bununla beraber, vakumlu damıtma (distilasyon) daha yüksek kaynama noktasına sahip çözücüler için daha iyi bir alternatif olabilir. Bu sadece enerji verimliliğini değil, aynı zamanda ürün stabilitesini sağlamak ya da kirliliğe ve istenmeyen yan ürün oluşumuna yol açan gereksiz yan etkileri önlemek için de gerekli olabilir. Önemli ölçüde yan ürün oluşumu, kirlilik birikimi, ana çözücülerden arta kalan karışım ya da reaksiyon oranında bir değişiklik olmadığı sürece, ana çözücülerin tekrar kullanımı birçok sistem için mümkün olabilir. Mümkün olduğu sürece, çözücüler geri kazanılmalı ve oldukça yüksek kaynama noktalarına sahip olsalar bile tekrar kullanılmalıdır. (Örneğin, dimetilformamit gibi.) Buna ek olarak; çözücü seçiminde kullanım, depolanma ve muhafaza etme açısından

çözücülerin alevlenebilirlik, tutuşma ve patlama sıcaklıkları gibi özellikleri göz önünde bulundurulmalıdır [62].

Çözücüler, biyokütle dönüşümü sırasında birden fazla rol oynayabilirler:

- ✓ Gerçekleştirilen reaksiyonlar için substratları ve katalizörü çözmek;
- ✓ Daha yüksek ürün verimi için termodinamik dengeyi geliştirerek; substratları, ara ürünleri ve ürünleri stabilize etmek;
- ✓ Reaksiyon kinetiğini geliştirmek için katalizör görevi yapmak [63].

Bu amaçla biyokütleden yüksek verim ve seçicilikte 5-HMF elde etmek için kullanılan katalizörlere ek olarak birçok farklı çözücü sistemleri de kullanılmıştır. Kullanılan çözücü sistemleri aşağıda sınıflandırılmış ve detaylı olarak anlatılmıştır.

### 2.5.1 Sulu sistemler

Yeşil kimya açısından bakıldığında; toksik ve yanıcı olmaması, ucuz olması açısından su ideal bir çözücüdür [3]. Su yeşil bir çözücü olduğundan, sulu bir sistemde biyokütlenin katalitik dönüşümü oldukça arzu edilir. 5-HMF' nin sulu ortamda selüloz veya selüloz türevi karbonhidratlardan sentezi çevre dostu bir işlem olarak kabul edilmiştir [21].

Çözücü seçiminde substrat dönüşümü açısından uygunluk, ürün seçiciliği ve verimlerine etkisi değerlendirilirken, bunun yanısıra bir başka önemli faktör olan çözücülerin çevresel etkisi hakkında yapılan bir çalışmada; bir dizi çözücünün ön ekolojik değerlendirmesi yapılmış ve test edilen altı parametre (akışkanlık, insanlar için akut toksidite, insanlar için kronik toksidite, sucul organizmalar için akut toksidite, çevrede kalıcılık ve biyobirikim) için sadece suyun tamamen uygun olduğu bulunmuştur. DMSO ve iyonik sıvılar gibi yaygın kullanılan diğer çözücülerin çoğunun, en az bir parametrede problemlili olduğu bulunmuş ve yeşil kimya prensipleri açısından bu durumun çözücü seçiminde değerlendirilmesi gerektiği belirtilmiştir. Bu açıdan su; yaygınlığı, fiziksel ve kimyasal özellikleri ve çevre dostu olması nedeniyle en çok kullanılan çözücülerden biridir [37]. Ancak; su kimyasal dönüşümler için ideal bir yeşil çözücü olmasına rağmen; 5-HMF' nin sudaki zayıf kararlılığı ve yüksek çözünürlüğü, 5-HMF izolasyonunda düşük 5-HMF seçiciliği ve zorluğuna yol açar, bu da sonunda basit bir sulu faz sisteminin gerçek uygulamasını sınırlar. Basit sulu sistemler yapılan son çalışmalarda da karbonhidrat dehidrasyonu için sürekli olarak kullanılmıştır. Literatürde yer alan farklı koşul ve katalizörlerle

yapılan çalışmaların kapsamlı incelenmesiyle, sulu sistemdeki 5-HMF veriminin hala diğer çözücülere nispeten düşük olduğu belirtilmiştir [18]. Özellikle istenilen son ürün olduğunda 5-HMF sulu ortamda rehidrasyonla kolayca LA, formik asit ve hüminlere dönüşür [37]. Su içinde oluşan bu yan reaksiyonlar ve selülozun sudaki az çözünürlüğü düşük 5-HMF verimi ve seçicilik ile sonuçlanır [3, 21]. 5-HMF' nin sulu ortam içindeki rehidrasyonu, 5-HMF' nin oluştuğu gibi reaksiyon karışımından çıkarılmasıyla azaltılabilir. Bu amaçla, sulu faz ile karışmayan ve tercihen suya göre 5-HMF için daha yüksek bir ayırma katsayısına sahip olan organik bir faz kullanılarak, 5-HMF daha sonra organik fazdan geri kazanılabilir. Böyle bir sistem bir yardımcı çözücü sistemi veya bifazik karışım olarak adlandırılır. Fazlar arasındaki ayrılma katsayısı çok önemlidir, çünkü düşük bir değer büyük miktarda organik çözücünün kullanılmasını ve 5-HMF geri kazanımı için büyük miktarlarda enerji harcamasını gerektirecektir. Metil izobütil keton (MIBK), diklorometan (DCM) ve 2-bütanol gibi organik çözücülerin ekstraksiyon açısından etkili oldukları kanıtlanmıştır [37].

### 2.5.2 Organik çözücülü sistemler

Su ortamında, gerçekleşen yan reaksiyonlar nedeniyle 5-HMF' nin biyokütleden seçiciliği genellikle düşüktür. Rehidrasyon reaksiyonlarını baskılayarak 5-HMF' nin seçiciliğini arttırmanın kolay bir yolu bir organik çözücü kullanmaktır [64]. Ancak çözücü sistemi belirlenirken, selülozun organik çözücülerde düşük çözünürlüğe sahip olduğu göz ardı edilmemelidir [65].

Heterojen glikoz ve selüloz dehidrasyonundan elde edilen 5-HMF üretimi için, en etkili organik çözücüler genellikle dimetilsülfoksit (DMSO), N,N-dimetilformamit (DMF), N,N-dimetilasetamit (DMA), N-metil pirolidon (NMP) ve asetonitril vb. gibi dipolar aprotik çözücülerdir. Bu organik çözücüler yan reaksiyonları bir dereceye kadar önleyebilirler, bu sistemlerde 5-HMF verimleri genellikle çözücü olarak su kullanılarak elde edilenlerden daha iyidir [3]. Bunlar arasında, DMSO, özellikle 5-HMF sentezi için en önemlilerinden biridir. Bunun ana nedeni, DMSO' nun 5-HMF' nin LA' ya ve formik aside hidrolizini baskılamasıdır [37]. Ayrıca, yeterince yüksek sıcaklıklarda (>150 °C), DMSO' da fruktozun 5-HMF' ye dönüşümü, herhangi bir ilave mineral veya Lewis asit katalizörü olmadan gerçekleşebilir [66]. Buna ek olarak; DMSO kullanımının, çok çeşitli katalizörlerle (Amberlyst-70, CrCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, AlCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vb.) uyumlu olduğu bildirilmiştir [63]. Ancak, DMSO' nun yüksek

kaynama noktasından (196 °C) dolayı, 5-HMF' yi çözücünden ayırmak işlemin ekonomik fizibilitesini etkileyen çok miktarda enerji gerektirir. Ayrıca, çözücü olarak DMSO kullanıldığında toksik sülfür içeren yan ürünlerin oluşması olasılığı vardır. DMSO' ya çevre dostu bir alternatif olarak N-metilpirolidon (NMP) gibi yeni aprotik çözücülerin kullanımı önerilmiştir [37].

Yaygın kullanılan diğer organik çözücülerden biri olan tetrahidrofuran (THF) suyla karışabilir ve suyla karıştırıldığında tek bir tabaka oluşturur. THF/su karışımının, aynı koşullar altında su ortamına göre daha yüksek oranda (örneğin selüloz) hidroliz ve şeker dehidrasyonunu sağladığı ve THF' nin reaksiyon kinetiğini arttırdığı belirtilmiştir. Çözücüler arasındaki karışabilirliği azaltmak için tuz (NaCl) ilave edilerek, THF/su karışımı sırasıyla 5-HMF üretimi ve ekstraksiyonunun sulu ve organik fazda gerçekleştiği bifazik bir sisteme dönüştürülebilir. Örneğin; tuz ve katalizör olarak sırasıyla NaHSO<sub>4</sub> / ZnSO<sub>4</sub> kullanılan bir sistemde selülozdan yüksek bir 5-HMF verimi (% 43–53) elde edilmiştir. Bu sistemde üretilen 5-HMF' nin THF katmanına etkili difüzyonu yan reaksiyonların engellenmesinde de önemli rol oynamıştır [67]. Ancak, THF' nin 180 °C' den yüksek bir sıcaklıkta bozulması, yoğun termal işlemler için uygulamasının en büyük sınırlaması olarak ortaya çıkmaktadır [63]. Ayrıca, THF gibi yaygın olarak kullanılan diğer kutupsal aprotik solventler de yüksek maliyet ve olumsuz çevresel etkiler gibi çeşitli dezavantajlara sahiptir [37].

Bunların dışında yaygın kullanılan organik çözücüler arasında suda az çözünürlüğe sahip olan metil izobütil keton (MIBK) ve genellikle iki fazlı sistemlerde ekstraksiyon fazı olarak işlev görür. Biyokütle türevi metiltetrahidrofuran (MTHF) yeşil bir çözücüdür. Kimyasal yapısı açısından THF' ye benzetilse de, MTHF; suda düşük çözünürlük, yüksek stabilite ve yüksek kaynama noktası gibi toluene benzer kendine özgü fiziksel özelliklere sahiptir. Diğer organik çözücülerden biri olan N, N-Dimetilasetamid (DMA) suda çözünebilir bir çözücüdür [63]. Örneğin; DMA ortamına LiCl eklenmesi ile farklı metal klorür katalizörleri varlığında selülozdan %21–30 verimde 5-HMF elde edilmiştir [68].

### 2.5.3 İyonik sıvılı sistemler

İyonik sıvılar (IL' ler), organik katyonlardan ve inorganik veya organik anyonlardan oluşan organik tuzlardır. IL' ler genellikle nispeten düşük bir sıcaklıkta (373 K' nin altında) sıvıdır ve yüksek bir termal ve kimyasal stabiliteye ve düşük uçuculuğa sahiptirler. Bunun yanı sıra yüksek bir iyonik iletkenliğe ve geri dönüştürülebilirliğe

sahiptirler. Bu benzersiz özellikler, IL' lerin reaksiyon ortamı olarak umut verici adaylar olmasına olanak sunar [21].

Son yıllarda, “yeşil kimyaya” odaklanma, çözücü veya katalizör olarak iyonik sıvıların kullanımında bir artışa neden olmuştur. Hem yaygın endüstriyel uygulama hem de 5-HMF sentezi araştırmalarında kullanılan en önemli iyonik sıvı grubu, kationları 1-bütül-3-metilimidazolium ([BMIM]<sup>+</sup>), 1-etil-3-metilimidazolium ([EMIM]<sup>+</sup>), 1-oktil-3-metilimidazolium ([OMIM]<sup>+</sup>) vb. içeren imidazolium bazlı gruptur. İyonik sıvıların geleneksel çözücülere göre büyük avantajı, ham biyokütleyi doğrudan nihai ürünlere dönüştürmek için kullanılabilir olmalarıdır. Ek olarak, birçok durumda, iyonik sıvıların çözülme kabiliyetlerinin yanı sıra katalizör görevi görme kabiliyetine sahip oldukları görülmüştür [37]. İyonik sıvının kilit rolü, yoğun hidrojen bağı yoluyla hidroliz için polisakkaritin makro yapısını bozmak ve çözündürmektir. Bu nedenle, yüksek hidrojen bağlama kabiliyetine sahip herhangi bir çözücü selüloz dönüşümünü kolaylaştırabilir [63].

Selülozun, 1-bütül-3-metil- veya 1-alil-3-metil-imidazolium klorür gibi çeşitli iyonik sıvılarda ve IL' lerin anyonları ve hidroksil grupları arasında hidrojen bağı yoluyla 1-bütül-3-metil-imidazolium bromürde çözünür olduğu gösterilmiştir [69]. Bu durum, aktif bölgelere ve selülozdaki C-C veya C-O bağlarına erişimin sağlanmasına, böylece selülozun katalitik dönüşümünün çok daha kolaylaşmasına sebep olmaktadır.

IL' lerde 5-HMF üretimi son yıllarda büyük ilgi görmüştür. IL sistemlerinde heksozlar, selüloz ve ham lignoselülozik biyokütle dahil olmak üzere farklı substratlar kullanılmıştır. Lewis asidi metal tuzlarının, özellikle de krom klorürün, glikoz ve selülozun furan türevlerine dönüştürülmesi için IL' lerde etkili katalizörler olduğu gösterilmiştir [70]. Bir çalışmada [71], CrCl<sub>3</sub> 423 K' da [BMIM]Cl' de selülozun 5-HMF' ye doğrudan dönüştürülmesi için bir katalizör olarak kullanılmıştır. 10 dakikalık bir reaksiyondan sonra %54' lük bir 5-HMF verimi elde edilmiştir. Bu ve buna benzer sonuçlar göz önüne alındığında, IL' lerin selüloz veya selüloz türevli karbonhidratların yüksek seçicilik ve verimle 5-HMF' ye dönüştürülmesi için etkili çözücüler olarak işlev görebileceği belirtilmiştir [21].

Bununla birlikte, iyonik sıvılar da bazı dezavantajlara sahiptir:

- ✓ IL' lerin çözücü özelliklerinin ayarlanabilmesi için iyonları değiştirerek özel olarak üretilebilmesi gerçeği, iyonik sıvıların hem sayısında hem de

özelliklerinde oldukça fazla bir çeşitliliğe yol açmaktadır. Bu nedenle 'yeşil çözücüler' oldukları belirtilse de, hem iyonik sıvının üretim metodu hem de özellikleri (toksikite, patlayıcılık, biyolojik bozunabilirlik vb.) incelenerek çevre dostu olup olmadığı belirlenmelidir.

- ✓ IL' lerin yüksek viskoziteye sahip olmaları zayıf taşıma özelliklerine sebep olmaktadır. Bu durum sıvıdaki kütle transferini azaltmaktadır.
- ✓ İyonik sıvılar aynı zamanda birçok metalde, özellikle de su varlığında proses ekipmanının zarar görmesine yol açabilecek ciddi korozyona neden olabilir.
- ✓ 'Yeşil' özelliklerinden biri olarak belirtilen iyonik sıvıların düşük buhar basıncı, çoğu durumda kullanılmış iyonik sıvıların damıtma yoluyla geri kazanılmasını önlediği için dezavantajı vardır. Bu, reaksiyona giren türleri ayırmak ve çözücü ekstraksiyonu (dieterler, MIBK, etil asetat, toluen, vb. çözücüler ile) gibi iyonik sıvının geri kazanılması için alternatif yöntemlerin olduğu anlamına gelir. Bununla birlikte, belirli iyonik sıvıların uygun koşullar altında damıtılabildiği gösterilmiştir. 5-HMF' nin termal hassasiyeti göz önüne alındığında, 5-HMF' yi iyonik sıvıdan verimli bir şekilde ayırmak için vakumlu reaktif damıtma gibi özel damıtma tekniklerine ihtiyaç duyulur.
- ✓ İyonik sıvıların en büyük kısıtlamalarından biri, genel olarak organik çözücülerin iki ila yüz katı arasında olduğu tahmin edilen maliyetleridir [37].
- ✓ Maliyet faktörünün yanı sıra, IL' ler dehidrasyon reaksiyonu sırasında oluşan su ile de etkisizleşirler [20].

#### 2.5.4 Karışık çözücülü sistemler

Viskozite, polarite, çözücü gücü vb. çözücü özellikleri, iki veya daha fazla çözücünün karıştırılmasıyla düzenlenebilir; bu, bazı kimyasal reaksiyonların aktivitesini ve seçiciliğini geliştirmek için etkili çözücü sistemlerinin tasarlanmasında yardımcı olabilir [3]. Bu sebeple iki veya daha fazla çözücü literatürde sıklıkla ortam olarak kullanılır. İkili sistemler, iki karışabilir çözücünün tek bir fazda doğrudan çözülmesi bakımından dönüşüm kimyası üzerinde daha büyük bir etkiye neden olur [63]. Yapılan bir çalışmada [72], DMSO-THF çözücü sisteminde glikoz üzerinden yapılan reaksiyonda tek çözücülü (THF, su, DMSO, DMF, DMA ve NMP ) sistemlere göre daha yüksek verim elde edildiği belirtilmiştir. 5-HMF verimi, DMSO (1.8 mL)-THF (4.2 mL) karışık çözücü içerisinde 3 saat boyunca 433 K' da %53,5' e ulaşabileceği rapor edilmiştir. Glikoz, fruktoz, selüloz ve



çeşitli ham biyokütle kaynaklarıyla gerçekleştirilen bir çalışmada [58], DMSO ve [BMIM]Cl karışık çözücü sisteminde 5-HMF oluşumu incelenmiştir. [BMIM]Cl' de DMSO eklenmesinin, viskozitenin azalması ve DMSO' nun yan reaksiyonlar üzerindeki inhibe edici etkisine bağlı olarak dehidrasyon aktivitesini artırabildiği keşfedilmiş; 4/6 ağırlık oranında kullanılan DMSO ve [BMIM]Cl' nin en iyi performansı gösterdiği belirtilmiştir. Polietilen glikole (PEG) bağlı sülfonik asit katalizörle yapılan bir çalışmada [73], su ve diğer bir çözücünün (n-bütül alkol, THF, DMA, DMF, DMSO, 1-bütül-3-metilimidazolium hekza-hidrofosfat (BMIM) PF<sub>6</sub>), gliserol ve PEG-300) karıştırılmasıyla oluşturulan karışık çözücülü sistemde glikoz ve selülozdan 5-HMF oluşumu incelenmiştir. H<sub>2</sub>O(2 mL) -DMSO(4 mL) karışımının en iyi performansı gösterdiği bulunmuştur. Optimize edilmiş reaksiyon koşulları altında 393 K ve 1,5 saatte glikoz ve selülozdan sırasıyla %86 ve %54' lük 5-HMF verimleri elde edilmiştir.

#### **2.5.5 Ekonomik ve yeşil çözücülü sistemler**

DMSO ve DMF gibi yüksek kaynama noktalı polar çözücüler, çeşitli katalizörlerle karbonhidrat dehidrasyonu için genellikle yüksek 5-HMF verimleri verir. Ancak, 5-HMF' nin bu çözücülerden ayrılması ve saflaştırılması oldukça karmaşıktır. Bu nedenle 5-HMF üretiminde, düşük kaynama noktasına sahip ve uygun maliyetli bir çözücü mevcut ilgi alanlarından biridir [18]. Örneğin; düşük kaynama noktalı bir çözücü olan 1,4-Dioksan, karbonhidrat dehidrasyonunda 5-HMF üretimi için kullanılmıştır. Bu sistemde hem çözücü hem de katalizör geri dönüştürülebilir [74, 75].

Biyokütleden 5-HMF eldesi için önerilen bir başka çözücü sınıfı da alkollerdir [76]. Alkoller biyokütleden sentezlenebilirler, şekerler için daha iyi çözünme kapasitesine ve çeşitli kaynama noktalarına sahiptirler. Alkoller ayrıca çevre dostu, uygun maliyetli ve kolay çalıştırılan reaksiyon ortamıdır [18]. Bir çalışmada, katalizör olarak HCl (%5 mol) ile fruktozdan 5-HMF üretimi için çözücü olarak izo-propanol kullanılan bir reaksiyon sistemi geliştirildi. Bu sistemle 120 °C' de 3 saat içinde yaklaşık %87 verimle 5-HMF elde edildi. Çözücü olarak kullanılan izo-propanol çözücüsü içinde sadece 5-HMF üretilirken; metanol, etanol, 1-propanol ve 1-bütanol gibi diğer alkollerde 5-HMF ve 5-HMF-eter karışımı elde edildi [77].

Sonuç olarak; düşük kaynama noktalı çözücüler, özellikle düşük veya toksik olmayan ve biyo-yenilenebilir çözücüler, yeşil kimya anlayışıyla dehidrasyon işlemi

için yeni bir yönü temsil ederler. Bu sistemler daha düşük çevresel yüke sahiptir ve ürün izolasyonu için daha az enerji gerektirir. Büyük ölçekli üretimde daha iyi potansiyele sahip olabilirler [18].

### 2.5.6 Bifazik (iki fazlı) sistemler

Yüksek kaynama noktalı organik çözücüler, IL' ler veya saf su kullanılan monofazik çözücü sisteminin yukarıda belirtilen dezavantajları nedeniyle, 5-HMF üretimi için mevcut çalışmalar, bifazik reaksiyon sistemlerinin kesikli veya sürekli bifazik reaktörlerde kullanılmasına yöneliktir. Sulu veya modifiye edilmiş sulu çözelti, başlangıç substratlarının 5-HMF' ye asit katalizörlü dönüşümü için reaktif faz olarak kullanılır. İki fazlı sistemin organik tabakası, reaktif fazda oluşumundan hemen sonra organik faza sürekli 5-HMF birikmesi için bir çıkarma fazı olarak işlev görür. Bu nedenle, sulu fazdaki düşük 5-HMF konsantrasyonu, yan reaksiyonların hızını sınırlar ve böylece 5-HMF verimlerini artırır [78]. Bu yöntem, harcanan homojen veya heterojen katalizörler içeren reaktif sulu fazın kolay ayrılmasını ve yeniden kullanılabilirliğini sağlar. Organik fazdaki 5-HMF' nin sulu fazdakine oranı olan ayrılma katsayısı (R), iki fazlı ortamın genel etkinliğinin belirlenmesinde önemli bir parametredir. 5-HMF' nin organik tabakada daha fazla bulunması, etkili bir ekstraksiyon sağlayarak 5-HMF seçiciliğini artırır. Etkili ekstraksiyonun belirlenmesinde organik çözücülerin doğasının yanı sıra, inorganik bir tuzun varlığı (örn. NaCl), sulu fazda ayrıca 5-HMF' nin ayrılma katsayısının geliştirilmesinde önemli bir rol oynar.

İki fazlı reaksiyon sistemlerinin:

- ✓ istenmeyen yan reaksiyonları önleyerek yüksek 5-HMF verimi ve seçiciliği,
- ✓ kullanılmış katalizörleri içeren reaktif fazın kolay ayrılması ve tekrar kullanılabilirliği ve
- ✓ istenen ürünün düşük kaynama noktalı ekstraksiyon çözücülerinden maliyet-etkin şekilde ayrılması

gibi birçok avantajı; bu alandaki mevcut araştırmaların, reaktör sistemlerinin yanı sıra daha etkili bifazik çözücüler tasarlanıp uygulanmasına yönelik ilerlemesine yol açmıştır. Sonuç olarak, bifazik çözücülerin homojen ve heterojen katalize edilmiş karbonhidratlar ve lignoselülozik biyokütle dönüşümleri üzerindeki faydalarına, organik faz ekstraksiyonunun petrol bazlı çözücüler yerine çevre dostu biyolojik

olarak yenilenebilir çözücüler ile yapılmasına ve katalizörün Lewis ve Brønsted asit bölgelerinin 5-HMF verimi ve seçiciliği üzerindeki rolünü incelemeye yönelik son birkaç yılda birçok dergi ve patent makalesi yayınlanmıştır [20].

Bu sistemlerde fazlar belirlenirken;

- ✓ Su içinde daha az çözünürlüğe sahip bir çözücü seçilerek katmanlar arasındaki karışabilirliği azaltmak gerekmektedir (örneğin, MIBK: 20 °C'de 19,1 mg.ml<sup>-1</sup>). Alternatif olarak, iki fazlı bir sistem, çözücülerin birbiriyle karışmasını azaltan ve çözücü karışımının üst kritik çözünürlük sıcaklığını artıran inorganik tuz ilavesi ile geliştirilebilir [79].
- ✓ Bir katkı maddesi olarak ikincil bir çözücü (örneğin, polar çözücü olarak 2-bütanol) tedarik edilerek 5-HMF'nin ayrılma katsayısını ekstraksiyon fazı yönünde artırılması sağlanabilir [80].
- ✓ Ekstraksiyon fazının hacmini artırarak (yani düşük bir konsantrasyon sağlayarak) 5-HMF'nin difüzyon hızı artırılabilir. Ancak bu durumun, katalizörün çözünürlüğüne bağlı olarak reaktif fazdaki katalizör konsantrasyonunu etkileyebileceği belirtilmiştir [81].
- ✓ Su istenmeyen 5-HMF rehidrasyonunu kolaylaştırırsa da, uygun miktarda kullanılan suyun, substrat hidrolizini artırdığı, hümin oluşumunu bastırdığı ve düşük viskoziteyi koruduğu için biyokütle dönüşümünde faydalı olduğu belirtilmiştir [82].
- ✓ Genel olarak, DMSO ilavesi, model karbonhidratlardan tatmin edici bir 5-HMF verimi sunmaktadır. Ayrıca, DMSO'nun MIBK'ye ihmal edilebilir bir düzeyde (MIBK'da < %0,8 DMSO, (ağırlıkça)) karışması sebebiyle, DMSO ve MIBK'nin ikili sistem olarak uyumlu oldukları bildirilmiştir [63].

## 2.6 Yan Ürün Oluşumu

Bir önceki bölümde (farklı reaksiyon ortamları ve farklı katalizör sistemlerinde) bahsedildiği gibi, 5-HMF üretimi sırasında birtakım yan ürünler oluşmaktadır. Temel olarak, yan ürünlerin türü ve miktarları hammadde ve proses koşulları (reaksiyon ortamı, katalizör, zaman ve sıcaklık) gibi farklı faktörlere bağlıdır; saflaştırmayı ve sonuçta 5-HMF üretiminin maliyetini önemli ölçüde etkiler. Genel olarak ürünler, monosakkaritlerin bazı yan reaksiyonları veya 5-HMF'nin ayrışmasıyla üretilir [38]. Dehidrasyon süreci basit gibi görünse de, gerçekte, 5-HMF'nin LA ve formik aside

rehidrasyonu; çapraz polimerizasyonla çözünür polimerlere ve çözünmeyen hümin bileşikleri de dahil olmak üzere bir dizi yan ürünün ortaya çıkması 5-HMF sentezini çok karmaşık hale getirmektedir [36, 43].

Sulu sistem, tarif edilen diğer çözücü maddelerden daha çevre dostu olduğundan, reaksiyon ortamı için tercih edilmektedir. Bununla birlikte, sulu sistemler, yan ürünleri meydana getirecek yan reaksiyonlardan (LA ve huminler) kaynaklanan en düşük 5-HMF üretim verimine ve seçiciliğine sahiptir [38].

İki fazlı sistemlerde, 5-HMF, sulu bir fazda oluşturulduktan sonra organik faza aktarılır; bu, 5-HMF üretim verimini ve seçiciliğini geliştirir ve istenmeyen reaksiyonları en aza indirir. Ancak, bu sistemlerde 5-HMF' nin reaksiyon ortamından ayrılma işlemlerinin karmaşıklığı ve aynı zamanda çözücülerin geri dönüştürülebilirliği ile ilgili çeşitli problemlere rastlanabilir [38].

Genel olarak, 5-HMF' nin ayrışması, yüksek bir sıcaklıkta veya uzun bir reaksiyon süresinde baskın hale gelir. Bu, reaksiyonun başlangıcında 5-HMF üretiminde yüksek bir seçicilik göz önüne alındığında belirgindir [83, 84]. IL sistemleri, oluşturulan 5-HMF' nin stabilizasyonunu sağlar. Bu sistemlerin ana avantajı LA' ya dönüşümü önlemesidir. Bunun, IL sistemlerinde reaksiyonun susuz koşullarından kaynaklandığı ileri sürülmüştür. Örneğin, IL sistemi olarak 1-bütül-3-metilimidazolyum klorür ([BMIM][Cl]) ile 30 dakikalık reaksiyon süresinden sonra 160 °C' de katalizör olarak YbCl<sub>3</sub> kullanıldığında hiçbir LA veya formik asit saptanmadı. Ancak, bu çalışmada önemli miktarda hümin olduğu tespit edildi [85].

### 3. LİTERATÜR ÖZETİ

Selülozdan fosfatlı katalizörler kullanılarak 5-HMF elde eden çalışmalar aşağıda verilmiştir:

Atanda vd. çalışmalarında N-metil-2 piroolidon (NMP) içeren bir su-THF iki fazlı reaksiyon ortamında, katalizör olarak fosfatlanmış  $TiO_2$  kullanarak çeşitli şekerlerden (kompleksten basite kadar) 5-HMF sentezini incelemiştir. Selüloz kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonda  $180^\circ C$  ve 105 dakikada %56,7 dönüşüm ve %33 5-HMF verimi elde edilmiştir. Reaksiyon; kütlece 4:1 substrat katalizör oranı, 100 mL çözücü sisteminde (su/THF+NMP=1:4, hacimce), 4g NaCl, 20 bar koşullarında paslanmaz çelik reaktörde gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın sonuçları, selülozdan elde edilen 5-HMF veriminin fruktoz, glikoz ve nişasta gibi diğer substratlardan daha düşük olduğunu göstermiştir. Bu nedenle selüloz (asit emdirilmiş selülozun bilyalı öğütülmesi. (mekanokatalitik depolimerizasyon)) ön işlemden geçirilerek, aynı koşullarda %99,9 dönüşüm ve %86,2 5-HMF verimi elde edilmiştir. Uygulanan ön işlem ile selülozun daha küçük parçacık boyutlu, suda çözünabilir oligomerlere dönüşmesi sağlanmış ve katalitik bölgelere temasın artmasıyla birlikte verimin arttığı belirtilmiştir [86].

Daorattanachai vd. glikoz ve selülozdan 5-HMF eldesini incelemiştir. Çalışmada kullanılan katalizörler,  $CaCO_3$  veya  $SrCO_3$ ' ün, orto- $H_3PO_4$  ile aseton-su sisteminde çökeltme metodu ile sentezlenmiştir. Reaksiyon,  $10\text{ cm}^3$  iç hacme sahip paslanmaz çelik kesikli bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonda; 0,1 g selüloz,  $1\text{ cm}^3$  saf su, 0,01 g katı katalizör ve 2,5 MPa basınç kullanılmıştır. Deneysel sonuçlar katalizörlerin kalsinasyon sıcaklığının katalitik aktiviteyi önemli ölçüde etkilediğini göstermiştir. Elde edilen sonuçlara göre selülozdan 5-HMF eldesinde,  $900^\circ C$ ' de kalsine edilen Sr katalizörün en iyi aktiviteyi gösterdiği belirlenmiştir. Bu katalizörle, selülozdan  $230^\circ C$ ' de %34,8' lik toplam glikoz ve 5-HMF verimi elde edilmiştir [87].

Atanda vd. hammadde olarak glikoz, selüloz, pirinç kabuğu ve şeker kamışı küspesi kullandıkları çalışmalarında; fosfatlanmış  $TiO_2$  katalizörü üzerinde 5-HMF üretimini incelemişlerdir. Reaksiyon; 10 g selüloz, 1,25 g katalizör, 100 mL çözücü (su-MeTHF/NMP 3:7, hacimce) ile 20 bar basınç altında gerçekleştirilmiştir. Ön işlem uygulanmayan (20  $\mu$ m mikrokristal) selülozdan, fosfatlanmış  $TiO_2$  katalizörü üzerinde, N-metil-2-pirolidon (NMP) ile modifiye edilmiş iki fazlı bir su-MeTHF sisteminde 180 °C ve 80 dk' da %3,92 5-HMF verimi elde edilmiştir. Verimi artırmak amacıyla selüloza iki farklı ön işlem uygulanarak reaksiyon tekrarlanmıştır. Ön işlem olarak, öğütme yapılan selüloz ile aynı koşullarda %20,8 5-HMF verimi elde edilirken; asitle muamele edilen ve sonrasında öğütülen (mekanokatalitik depolimerizasyon) selüloz ile %74,7 5-HMF verimi elde edilmiştir [88].

Dutta vd. çalışmalarında bir yapı yönlendirme malzemesi olarak kullanılan Pluronic P123 ile daha önce literatürde yer alan kalay fosfat katalizörün, iki kat büyük mezogözeneklere sahip olan versiyonunu sentezlemişlerdir. Bu katalizör ile su-MIBK (1:2, hacimce) iki fazlı çözücü ortamında, mikrodalga reaktörde, 0,25 mmol selüloz, 10 mg katalizör kullanılarak, 150 °C 20 dk' da %32 5-HMF verimi elde etmişlerdir. Aynı özelliklere sahip küçük mezogözenekli kalay fosfat katalizörü ile karşılaştırıldığında aynı reaksiyon koşullarında büyük gözenekli katalizörün %12 daha fazla 5-HMF ürettiği belirtilmiştir [89].

Gliozzi vd. çalışmalarında zirkonyum fosfat ( $Zr/P/O$ ) katalizörü ile mikrokristal selüloz ve talaşın asit hidrolizini incelemişlerdir. Hem işlenmemiş hem de öğütülmüş mikrokristal selülozun hidrolizinde  $Zr/P/O$  katalizörün reaktivitesinin ayrıntılı bir analizi yapılmıştır. 150 °C' de ve 3 saat reaksiyon süresinde, bu katalizörle ihmal edilebilir 5-HMF oluşumu ve orta derecede selüloz dönüşümü ile yüksek glikoz seçiciliği elde edilmiştir. Selüloza bilyalı öğütme uygulandıktan sonra; dönüşümde kayda değer bir artış sağlanmış, yüksek glikoz seçiciliği ve hala çok düşük 5-HMF dönüşümü elde edilmiştir [90].

Mimura vd. çözücü olarak su kullandıkları sistemde; kalsiyum fosfat katalizörü ile glikoz, fruktoz, selüloz, doğal odun, atık kağıt ve pamuklu giysilerden 5-HMF elde etmişlerdir. Kalsiyum fosfat katalizörün yüzeyindeki bazik ve asidik bölgeler sayesinde, reaktiflerden 5-hidroksimetilfurfurala çok aşamalı reaksiyon yolunu hızlandırdığı bildirilmiştir. Reaktantlara ön işlem olarak bilyeli öğütme uygulandığında; selüloz, doğal ahşap, atık kağıt ve pamuklu giysilerden elde edilen

5-HMF veriminin belirgin şekilde arttığı tespit edilmiştir. Bilyalı öğütmeye tabi tutulan selülozdan elde edilen 5-HMF veriminin 200 °C ve 2 saatte %35' in üzerinde olduğu ve bu verimin, çözücü olarak su ve heterojen katalizör kullanılan bir sistem için oldukça başarılı olduğu belirtilmiştir [91].

Daorattanachai vd. aseton-su sisteminde geleneksel çökeltme yöntemiyle katalizör olarak kullanmak üzere alkali toprak metallere (kalsiyum ve stronsiyum) fosfatlarını sentezlemişlerdir. Elde edilen  $\text{CaP}_2\text{O}_6$  ve  $\alpha\text{-Sr}(\text{PO}_3)_2$  katalizörleri ile sıcak basınçlı su ortamında fruktoz, glikoz ve selülozdan 5-HMF elde edilmiştir. Reaksiyonlar iç hacmi 10 cm<sup>3</sup> olan kesikli bir reaktörde; 0,1 g substrat, 1 cm<sup>3</sup> saf su ve 0,01 g katı katalizör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Reaktör basıncını 2,5 MPa' ya yükseltmek için azot yüklendi. Daha sonra, reaktör sırasıyla fruktoz ve glikozun dehidrasyonu için 200 ve 220 °C' ye ve selülozun hidrolizi/dehidrasyonu için 230 °C' ye ısıtılmıştır ve reaktör istenilen sıcaklığa ulaştığında reaksiyon belirlenen sürede (5 dk) gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre  $\text{CaP}_2\text{O}_6$  ve  $\alpha\text{-Sr}(\text{PO}_3)_2$  katalizörlerin, glikoz ve fruktozun dehidrasyonunda benzer katalitik özellik gösterdiği belirtilmiş elde edilen verimler sırasıyla %20-21 ve %34-39' dur. Buna karşın,  $\alpha\text{-Sr}(\text{PO}_3)_2$  (%34) üzerindeki selülozun hidroliz/dehidrasyonundan elde edilen toplam glikoz ve 5-HMF verimi,  $\text{CaP}_2\text{O}_6$ ' dan (%17,4) elde edilen verimden daha yüksektir. Selülozdan Sr fosfat katalizör ile %15, Ca fosfat katalizör ile %5,8 verim ile 5-HMF elde edilmiştir. Buna ek olarak, selülozdan furfuralın nispeten düşük verimde %1-2 oranında da üretilebildiği, fruktozun ise testlerde gözlenmediği belirtilmiştir [92].

Xu vd. çalışmalarında verimli ve ucuz bir katalizör olan mangan fosfat kullanarak biyokütle kaynaklı karbonhidratların 5-HMF' ye doğrudan dönüşümünü incelemişlerdir. H<sub>2</sub>O/tetrahidrofuran (THF) bifazik reaksiyon sisteminde; reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, sistem ve katalizör dozu dahil olmak üzere çeşitli faktörlerin, karbonhidratların 5-HMF' ye dönüşümü üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Reaksiyon, sıcaklık kontrollü bir ısıtma ceketli ve mekanik karıştırıcı ile donatılmış 100 mL' lik bir otoklavda yapılmıştır. Selüloz ile yapılan parametrik analiz sonucunda, en yüksek 5-HMF verimi (%44); 0,5 g selüloz, 0,3 g katalizör, H<sub>2</sub>O(10 mL) - THF(30 mL) - NaCl(3,5 g) sisteminde, 170 °C ve 120 dk ' da elde edilmiştir. Glikoz ile 160 °C ve 90 dk' da %59 5-HMF verimi elde edilmiştir. Buna ek olarak, MnPO<sub>4</sub> katalizörü çeşitli monosakaritler ve disakaritler de dahil olmak üzere diğer biyokütle kaynaklarında da olağanüstü katalitik aktivite göstermiştir. Bu nedenle,

H<sub>2</sub>O/THF bifazik sistemde MnPO<sub>4</sub> katalizörü ile önerilen yaklaşımın, biyokütlenin biyoyakıtlara ve platform kimyasallarına dönüştürülmesi için büyük bir potansiyele sahip olduğu vurgulanmıştır [93].

Cao vd. selülozdan 5-HMF eldesi için KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> ile HfCl<sub>4</sub>' ün birlikte çökeltilmesiyle bir seri hafnil fosfat HfO(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub> (x=1,0 1,5 ve 2,0) katalizör üretmişlerdir. İki fazlı bir NaCl-H<sub>2</sub>O/THF reaksiyon ortamında, farklı P/Hf oranına sahip katalizörlerin aktiviteleri, selüloz ve diğer biyokütle kaynaklarından verimli bir şekilde 5-HMF üretimi için araştırıldı. 5-HMF verimini arttırmak için; çözücü sistemi, reaksiyon sıcaklığı, zaman ve katalizör dozajı gibi reaksiyon koşulları detaylı olarak incelenmiştir. İncelenen katalizörler arasında HfO(PO<sub>4</sub>)<sub>2,0</sub>'ın, selülozun 5-HMF' ye dönüştürülmesi için etkili bir heterojen asit katalizörü olduğu belirlenmiştir. HfO(PO<sub>4</sub>)<sub>2,0</sub> katalizör ile 190 °C' de 240 dakika boyunca %69,8' lik mükemmel bir 5-HMF verimi elde edilmiştir. Ayrıca katalizörün tekrar kullanılabilirliğini tespit etmek için taze ve geri dönüştürülmüş HfO(PO<sub>4</sub>)<sub>2,0</sub> üzerinde yapılan SEM, XRD ve FT-IR gibi karakterizasyon analizi ile, bu katalizörün iyi bir stabilite ve sağlamlığa sahip olduğu gösterilmiştir [94].

Glikoz, ksiloz ve selüloz gibi biyokütle türevi şekerlerden furfural, 5-HMF ve levulinik asit gibi platform kimyasalların katalitik üretimi hakkında gerçekleştirilen bir tez çalışmasında montmorillonit (MMT) destekli geçiş metalleri (%10 Cr, Cu, Zn, Fe, Co) yüklenmiş katalizörler kullanılmıştır. En iyi performans gösteren geçiş metalininin belirlemek için ilk çalışmalarda selüloz ve fındık kabuğu kullanılmıştır. Daha sonra ise C5 (ksiloz), C6 (glikoz) şekerleri ve selüloz kullanılarak hem hidrotermal ortamda hem de sentezlenmiş katalizörlerin varlığında sıcaklık, metal yükleme oranı ve katı miktarı gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Çalışma sonucunda kimyasalların en yüksek verimliliği Cr-MMT katalizörü ile elde edilmiştir. Selülozla gerçekleştirilen çalışmalarda %10 Cr-MMT katalizörü ile 220 °C' de (paslanmaz çelik reaktörde 200 rpm karıştırma hızında) %10,88 maksimum HMF verimi ve % 9,04 levulinik asit verimi elde edildiği bildirilmiştir [95].



## 4. MATERYAL VE YÖNTEM

### 4.1 Katalizör Sentezi ve Karakterizasyonu

#### 4.1.1 Katalizör sentezi

Bu tez kapsamında, selülozdan 5-HMF elde etmek amacıyla mezo gözenekli Si-Al esaslı katalizörler sentezlendi. Selülozun 5-HMF' ye dönüşüm deneyleri teflon reaksiyon kaplarında otoklav kullanılarak gerçekleştirildi. En yüksek 5-HMF veriminin elde edilmesi için sıcaklık, selüloz-katalizör oranı, fosforik asit derişimi, fosfatlama süresi, fosfatlama sıcaklığı ve reaksiyon süresi parametreleri incelenerek uygun reaksiyon koşulları belirlendi. Katalizör olarak hazırlanan orjinal reçeteye ek olarak farklı miktarlarda TEA etkisi ve F127 etkisi incelenmek üzere iki farklı grup katalizör daha hazırlandı. Bu iki grup katalizör belirlenen optimum fosfatlama koşullarında fosfatlandı ve yine optimum koşullarda test edildi. Çalışma kapsamında elde edilen orjinal ve fosfatlı Si-Al esaslı katalizörlerin bazı yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla FT-IR, XRD ve N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon analizleri ile karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Katalizör sentezi, reaksiyon koşullarının optimizasyonu ve katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları bu bölümde detaylı olarak anlatılacaktır.

#### 4.1.1.1 Orjinal katalizörün sentezlenmesi

Çalışma kapsamında katalizör olarak kullanılan Si-Al esaslı katalizörlerin sentezleri sol-jel hidrotermal metod kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan katalizör için temel reçete literatürden yola çıkılarak belirlenmiştir [96]. Katalizörün hazırlanmasında kullanılan kimyasallar ve sentez aşamaları aşağıda verilmiştir:

#### Kullanılan Kimyasallar:

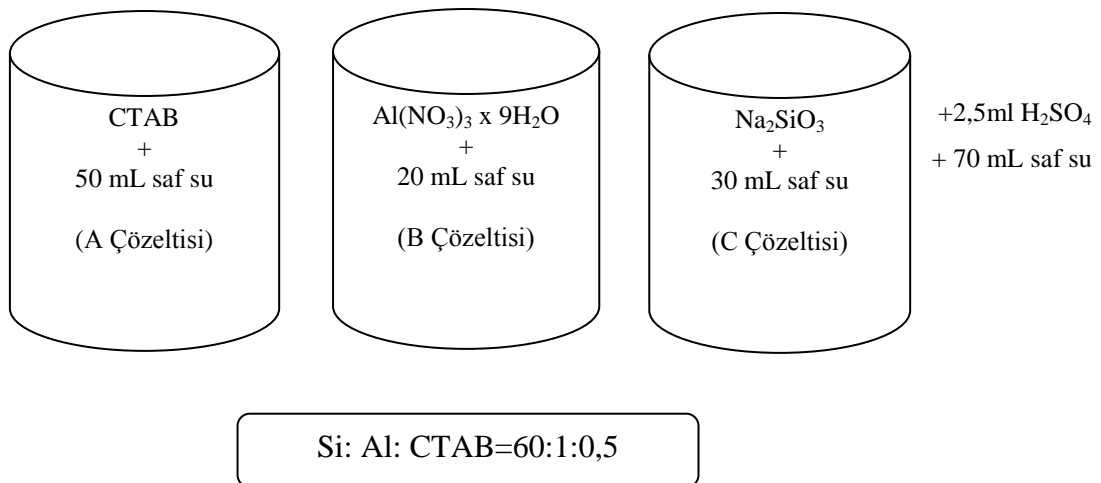
- ✓ CTAB (Setil trimetil amonyum bromür),(Aldrich)
- ✓ Alüminyum kaynağı: Alümiyum nitrat nonahidrat, (Fluka)
- ✓ Silika kaynağı: Sodyum silikat çözeltisi, (d=1,39 g/cm<sup>3</sup>, Sigma-Aldrich)
- ✓ Sülfirik asit (d=1,83 g/cm<sup>3</sup>, > %95, Fischer Scientific)

### Sentez basamakları:

Kullanılan orjinal katalizörde Si:Al:CTAB=60:1:0,5 olarak belirlendi ve sentez bu doğrultuda gerçekleştirildi.

1. 1,165 g CTAB, 50 mL saf suda manyetik karıştırıcı yardımıyla çözüldü. (A Çözeltisi)
2. 2,4 g alüminyum nitrat nonahidrat 20 mL saf suda manyetik karıştırıcı yardımıyla çözüldü. (B Çözeltisi)
3. 34 mL sodyum silikat behere alınarak manyetik karıştırıcıda üzerine 30 mL saf su yavaş yavaş eklendi ve karıştırıldı. (45 dk, 500 rpm) (C çözeltisi)
4. Hazırlanan C çözeltisi üzerine ilk olarak A çözeltisi yavaş yavaş eklendi ve manyetik karıştırıcı ile 15 dk karıştırıldı.
5. Daha sonra elde edilen bu çözelti üzerine B çözeltisi de eklenerek manyetik karıştırıcı ile 15 dk karıştırıldı.
6. Son olarak 2,5 mL sülfürik asit ve 70 mL saf su eklendi.

Elde edilen malzeme cam şişelerde hava almayacak şekilde 60 °C' de 7 gün boyunca etüvde bekletildi. 7 gün sonunda hazırlanan numunelere pH=10 olana kadar yıkama işlemi yapılarak süzme işlemi gerçekleştirildi. Daha sonra numuneler 70 °C' de 1 gün boyunca etüvde kurutuldu. Son olarak kurutulmuş numuneler 550 °C' de 720 dk (1°C/dk ısınma şartlarında) boyunca tüp fırında kalsine edildi ve katalizörler reaksiyon için kullanıma hazır hale getirildi.



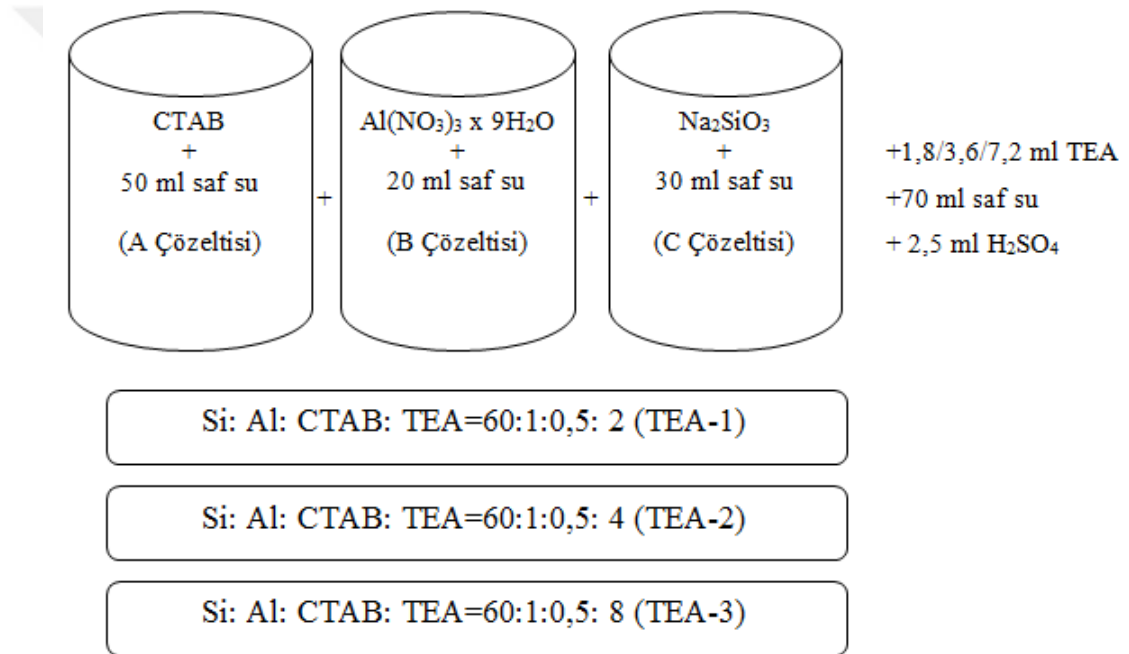
**Şekil 4.1 :** Orjinal katalizörün sentez basamaklarının şematik olarak gösterimi.

#### 4.1.1.2 Trietilamin (TEA) ilaveli katalizörlerin sentezlenmesi

Hazırlanan orjinal katalizöre ek olarak TEA etkisinin incelenebilmesi için aynı sentez basamakları (1,2,3, ve 4. adım) uygulanarak (asit ilavesinden önce, 5. adımda) üç farklı miktarda TEA eklenerek üç farklı katalizör elde edildi.

##### Kullanılan Kimyasallar

- ✓ CTAB, (Setil trimetil amonyum bromür), (Aldrich)
- ✓ Alüminyum kaynağı: Alümiyum nitrat nonahidrat, (Fluka)
- ✓ Silika kaynağı: Sodyum silikat çözeltisi, ( $d=1,39\text{g/cm}^3$ , Sigma-Aldrich)
- ✓ Sülfirik asit ( $d=1,83\text{ g/cm}^3$ ,  $>\%95$ , Fischer Scientific)
- ✓ TEA ( $d=0,728\text{ g/cm}^3$ , % 99, Acros Organics)



**Şekil 4.2 :** TEA ilaveli katalizörlerin sentez basamaklarının şematik olarak gösterimi.

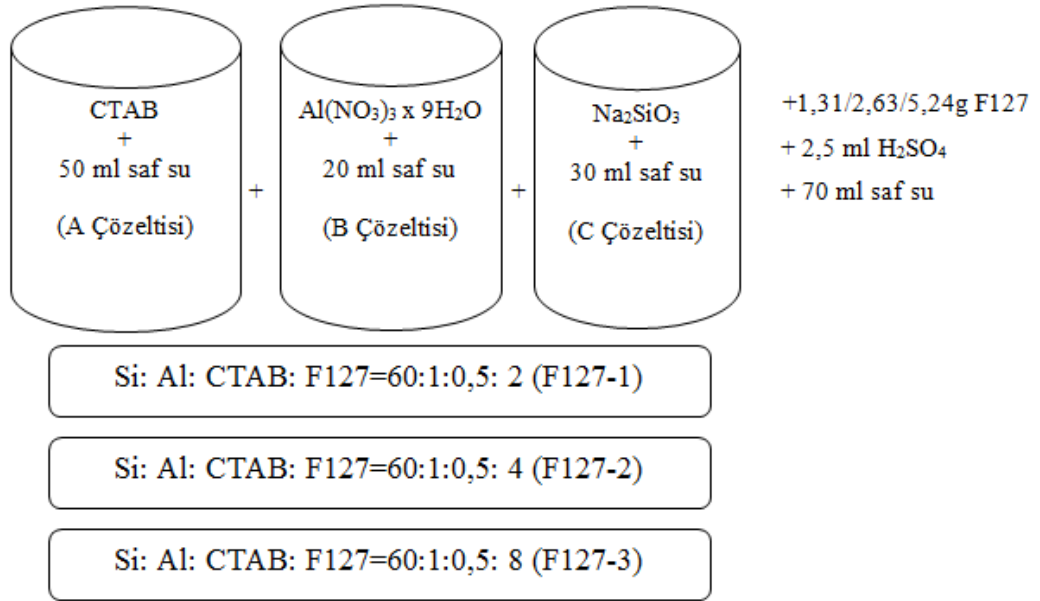
Elde edilen numunelere orjinal katalizörle aynı şartlarda yıkama, kurutma ve kalsinasyon işlemi uygulanarak katalizörler reaksiyona hazır hale getirildi.

#### 4.1.1.3 F127 (pluronik) ilaveli katalizörlerin sentezlenmesi

Hazırlanan orjinal katalizöre ek olarak F127 etkisinin incelenebilmesi için aynı sentez basamakları (1,2,3, ve 4. adım) uygulanarak (asit ilavesinden önce, 5. adımda) üç farklı miktarda F127 eklenerek üç farklı katalizör elde edildi.

### Kullanılan Kimyasallar

- ✓ CTAB, (Setil trimetil amonyum bromür), (Aldrich)
- ✓ Alüminyum kaynağı: Alümiyum nitrat nonahidrat, (Fluka)
- ✓ Silika kaynağı: Sodyum silikat çözeltisi, ( $d=1,39\text{g/cm}^3$ , Sigma-Aldrich)
- ✓ Sülfirik asit ( $d=1,83\text{ g/cm}^3$ ,  $>\%95$ , Fischer Scientific)
- ✓ F127, (Sigma-Aldrich)



**Şekil 4.3** : F127 ilaveli katalizörlerin sentez basamaklarının şematik olarak gösterimi.

Elde edilen numunelere orjinal katalizörle aynı şartlarda yıkama, kurutma ve kalsinasyon işlemi uygulanarak katalizörler reaksiyona hazır hale getirildi.

#### **4.1.2 Katalizörlerin karakterizasyonu**

Tez çalışması kapsamında hazırlanan orjinal ve TEA veya F127 ilaveli Si-Al esaslı katalizörlerin fiziksel ve yapısal özelliklerinin tespit edilebilmesi için çeşitli analizler gerçekleştirildi. Hazırlanan katalizörlere reaksiyon öncesinde; X-ışını kırınımı (XRD), N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon (BET) ve FTIR (Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektrofotometresi) analizleri yapılmıştır.

#### **X-ışını kırınımı (XRD) analizi**

Sentezlenen katalizörlerin kristal yapısı (mineral içeriği, safsızlık ve faz tayini) ve parçacık boyutunu belirlemek amacıyla X-ışını kırınım analizi yapılmıştır. Rigaku

Ultima III marka XRD cihazı ile belirlenmiştir. XRD 40 kV 15 mA' de tarama hızı 4 °C/dak ve tarama aralığı 0,02 olmak üzere çekimler yapılmıştır.

### **N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon (BET) analizi**

Katalizörlerin yüzey alanı ve gözenek karakteristik özellikleri BET analizi ile 77 K' de azot adsorpsiyon-desorpsiyon izoterminden tüm bağıl basınçlar boyunca Micromeritics marka TriStar II Plus modeli ile elde edilmiştir. Yüzey alanı, gözenek hacmi, gözenek çapı bu izotermeler kullanılarak BET teorisi ile hesaplanmıştır.

### **FT-IR (Fourier transformasyon) analizi**

Fourier Dönüşüm (FT-IR) spektroskopisi, incelenmek istenen örnek makromolekülleri fonksiyonel grupların titreşimlerinden kaynaklanan yapısal, kompozisyonel ve fonksiyonel bilgilerin elde edilmesini sağlayan bir tekniktir. FT-IR spektroskopisi, moleküllerin fonksiyonel gruplarının tespit edilmesi ve farklı doku yapılarının ayırt edilmesine olanak sağlamaktadır. Bu bilgiler, öncelikle doğru bant tanımlamalarının yapılması, sonrasında ise ilgilenilen bantların bant pozisyonu, sinyal şiddeti/alanı ve bant genişliği değerlerinin hesaplanması ile elde edilebilir.

## **4.2 Selülozun Dönüşüm Çalışmaları**

### **4.2.1 Orjinal katalizör ile yapılan dönüşüm çalışmaları**

Çalışma kapsamında selülozdan tek adımda 5-HMF elde edilmesi amacıyla yapılan reaksiyonlar; teflon reaksiyon kaplarında, otoklav kullanılarak ve karıştırmasız olarak gerçekleştirildi. Isıtma sistemi olarak etüv kullanıldı. Çalışma ilk olarak aşağıda belirtilen reaksiyon koşulları ile başlatıldı. Deneylede kullanılan selüloz (yüksek saflıkta, mikrokristal yapıda) Sigma – Aldrich markasına aittir.

### **Deney koşullarının optimizasyonu**

**Çizelge 4.1 : İlk yapılan deneylerin koşulları.**

<b>Sıcaklık</b>	160/180/200/220 °C
<b>Selüloz - Katalizör Oranı</b>	1:0,5
<b>Reaksiyon Süresi</b>	6 saat
<b>Reaksiyon Ortamı</b>	50 mL saf su

Deney koşullarının optimize edilmesi için yapılan deneysel çalışmada, ilk olarak sentezlenen orjinal katalizör kullanıldı. Belirlenen deney koşulları; sırasıyla farklı sıcaklık, fosfatlı katalizör, selüloz - katalizör oranı ve reaksiyon süresi gibi parametreler kullanılarak yapılan deneyler sonucunda optimize edildi.

Deneylelerden elde edilen numunelerin HPLC (yüksek performanslı sıvı kromatografisi) analizleri yapıldı. Elde edilen piklerden, deneylerde 5-HMF, glikoz, levulinik asit, furfural ve formik asit vb. hangi ürünlerin oluştuğu belirlendi. Okunan alan değerlerinden üretilen maddelerin mg/ml değerleri hesaplandı.

$$\text{Selüloz dönüşümü}(\%) = \frac{\text{Rxn'a giren selüloz miktarı (g)}}{\text{Başlangıçtaki selüloz miktarı (g)}} * 100 \quad (4.1)$$

$$\text{Selülozun glikoz içeriği (mol)} = \frac{\text{Rxn'a giren selüloz miktarı (g)}}{\text{MA}_{\text{Selüloz}} \text{ (g/mol)}} * 1,11 \quad (4.2)$$

$$\text{Üretilen 5 - HMF (mol)} = \frac{\text{Üretilen 5 - HMF (mg/mL)}}{\text{MA}_{5\text{-HMF}} \text{ (g/mol)}} * 50 \text{ ml} * 0,001 \quad (4.3)$$

$$5 - \text{HMF verimi}(\%) = \frac{\text{Üretilen HMF (mol)}}{\text{Selülozun glikoz içeriği (mol)}} * 100 \quad (4.4)$$

$$5 - \text{HMF seçiciliği}(\%) = \frac{\text{Üretilen 5 - HMF (mol)}}{\text{Reaksiyona giren selüloz (mol)}} * 100 \quad (4.5)$$

#### 4.2.1.1 Sıcaklık etkisinin incelenmesi

Selülozun 5-HMF' ye dönüşümünde sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla 160, 180, 200 ve 220 °C' lerde dört deney gerçekleştirildi. Diğer koşullar çizelge 4.1' de belirtilen şekildedir.

#### 4.2.1.2 Fosforik asit derişimi etkisinin incelenmesi

Katalizörlerin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> veya H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> gibi asitlerle muamele edilmesiyle asidik özelliklerinin artacağı literatürde belirtilmiştir [97]. Bu amaç doğrultusunda; sentezlenen orjinal katalizör üzerinde, farklı derişimlerde hazırlanan fosforik asit çözeltileri (0,5, 1 ve 2 M) kullanılarak fosfatlama işlemi gerçekleştirildi ve üç farklı katalizör elde edildi. Fosforik asit ile işlemler su banyosunda, geri soğutucu altında, 50 °C sıcaklık ve 4 saatlik sürede yapıldı. 100 mL fosforik asit çözeltisi ve 1 g katalizör kullanıldı. Belirtilen süre sonunda süzme ve kurutma işlemleri yapılarak katalizörler kullanıma hazırlandı. Fosfatlama işlemlerinde o-fosforik asit (Tekkim, %85, d=1,68-1,71 g/cm<sup>3</sup>) kullanılmıştır. Bu katalizörler ile en iyi verimin elde

edildiği sıcaklık değeri olan 220 °C' de, 6 saat süre, 0,5 g selüloz, 0,25 g katalizör ve 50 mL saf su ile selülozun 5-HMF' ye dönüşüm tepkimesi gerçekleştirilmiştir.

#### **4.2.1.3 Selüloz – katalizör oranı etkisinin incelenmesi**

Sıcaklık ve fosforik asit derişimi etkisi incelemelerinden elde edilen optimum koşullar kullanılarak (220 °C ve 1 M fosforik asitle hazırlanan katalizör) farklı selüloz – katalizör oranlarında (1:0,25, 1:0,5, 1:1, 1:2) deneyler gerçekleştirildi. Diğer koşullar; 0,5 g selüloz, 6 saat süre ve 50 mL saf su şeklindedir.

#### **4.2.1.4 Reaksiyon süresi etkisinin incelenmesi**

Daha önce gerçekleştirilen 6 saatlik reaksiyon süresine ek olarak 3 ve 9 saatlik reaksiyon sürelerinde iki deney daha yapıldı. Diğer koşullar; 220 °C, 1 M fosforik asitle hazırlanan katalizör, 1:0,25 selüloz – katalizör oranında (0,5 g selüloz – 0,125 g katalizör) ve 50 mL saf su şeklindedir.

#### **4.2.1.5 Fosfatlama sıcaklığı etkisinin incelenmesi**

İlk uygulanan fosfatlama koşulları (100 mL 1 M fosforik asit çözeltisi, 1 g katalizör, 50 °C ve 4 saat) sabit tutulmak üzere 50 °C' de yapılan fosfatlama işlemine ek olarak 60 °C ve 70 °C' lerde fosfatlama gerçekleştirildi. Süzme ve kurutma işlemi sonrası kullanıma hazır hale getirilen katalizörler selülozun 5-HMF' ye dönüşüm çalışmalarında test edildi. Deney koşulları; 220 °C, 1:0,25 selüloz – katalizör oranında (0,5 g selüloz – 0,125 g katalizör), 6 saat ve 50 mL saf su şeklindedir.

#### **4.2.1.6 Fosfatlama süresi etkisinin incelenmesi**

Fosfatlama sıcaklığının 70 °C olarak belirlenmesinden sonra 100 mL 1 M fosforik asit çözeltisi, 1 g katalizör ve 4 saatte gerçekleştirilen fosfatlama işlemlerine ek olarak; uygun fosfatlama süresinin belirlenmesi için 3 ve 5 saatlerde de fosfatlama yapıldı. Süzme ve kurutma işlemi sonrası kullanıma hazır hale getirilen katalizörler selülozun 5-HMF' ye dönüşüm çalışmalarında test edildi. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen bilgilere dayanarak belirlenen reaksiyonve fosfatlama koşulları çizelge 4.2' de belirtildiği gibidir.

**Çizelge 4.2** : Orjinal katalizör ile yapılan çalışmalarda elde edilen optimum reaksiyon ve fosfatlama koşulları.

<b>Sıcaklık</b>	220 °C
<b>Selüloz - Katalizör Oranı</b>	1:0,25 (0,5 g selüloz – 0,125 g katalizör)
<b>Reaksiyon Süresi</b>	6 saat
<b>Reaksiyon Ortamı</b>	50 mL saf su
<b>Fosforik Asit Derişimi</b>	1 M
<b>Fosfatlama Süresi</b>	4 saat
<b>Fosfatlama Sıcaklığı</b>	70 °C

#### 4.2.2 TEA ilaveli katalizörlerle yapılan dönüşüm çalışmaları

Önceki bölümde orjinal katalizör kullanılarak selülozdan 5-HMF' ye dönüşüm çalışmaları sonucunda optimum reaksiyon koşulları ve katalizörün fosfatlama koşulları belirlendi. Bölüm 4.1.1.2' de belirtildiği gibi sentezlenen üç farklı miktarda TEA ilaveli katalizörler (TEA-1, TEA-2 ve TEA-3) ve bu katalizörlerin fosfatlanmasıyla elde edilen katalizörlerle (TEA-1P, TEA-2P ve TEA-3P) selülozdan 5-HMF eldesi için dönüşüm çalışmaları gerçekleştirildi.

**Çizelge 4.3** : TEA ilaveli katalizörler için reaksiyon koşulları.

<b>Sıcaklık</b>	220 °C
<b>Selüloz - Katalizör Oranı</b>	1:0,25
<b>Reaksiyon Süresi</b>	6 saat
<b>Reaksiyon Ortamı</b>	50 mL saf su

Çizelge 4.3' de belirtilen koşullarda TEA-1, TEA-2 ve TEA-3 katalizörleri ile deneyler gerçekleştirildi.

**Çizelge 4.4** : TEA ilaveli katalizörler için fosfatlama koşulları.

<b>Fosforik Asit Derişimi</b>	1 M
<b>Fosfatlama Süresi</b>	4 saat
<b>Fosfatlama Sıcaklığı</b>	70 °C



Çizelge 4.4' de belirtilen koşullarda fosfatlanarak elde edilen TEA-1P, TEA-2P ve TEA-3P katalizörleri ile deneyler gerçekleştirildi.

#### 4.2.3 F127 ilaveli katalizörlerle yapılan dönüşüm çalışmaları

Bölüm 4.1.1.3' de belirtildiği gibi sentezlenen üç farklı miktarda F127 ilaveli katalizörler (F127-1, F127-2 ve F127-3) ve bu katalizörlerin fosfatlanmasıyla elde edilen katalizörlerle (F127-1P, F127-2P ve F127-3P) selülozdan 5-HMF eldesi için dönüşüm çalışmaları gerçekleştirildi.

**Çizelge 4.5 :** F127 ilaveli katalizörler için reaksiyon koşulları.

<b>Sıcaklık</b>	220 °C
<b>Selüloz - Katalizör Oranı</b>	1:0,25
<b>Reaksiyon Süresi</b>	6 saat
<b>Reaksiyon Ortamı</b>	50 mL saf su

Çizelge 4.5' de belirtilen koşullarda F127-1, F127-2 ve F127-3 katalizörleri ile deneyler gerçekleştirildi.

**Çizelge 4.6 :** F127 ilaveli katalizörler için fosfatlama koşulları.

<b>Fosforik Asit Derişimi</b>	1 M
<b>Fosfatlama Süresi</b>	4 saat
<b>Fosfatlama Sıcaklığı</b>	70 °C

Çizelge 4.6' da belirtilen koşullarda fosfatlanan F127-1P, F127-2P ve F127-3P katalizörleri ile deneyler gerçekleştirildi.

## 5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

### 5.1 Karakterizasyon Sonuçları

#### 5.1.1 Katalizörlerin N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon (BET analizi) sonuçları

Gaz adsorpsiyon izotermi, gözenekli malzemelerin karakterize edilmesinde kullanılan bir tekniktir. Uluslararası Saf ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) tarafından; gözenekli malzemelerin yüzey alanı, gözenek ve adsorpsiyon özelliklerinin belirlenmesi amacıyla adsorpsiyon izotermi sınıflandırılmıştır.

Bu amaçla gerçekleştirilen N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon analizi sonucunda orjinal katalizör, TEA ilaveli, F127 ilaveli ve fosfatlanan katalizörlerin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutları belirlenmiştir. (Çizelge 5.1 ve 5.2) Bu katalizörlerin N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 5.1-5.13’ de verilmiştir.

Çizelge 5.1 : Orjinal, TEA ve F127 ilaveli katalizörlerin BET analizi sonuçları.

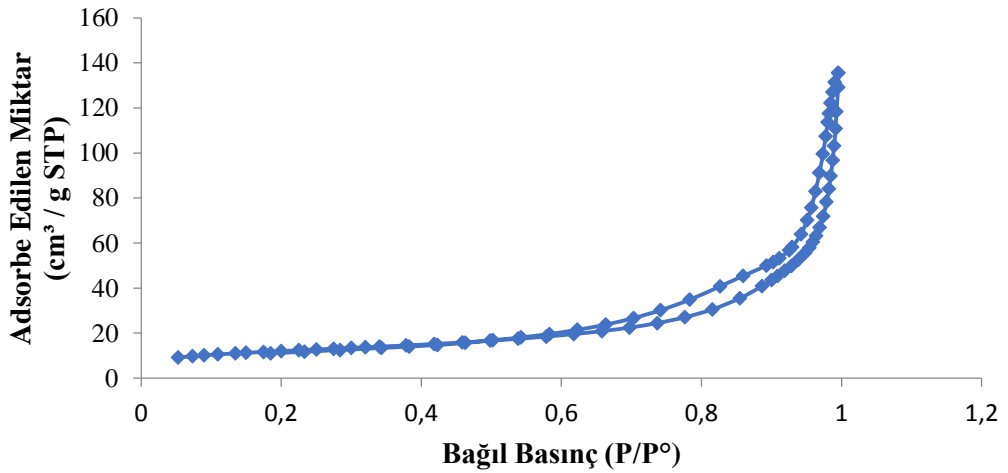
Katalizörler	BET yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	Gözenek hacmi (cm <sup>3</sup> /g)	Gözenek boyutu (Å)
Orjinal Katalizör	41,8244	0,183387	216,676
TEA-1	136,5601	0,348101	102,418
TEA-2	84,9778	0,292735	152,824
TEA-3	145,8149	0,356736	99,793
F127-1	76,1751	0,334231	209,760
F127-2	80,2294	0,451726	271,540
F127-3	45,0913	0,245685	266,666

Çizelge 5.2 : Fosfatlanmış TEA ve F127 ilaveli katalizörlerin BET analizi sonuçları.

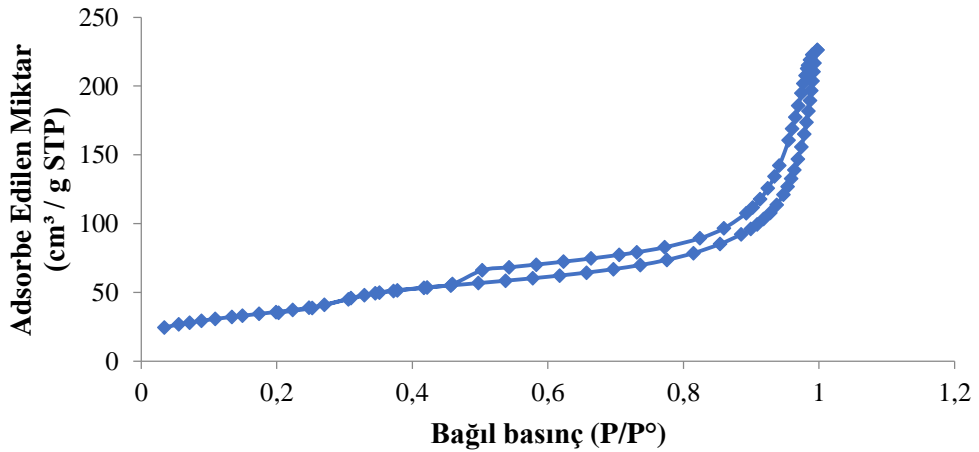
Katalizörler	BET yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	Gözenek hacmi (cm <sup>3</sup> /g)	Gözenek boyutu (Å)
TEA-1P	21,7206	0,172826	428,622
TEA-2P	25,1517	0,167784	337,471
TEA-3P	43,9276	0,250461	268,866
F127-1P	41,4853	0,295045	337,341
F127-2P	49,0808	0,360671	376,571
F127-3P	32,3207	0,246873	381,195

Çizelge 5.1 incelendiğinde TEA ve F127 ilavesinin yüzey alanını ve gözenek hacmini arttırdığı, gözenek boyutunu azalttığı gözlenmiştir. TEA miktarının artışı yüzey alanını sınırlı olarak arttırmaktadır. F127 miktarının artışı ise yüzey alanı ve gözenek hacmini azaltmıştır. Fosfatlama işlemi sonucunda fosforik asitin yapıya girmesi ile yüzey alanı azalmıştır. (Çizelge 5.2) TEA ilave edilen katalizörlerde yüzey alanı orjinal katalizöre göre belirgin ölçüde artış göstermiştir. TEA miktarı artışı ile katalizörlerin yüzey alanında önce azalma ardından artış gözlenmiştir. F127 ilave edilen katalizörlerde F127 miktarı artışı ile yüzey alanı artışın ardından azalmıştır.

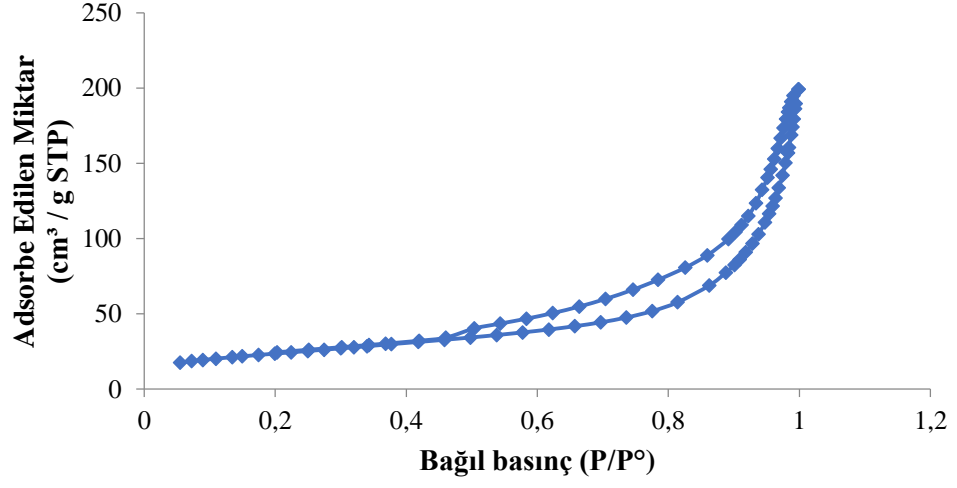
Şekil 5.1 – 5.13’ de gösterilen N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerinin tamamı IUPAC sınıflandırılmasına göre tip IV, H3 histerisisine uymaktadır [98, 99]. Buna göre sentezlenen katalizörler mezogözenekli yapıdadır.



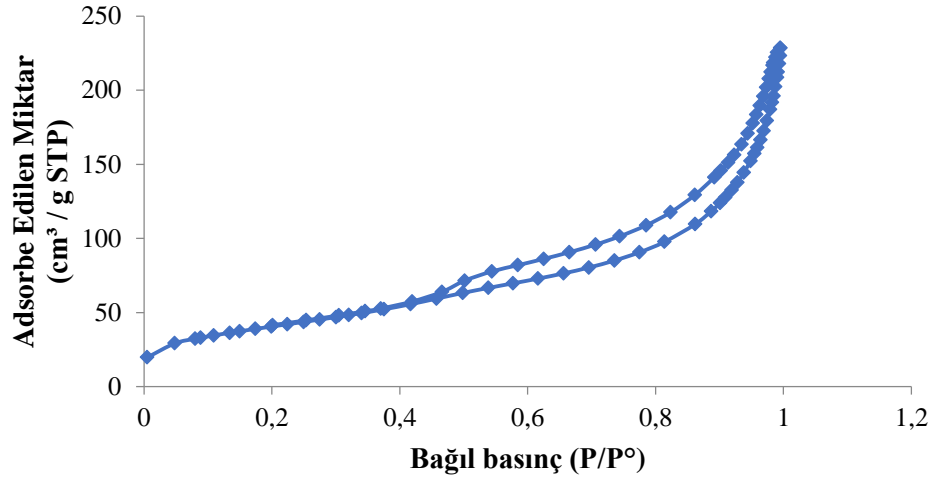
Şekil 5.1: Orjinal katalizörün BET analizi.



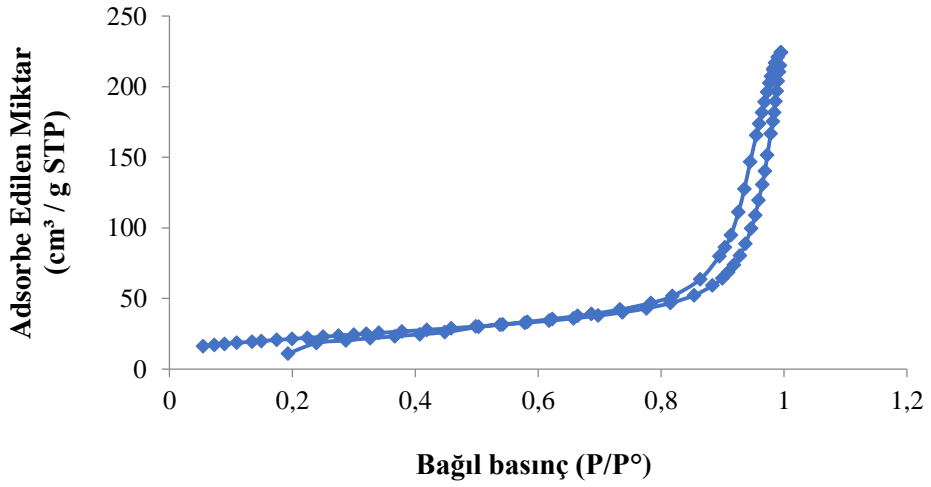
Şekil 5.2: TEA-1 katalizörünün BET analizi.



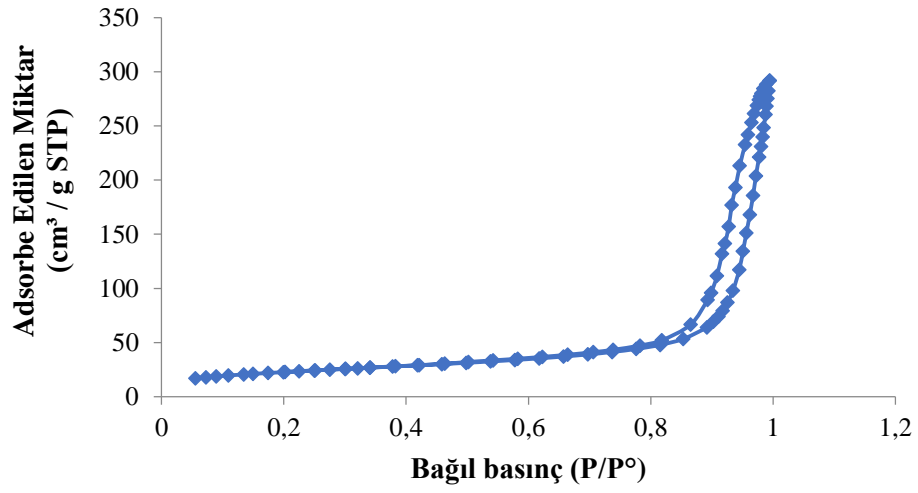
Şekil 5.3 : TEA-2 katalizörünün BET analizi.



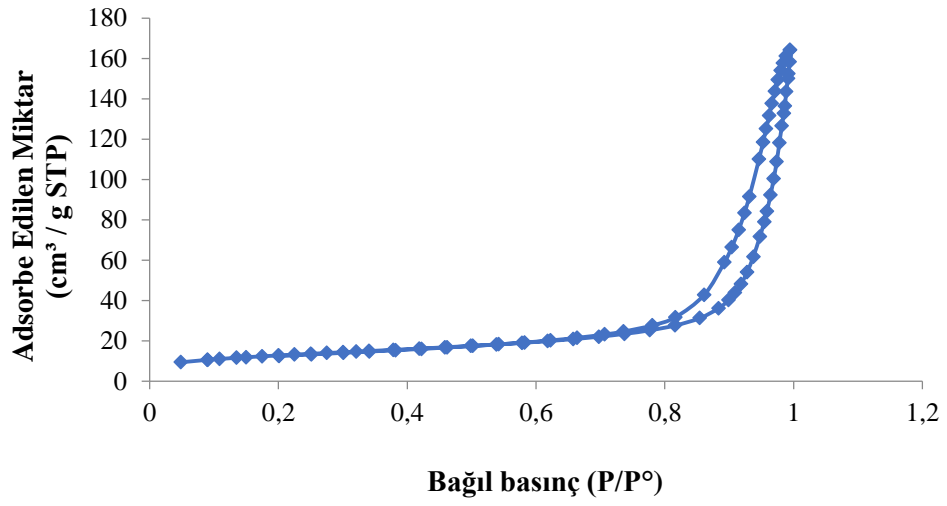
Şekil 5.4 : TEA-3 katalizörünün BET analizi.



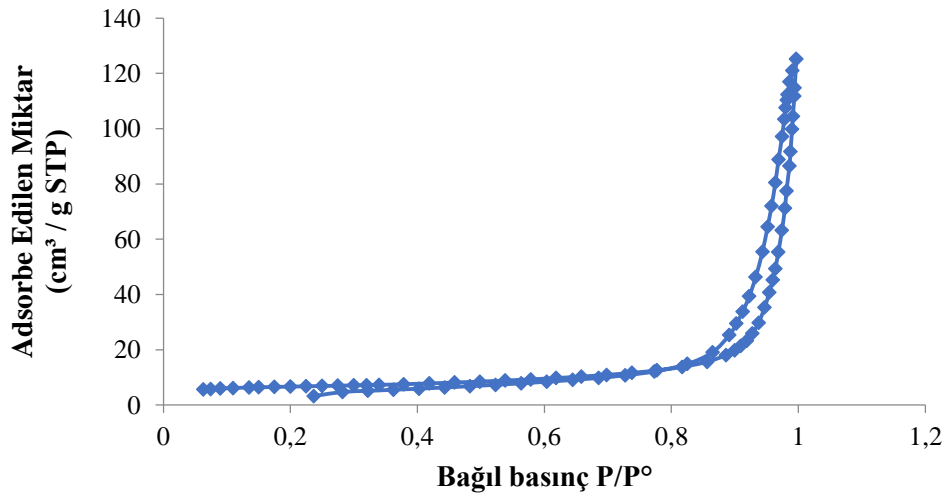
Şekil 5.5 : F127-1 katalizörünün BET analizi.



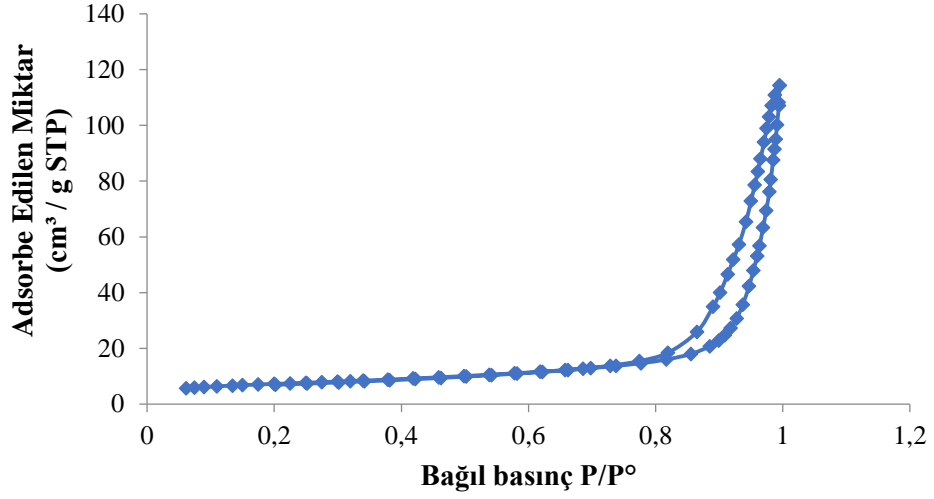
Şekil 5.6 : F127-2 katalizörünün BET analizi.



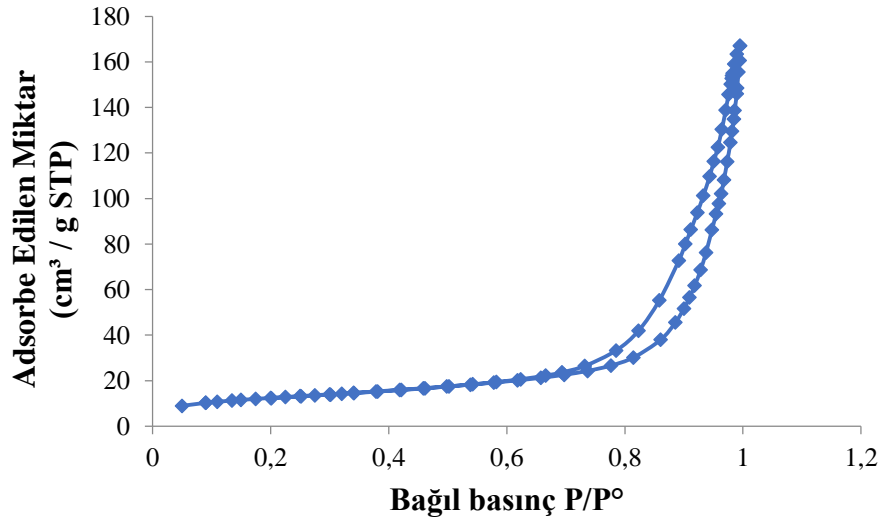
Şekil 5.7 : F127-3 katalizörünün BET analizi.



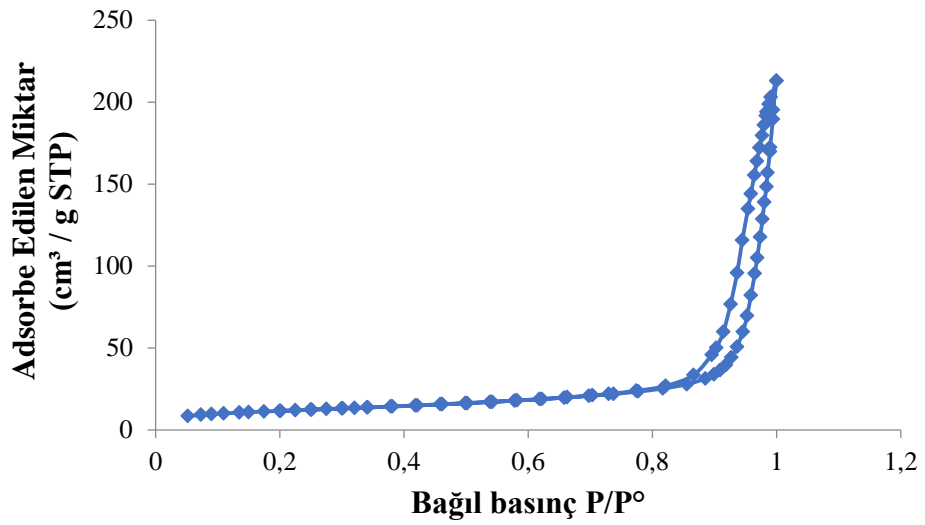
Şekil 5.8 : TEA-1P katalizörünün BET analizi.



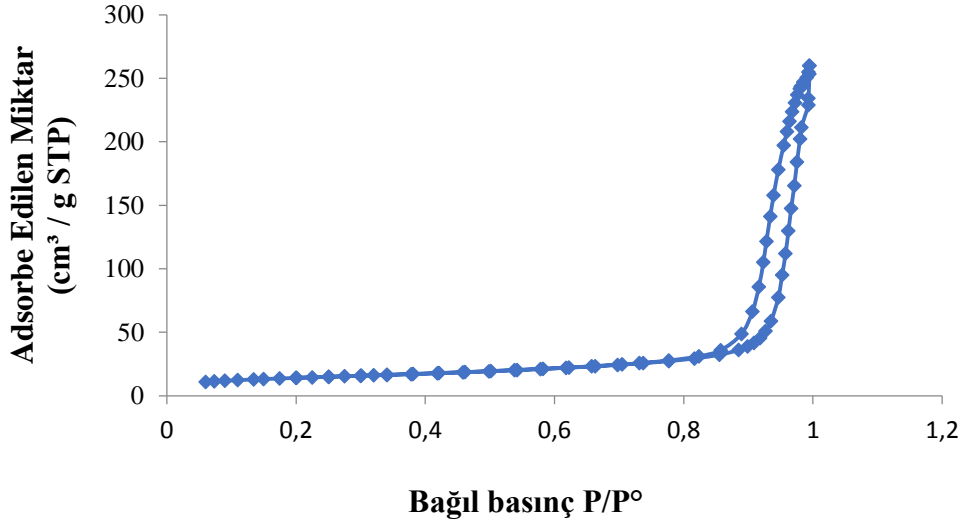
Şekil 5.9 : TEA-2P katalizörünün BET analizi.



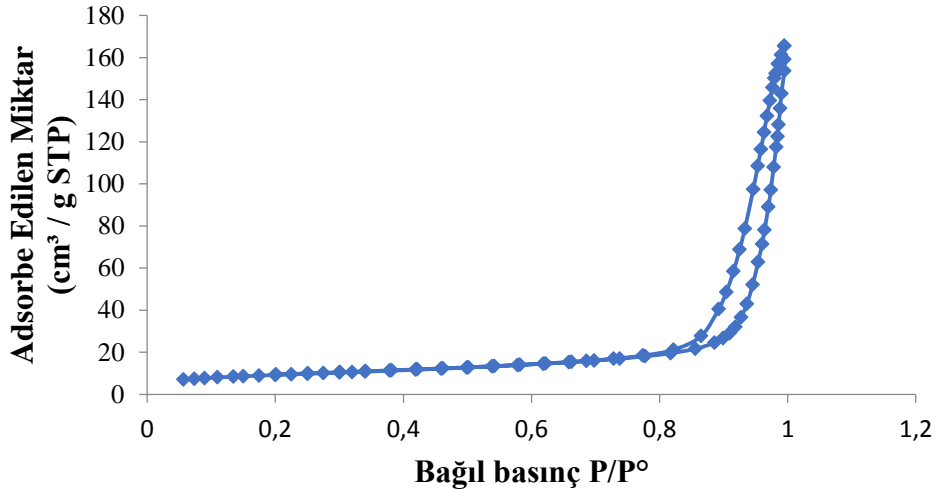
Şekil 5.10 : TEA-3P katalizörünün BET analizi.



Şekil 5.11 : F127-1P katalizörünün BET analizi.



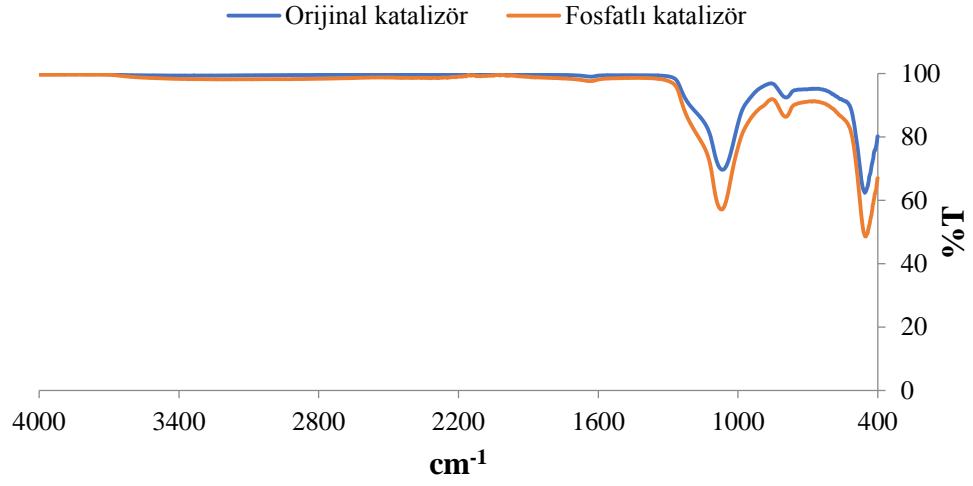
Şekil 5.12 : F127-2P katalizörünün BET analizi.



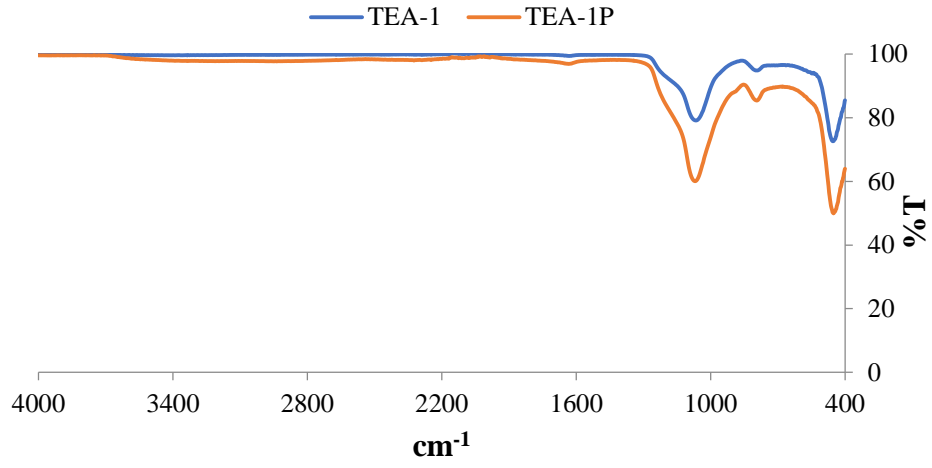
Şekil 5.13 : F127-3P katalizörünün BET analizi.

### 5.1.2 Katalizörlerin FT-IR analizi sonuçları

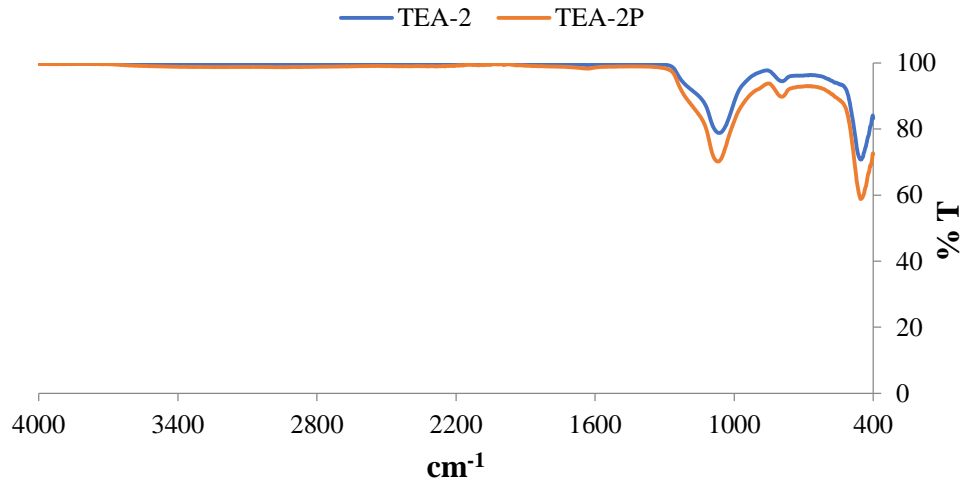
Yapılan FT-IR analizi sonuçları aynı katalizörün fosfatlı ve fosfatsız halleri ile karşılaştırılmalı olarak şekil 5.14 – 5.20’ de verilmiştir. Silika ve alümina içeren katalizörlerin FT-IR analizlerinde silisyum, alümina ve oksijen arasındaki bağlara ait piklerin 400 ve 1000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında olduğu; fosfat bağlarının ise yine 1000  $\text{cm}^{-1}$ ’ de görüldüğü literatürde belirtilmiştir [100-102]. Buna göre verilen şekillerde bu bağlar görülmektedir. Fosfat ve Si-Al-O bağlarının aynı yerde olması nedeniyle fosfatlı katalizörlerin pik şiddeti daha fazladır.



Şekil 5.14 : Orijinal ve fosfatlı (1 M) katalizörün FT-IR analizi.

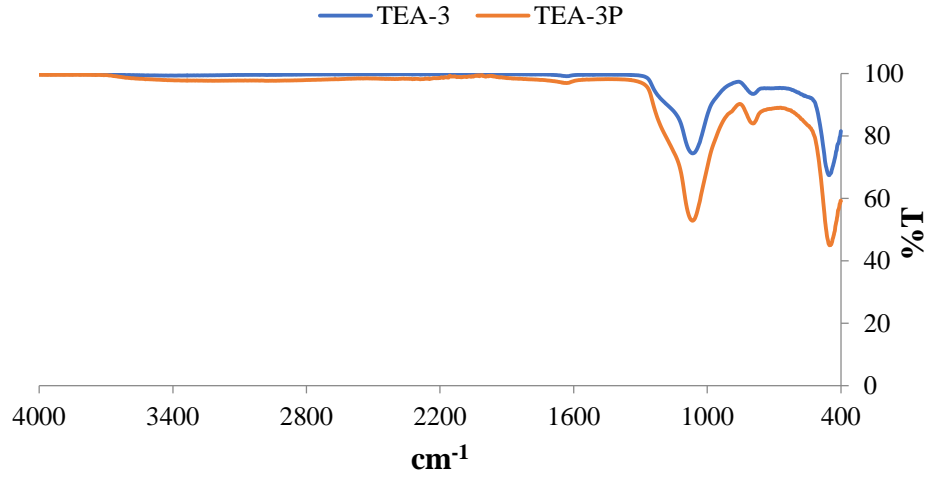


Şekil 5.15 : TEA-1 ve TEA-1P katalizörünün FT-IR analizi.

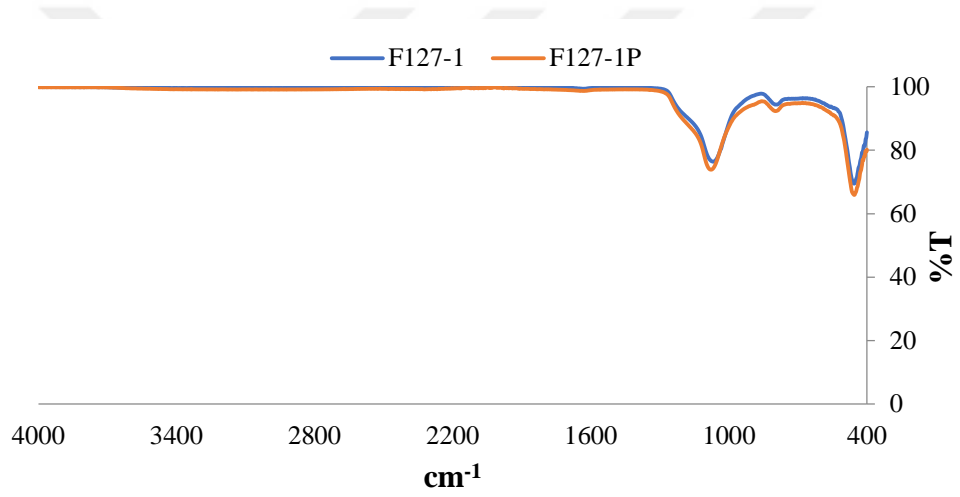


Şekil 5.16 : TEA-2 ve TEA-2P katalizörünün FT-IR analizi.

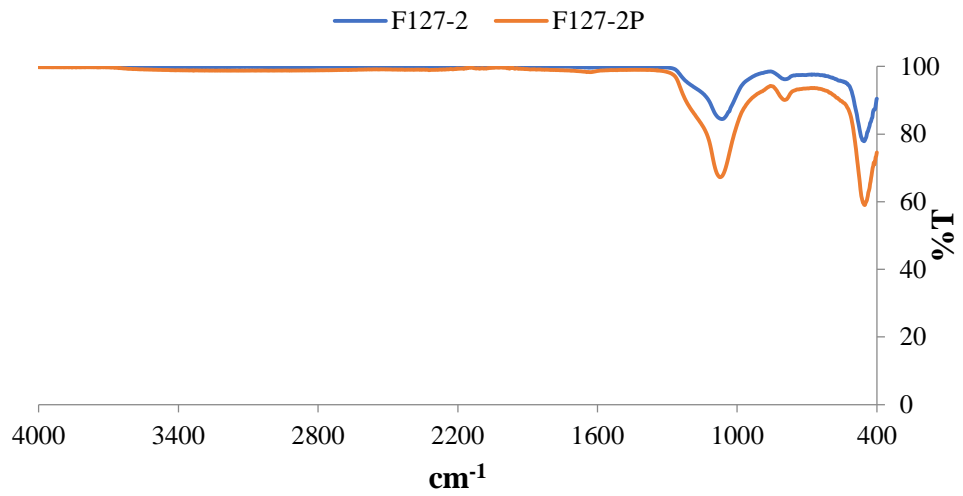




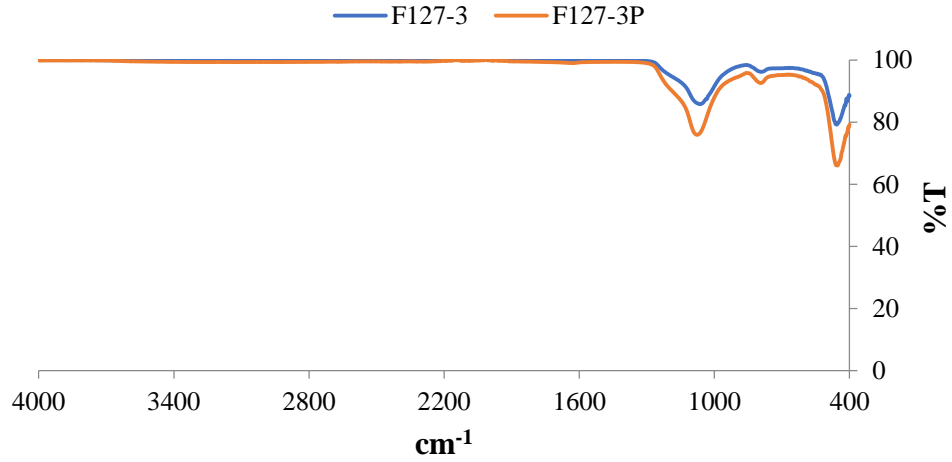
Şekil 5.17 : TEA-3 ve TEA-3P katalizörünün FT-IR analizi.



Şekil 5.18 : F127-1 ve F127-1P katalizörünün FT-IR analizi.



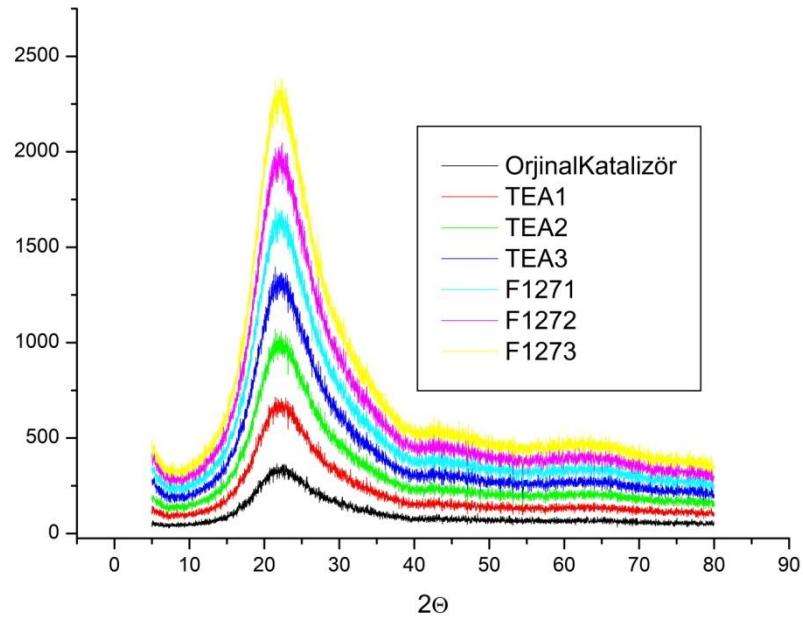
Şekil 5.19 : F127-2 ve F127-2P katalizörünün FT-IR analizi.



**Şekil 5.20** : F127-3 ve F127-3P katalizörünün FT-IR analizi.

### 5.1.3 Katalizörlerin XRD analizi sonuçları

Elde edilen Si-Al esaslı katalizörlerin kristal yapılarının belirlenmesi amacıyla XRD analizi gerçekleştirildi. Orjinal, TEA-1, TEA-2, TEA-3, F127-1, F127-2 ve F127-3 katalizörün XRD desenleri şekil 5.21’ de verilmiştir. Elde edilen XDR desenlerinde yaklaşık  $2\theta=23^\circ$  de merkezlenmiş bir tepe noktası (pik) tespit edilmiştir. Tespit edilen bu tepe noktası katalizörlerin amorf yapıda olduğunu göstermektedir [103, 104].



**Şekil 5.21** : Orjinal, TEA-1, TEA-2, TEA-3, F127-1, F127-2, F127-3 katalizörün XRD desenleri.

## 5.2 Si-Al Esaslı Katalizörler ile Yapılan Selüloz Dönüşümü Sonuçları

### 5.2.1 Orjinal katalizör ile yapılan selüloz dönüşümü sonuçları

#### 5.2.1.1 Sıcaklık etkisinin sonuçları

Sıcaklık etkisinin selülozdan 5-HMF oluşumuna olan etkisinin incelenmesi için orjinal katalizör ile gerçekleştirilen deneylerin sonuçları çizelge 5.3-5.4 ve 5.5’ de verilmiştir.

Çizelge 5.3 : Sıcaklık etkisi selüloz dönüşümü değerleri (%).

Sıcaklık (°C)	Selüloz Dönüşümü (%)
160	6
180	12
200	14
220	36
220 (Katalizörsüz)	58

Çizelge 5.4 : Sıcaklık etkisi verim değerleri (%).

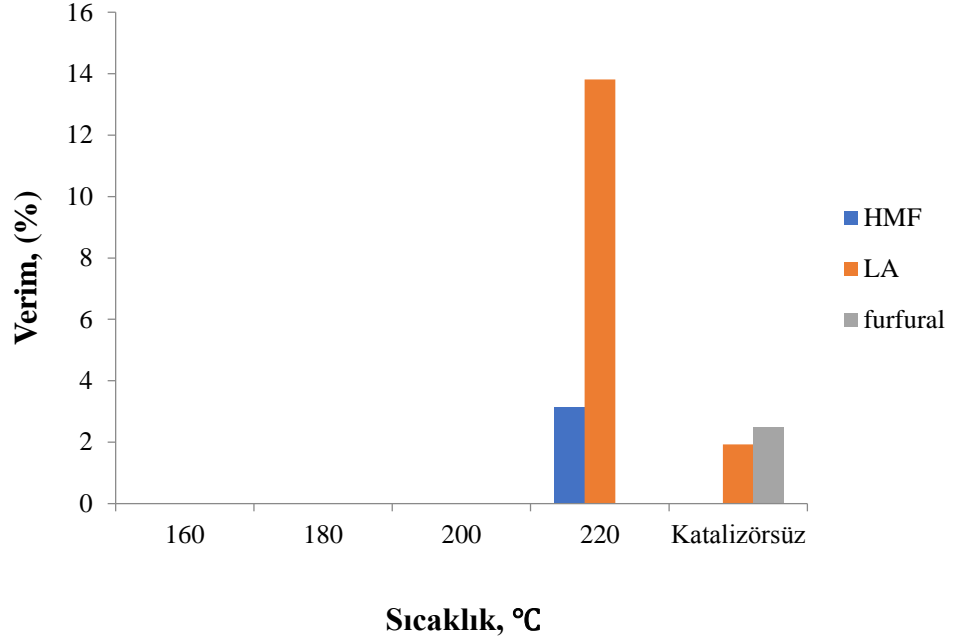
Sıcaklık(°C)	5-HMF	Levulinik Asit	Furfural
160	0	0	0
180	0	0	0
200	0	0	0
220	3,13	13,82	0
220 (Katalizörsüz)	0	1,93	2,5

Çizelge 5.5 : Sıcaklık etkisi seçicilik değerleri (%).

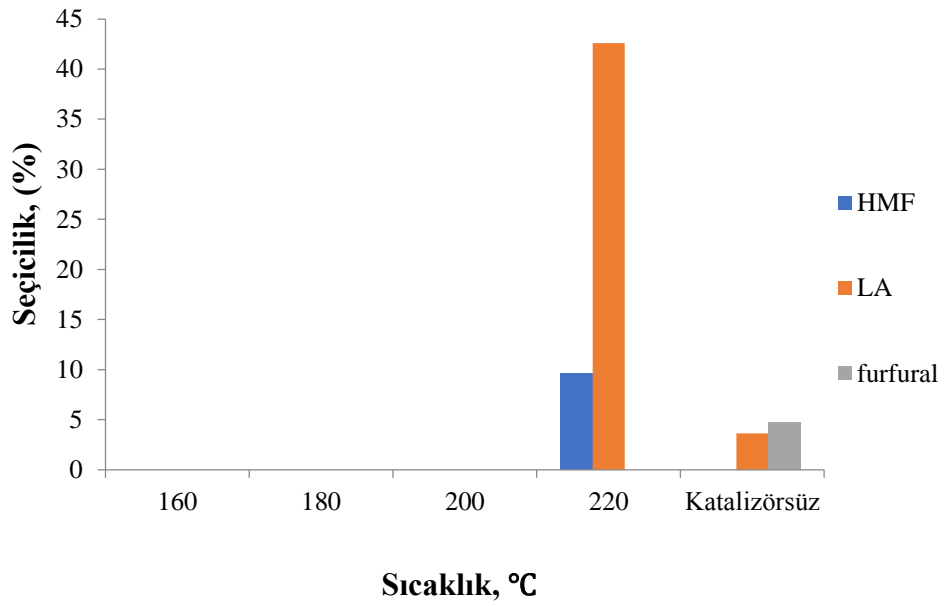
Sıcaklık(°C)	5-HMF	Levulinik Asit	Furfural
160	0	0	0
180	0	0	0
200	0	0	0
220	9,64	42,6	0
220 (Katalizörsüz)	0	3,65	4,73

Yapılan deneylerde koşullar; (orjinal katalizörle), selüloz – katalizör oranı 1:0,5, reaksiyon süresi 6 saat ve reaksiyon ortamı 50 mL saf sudur. Sıcaklık denemeleri sonucunda; çizelge 5.3’ de belirtildiği gibi sıcaklık artışıyla selüloz dönüşümünün arttığı görülmektedir. Çizelge 5.4 ve 5.5’ de verilen verim ve seçicilik değerleri incelendiğinde; selülozdan 5-HMF’ nin orijinal katalizörle, sadece 220 °C’ de %3,13 verim ve %9,64 seçicilikte elde edildiği belirlenmiştir. Selülozdan 5-HMF eldesinde katalizörün etkisinin belirlenmesi için reaksiyon aynı koşullarda 220 °C’ de

katalizörsüz olarak da gerçekleştirilmiştir. Katalizörsüz (220 °C), 160, 180 ve 200 °C denemelerinde selüloz dönüşümü olmasına rağmen hedeflenen ürün olan 5-HMF' nin elde edilemediği yapılan HPLC analizleri ile belirlenmiştir. Bu nedenle hedeflenen ürün olan 5-HMF elde etmek için uygun sıcaklık 220 °C olarak belirlenmiş ve deneylere bu sıcaklıkta devam edilmiştir.



Şekil 5.22 : Sıcaklık etkisi verim değerleri (%).



Şekil 5.23 : Sıcaklık etkisi seçicilik değerleri (%).

### 5.2.1.2 Fosforik asit derişimi etkisinin sonuçları

Fosforik asit derişiminin selülozdan 5-HMF oluşumuna olan etkisinin incelenmesi için gerçekleştirilen deneylerde orjinal katalizörün asitliğini arttırmak için farklı derişimlerde fosforik asit ile muamele edilmiştir. Orjinal katalizör bölüm 4.2.1.2' de detaylı olarak anlatıldığı gibi 0,5, 1 ve 2 M fosforik asit ile 50 °C' de 4 saat muamele edilerek üç farklı fosfatlı katalizör elde edildi. Yapılan deneylerde koşullar; izelge 5.6' da belirtilen fosforik asit derişimlerinde, sıcaklık 220 °C, reaksiyon süresi 6 saat, selüloz–katalizör oranı 1:0,5 ve reaksiyon ortamı 50 mL saf su şeklinde-dir. Katalizörler üzerinde farklı derişimlerde gerçekleştirilen fosfatlama deneyleri sonucunda; izelge 5.6' da görüldüğü gibi en yüksek selüloz dönüşüm değerleri 1 M fosforik asitle muamele edilen katalizör ile elde edilmiştir. Çizelge 5.7 ve izelge 5.8' de artan fosforik asit derişimi ile belirtilen 5-HMF verim ve seçicilik değerlerinde 1 M' ye kadar artış görülmektedir. 2 M katalizörle elde edilen 5-HMF verim ve seçicilik değerlerinde ise 1 M katalizöre göre düşüş gözlenmiştir. Bu nedenle fosfatlama işlemlerinde kullanılacak derişim 1 M olarak belirlenmiştir.

**Çizelge 5.6 :** Fosforik asit derişimi etkisi selüloz dönüşümü değerleri (%).

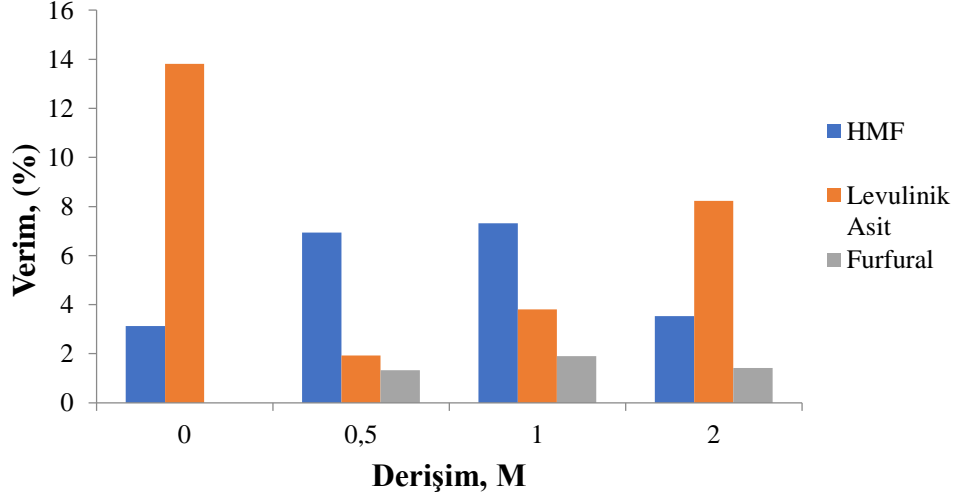
Kullanılan Fosforik Asit Derişim (M)	Selüloz Dönüşümü (%)
0	36
0,5	52
1	60
2	54

**Çizelge 5.7 :** Fosforik asit derişimi etkisi verim değerleri (%).

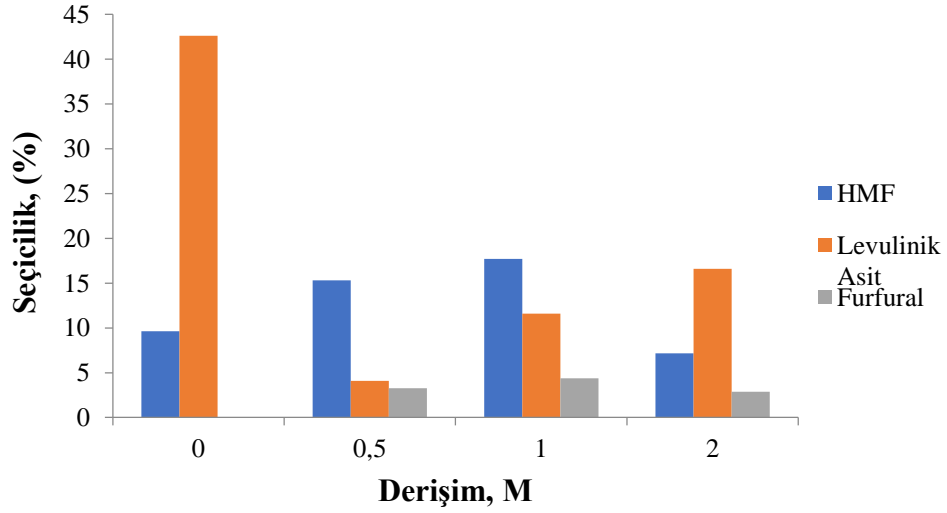
Kullanılan Fosforik Asit Derişimi, M	5-HMF	Levulinik Asit	Furfural
0	3,13	13,82	0
0,5	6,93	1,93	1,33
1	7,32	3,81	1,90
2	3,53	8,23	1,42

**Çizelge 5.8 :** Fosforik asit derişimi etkisi seçicilik değerleri (%).

Kullanılan Fosforik Asit Derişimi, M	5-HMF	Levulinik Asit	Furfural
0	9,64	42,6	0
0,5	15,3	4,1	3,26
1	17,69	11,61	4,38
2	7,15	16,6	2,88



Şekil 5.24 : Derişim etkisi verim değerleri (%).



Şekil 5.25 : Derişim etkisi seçicilik değerleri (%).

### 5.2.1.3 Selüloz - katalizör oranı etkisinin sonuçları

Selüloz-katalizör oranının selülozdan 5-HMF oluşumuna olan etkisinin incelenmesi için deneyler gerçekleştirildi. Yapılan deneylerde koşullar; çizelge 5.9' da belirtilen selüloz-katalizör oranları, 1 M fosforik asitle fosfatlanmış katalizör, sıcaklık 220 °C, reaksiyon süresi 6 saat ve reaksiyon ortamı 50 mL saf su şeklindedir. Çizelge 5.9' da katalizör miktarı artışı ile selüloz dönüşümünde beklenildiği gibi artış gözlenmiştir. Ancak çizelge 5.10 ve çizelge 5.11' de elde edilen en yüksek 5-HMF verim ve seçicilik değerinin 1:0,25 selüloz – katalizör oranında elde edildiği tespit edilmiştir. Bu nedenle sonraki deneylerde kullanılacak selüloz-katalizör oranı 1:0,25 olarak belirlenmiştir.

**Çizelge 5.9 :** Selüloz-katalizör etkisi selüloz dönüşümü değerleri (%).

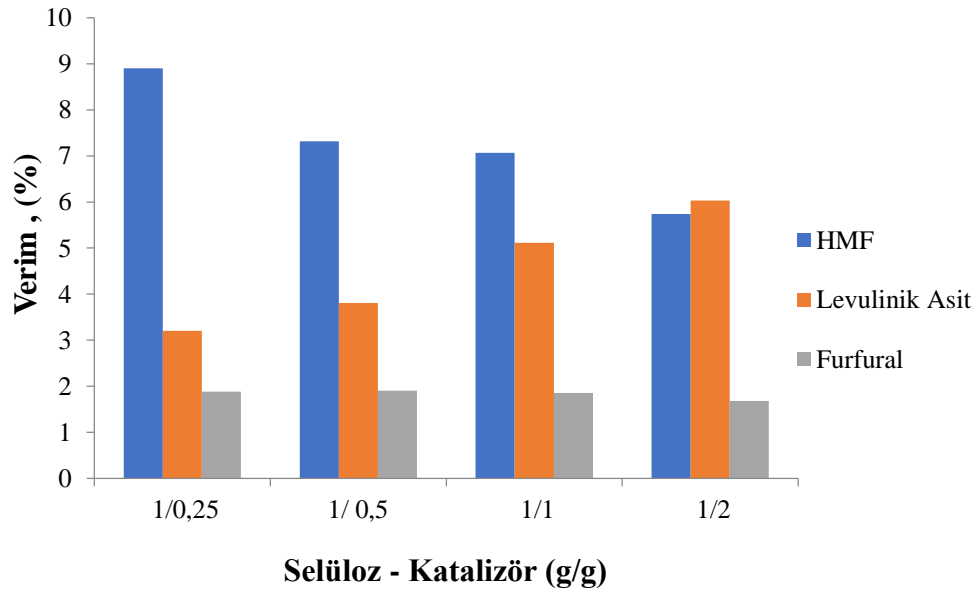
Selüloz - Katalizör (g/g)	Selüloz Dönüşümü (%)
1:0,25	65
1:0,5	60
1:1	96
1:2	99

**Çizelge 5.10 :** Selüloz-katalizör etkisi verim değerleri (%).

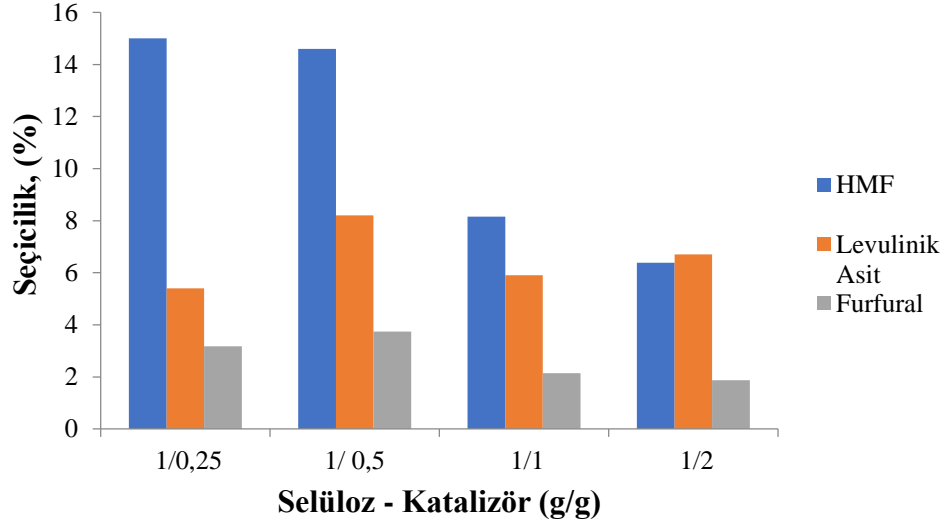
Selüloz - Katalizör (g/g)	5-HMF	Levulinik Asit	Furfural
1:0,25	8,90	3,20	1,88
1: 0,5	7,32	3,81	1,90
1:1	7,07	5,11	1,85
1:2	5,74	6,03	1,68

**Çizelge 5.11 :** Selüloz-katalizör etkisi seçicilik değerleri (%).

Selüloz-Katalizör (g/g)	5-HMF	Levulinik Asit	Furfural
1:0,25	15,01	5,4	3,18
1:0,5	14,6	8,21	3,74
1:1	8,16	5,9	2,14
1:2	6,39	6,71	1,87



**Şekil 5.26 :** Selüloz-katalizör oranı etkisi verim değerleri (%).



**Şekil 5.27** : Selüloz-katalizör oranı etkisi seçicilik değerleri (%).

#### 5.2.1.4 Reaksiyon süresi etkisinin sonuçları

Reaksiyon süresinin selülozdan 5-HMF oluşumuna olan etkisinin incelenmesi için deneyler gerçekleştirildi. Yapılan deneylerde koşullar; Çizelge 5.12' de belirtilen sürelerde, 1 M fosforik asitle fosfatlanmış katalizör, 1:0,25 selüloz-katalizör oranı, sıcaklık 220 °C ve reaksiyon ortamı 50 mL saf su şeklindedir. Farklı reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilen deneyler sonucunda; Çizelge 5.12' de görüldüğü gibi en yüksek selüloz dönüşümü 9 saatlik reaksiyon süresi sonucunda elde edilmiştir. Ancak Çizelge 5.13 ve Çizelge 5.14' de en yüksek 5-HMF verim ve seçicilik değerinin 6 saatlik reaksiyon süresinde elde edildiği görülmektedir. Bu nedenle reaksiyon süresi 6 saat olarak belirlenmiştir.

**Çizelge 5.12** : Reaksiyon süresi etkisi selüloz dönüşümü değerleri (%).

Reaksiyon süresi (saat)	Selüloz Dönüşümü (%)
3	42
6	65
9	99

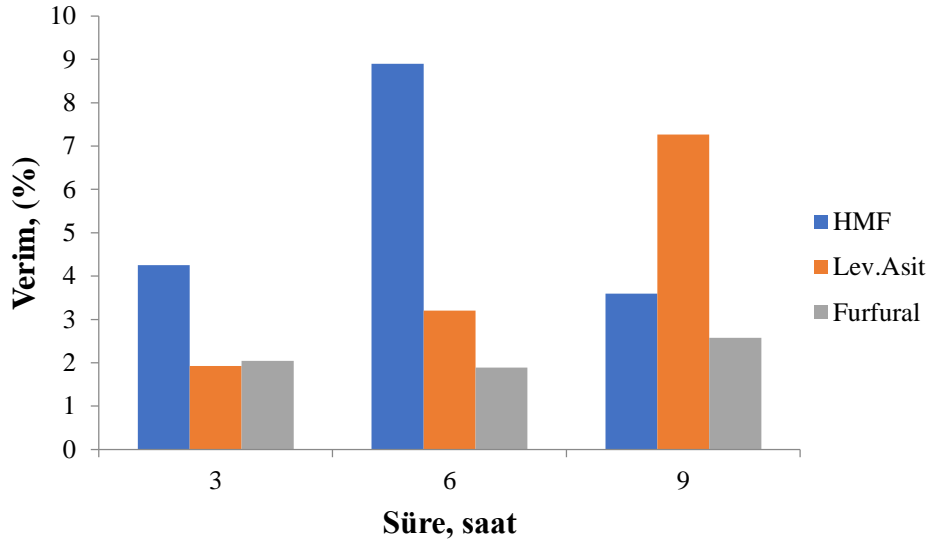
**Çizelge 5.13** : Reaksiyon süresi etkisi verim değerleri (%).

Reaksiyon Süresi, saat	5-HMF	Levulinik Asit	Furfural
3	4,25	1,93	2,04
6	8,90	3,20	1,88
9	3,59	7,27	2,57

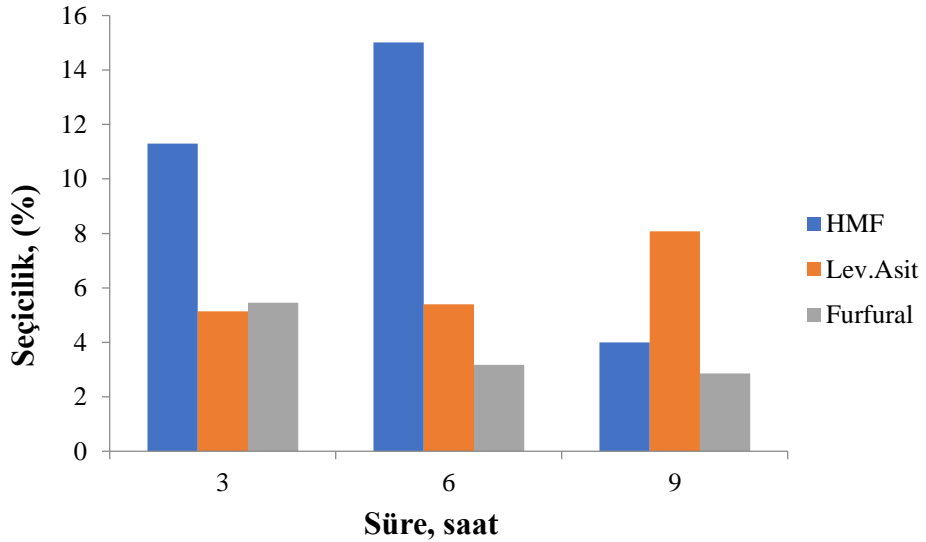


**Çizelge 5.14 : Reaksiyon süresi etkisi seçicilik değerleri (%).**

Reaksiyon Süresi, saat	5-HMF	Levulinik Asit	Furfural
3	11,3	5,14	5,46
6	15,01	5,40	3,18
9	4	8,08	2,86



**Şekil 5.28 : Reaksiyon süresi etkisi verim değerleri (%).**



**Şekil 5.29 : Reaksiyon süresi etkisi seçicilik değerleri (%).**

### 5.2.1.5 Fosfatlama sıcaklığı etkisi sonuçları

Deney koşullarının belirlenmesinin ardından katalizörlerin verimliliğini artırmak amacıyla yapılan fosfatlama işleminde kullanılan sıcaklığın belirlenmesi için

deneyler gerçekleştirildi. Orjinal katalizör bölüm 4.2.1.2’ de detaylı olarak anlatıldığı gibi 1 M fosforik asit çözeltisi ile çizelge 5.15’ da belirtilen 3 farklı sıcaklık değerinde 4 saat muamele edilerek üç farklı fosfatlı katalizör elde edildi. Fosfatlama sıcaklığının selülozdan 5-HMF oluşumuna olan etkisinin incelenmesi için deneyler gerçekleştirildi. Yapılan deneylerde koşullar; çizelge 5.15’ da belirtilen farklı sıcaklıklarda fosfatlanan 1 M fosforik asitle fosfatlanmış katalizörler, 1:0,25 selüloz-katalizör oranı, sıcaklık 220 °C, reaksiyon süresi 6 saat ve reaksiyon ortamı 50 mL saf su şeklindedir. Çizelge 5.15’ da artan fosfatlama sıcaklığı ile selüloz dönüşümünün arttığı görülmektedir. Çizelge 5.16’ de en yüksek 5-HMF veriminin 70 °C’ de fosfatlanan katalizör ile elde edildiği görülmektedir. Çizelge 5.17’ de ise belirtilen sıcaklıklarda fosfatlanan katalizörlerle elde edilen 5-HMF seçicilik değerlerinin birbirine oldukça yakın olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle, farklı sıcaklıklarda fosfatlanan katalizörlerle gerçekleştirilen deneyler sonucunda fosfatlama sıcaklığı elde edilen verim değerleri göz önüne alınarak 70 °C olarak belirlenmiştir.

**Çizelge 5.15 :** Fosfatlama sıcaklığı etkisi selüloz dönüşümü değerleri (%).

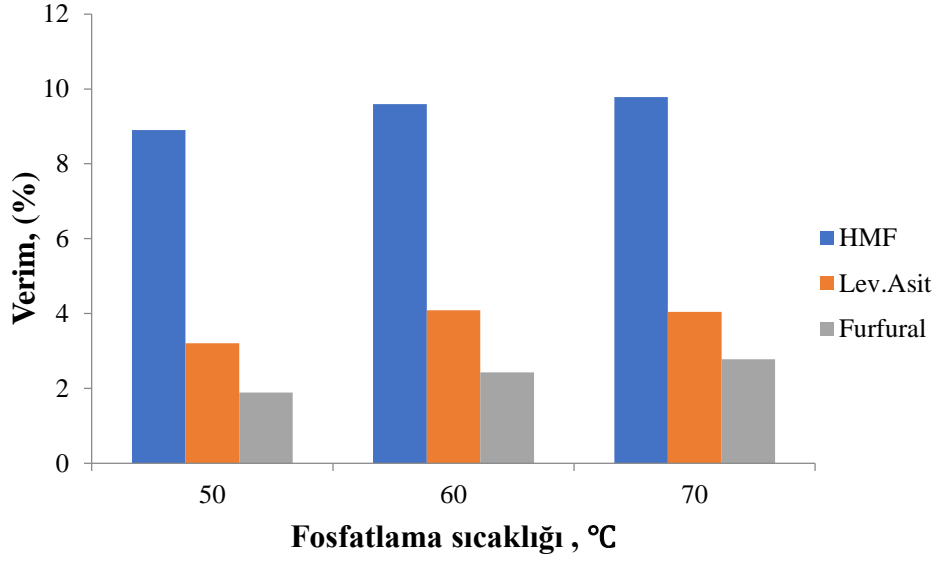
Sıcaklık, (°C)	Selüloz Dönüşümü (%)
50	65
60	72
70	74

**Çizelge 5.16 :** Fosfatlama sıcaklığı etkisi verim değerleri (%).

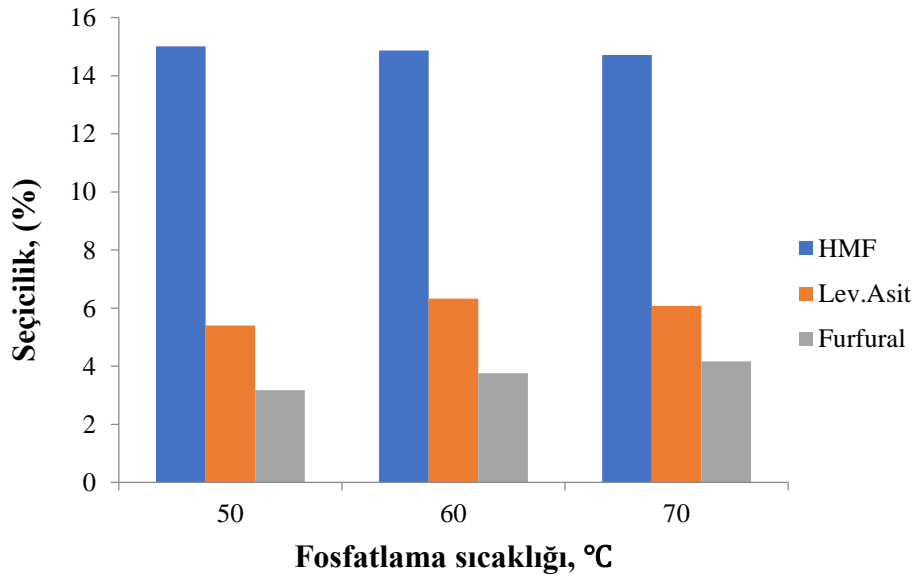
Sıcaklık, (°C)	5-HMF	Levulinik Asit	Furfural
50	8,90	3,20	1,88
60	9,59	4,08	2,42
70	9,78	4,04	2,77

**Çizelge 5.17 :** Fosfatlama sıcaklığı etkisi seçicilik değerleri (%).

Sıcaklık, (°C)	5-HMF	Levulinik Asit	Furfural
50	15,01	5,4	3,18
60	14,87	6,33	3,76
70	14,71	6,08	4,17



Şekil 5.30 : Fosfatlama sıcaklığı etkisi verim değerleri (%).



Şekil 5.31 : Fosfatlama süresi etkisi seçicilik değerleri (%).

#### 5.2.1.6 Fosfatlama süresi etkisinin sonuçları

Fosfatlama işleminde kullanılacak sürenin belirlenmesi için deneyler gerçekleştirildi. Orjinal katalizör bölüm 4.2.1.2' de detaylı olarak anlatıldığı gibi 70 °C' de, çizelge 5.18' de belirtilen sürelerde, 1 M fosforik asit çözeltisi ile muamele edilmesi ile elde edilen üç farklı fosfatlı katalizör selülozdan 5-HMF oluşumuna olan etkisinin incelenmesi için kullanıldı. Yapılan deneylerde koşullar; çizelge 5.18' de belirtilen farklı sürelerde fosfatlanan 1 M katalizörler, 1:0,25 selüloz-katalizör oranı, sıcaklık 220 °C, reaksiyon süresi 6 saat ve reaksiyon ortamı 50 mL saf su şeklindedir. Çizelge

5.18' de selüloz dönüşümünün, 4 saatte fosfatlanan katalizörde diğerlerine kıyasla daha düşük olduğu görülmektedir. Ancak, çizelge 5.19 ve çizelge 5.20' de en yüksek 5-HMF verim ve seçiciliğinin 4 saatte fosfatlanan katalizörle elde edildiği belirtilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda, bu durum göz ününde bulundurularak fosfatlama süresi 4 saat olarak belirlenmiştir.

**Çizelge 5.18 :** Fosfatlama süresi selüloz dönüşümü değerleri (%).

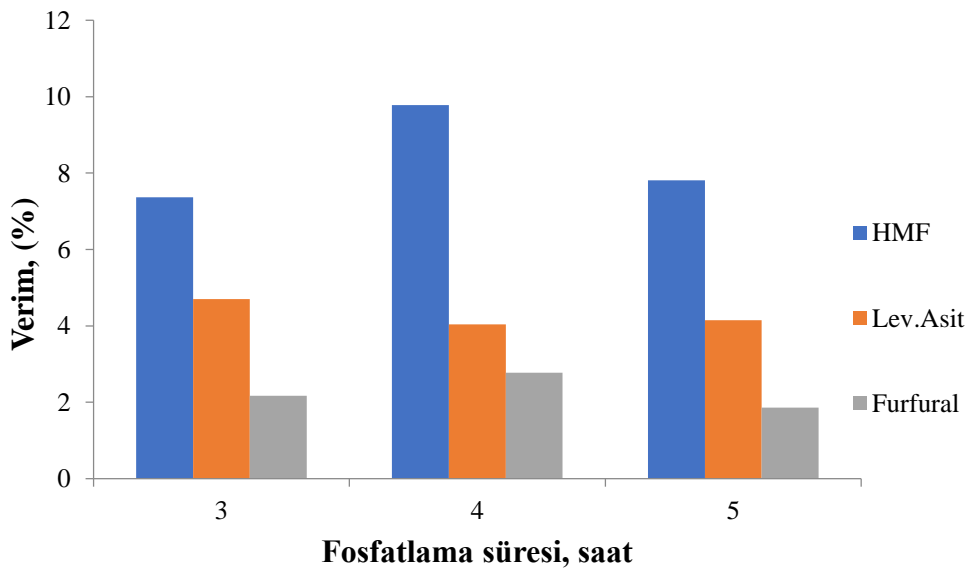
Süre, saat	Selüloz Dönüşümü (%)
3	83
4	74
5	85

**Çizelge 5.19 :** Fosfatlama süresi etkisi verim değerleri (%).

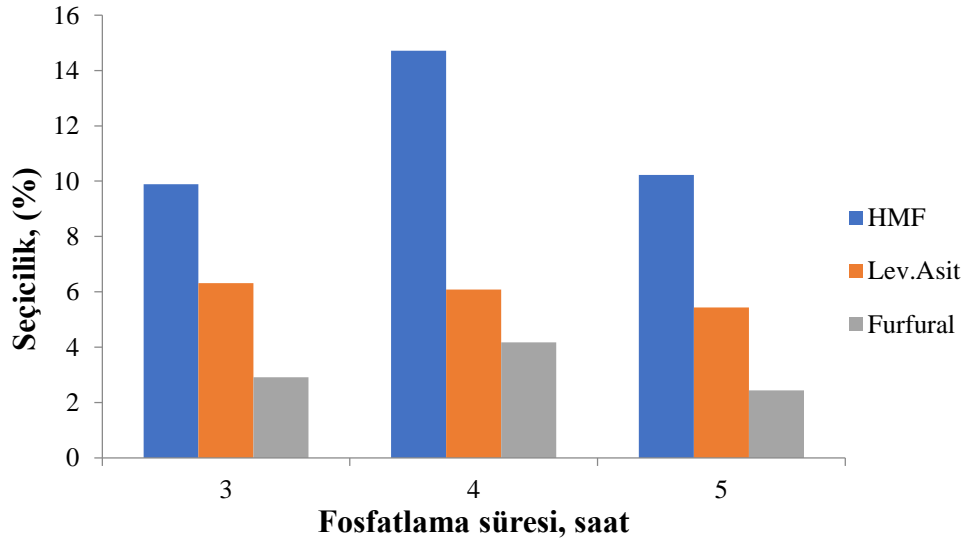
Süre, saat	5-HMF	Levulinik Asit	Furfural
3	7,37	4,70	2,17
4	9,78	4,04	2,77
5	7,81	4,15	1,86

**Çizelge 5.20 :** Fosfatlama süresi etkisi seçicilik değerleri (%).

Süre, saat	5-HMF	Levulinik Asit	Furfural
3	9,89	6,31	2,91
4	14,71	6,08	4,17
5	10,22	5,43	2,44



**Şekil 5.32 :** Fosfatlama süresi etkisi verim değerleri (%).



**Şekil 5.33** : Fosfatlama süresi etkisi seçicilik değerleri (%).

Yapılan deneyler sonucunda belirlenen reaksiyon ve fosfatlama koşulları çizelge 5.21’ de özetlenmiştir.

**Çizelge 5.21** :Yapılan deneyler sonucunda belirlenen reaksiyon ve fosfatlama koşulları.

<b>Sıcaklık</b>	220 °C
<b>Derişim</b>	1 M
<b>Selüloz - Katalizör Oranı</b>	1:0,25
<b>Reaksiyon Süresi</b>	6 saat
<b>Reaksiyon Ortamı</b>	50 mL saf su
<b>Fosfatlama Sıcaklığı</b>	70 °C
<b>Fosfatlama Süresi</b>	4 saat

### 5.2.2 TEA ilaveli katalizörlerin dönüşüm sonuçları

Bölüm 4.1.1.2’ de detaylı olarak bahsedilen şekilde hazırlanan TEA ilaveli TEA-1, TEA-2, TEA-3 katalizörleri ve bu katalizörlerin fosfatlanması ile elde edilen TEA-1P, TEA-2P ve TEA-3P katalizörleri ile çizelge 5.21’ de belirtilen koşullarla deneyler gerçekleştirilmiştir. Çizelge 5.22’ de fosfatlı ve fosfatsız TEA ilaveli katalizör gruplarında TEA miktarı arttıkça selüloz dönüşümünün azalma eğilimi gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca aynı miktarda TEA içeren fosfatlı ve fosfatsız katalizörler karşılaştırıldığında (TEA-1/TEA-1P, TEA-2/TEA-2P ve TEA-3/TEA-

3P) fosfatlı katalizörlerle daha yüksek selüloz dönüşümü elde edildiği görülmüştür. Çizelge 5.23' de elde edilen verim değerleri incelendiğinde fosfatsız TEA ilaveli katalizörlerde TEA miktarı arttıkça 5-HMF veriminin arttığı görülmektedir. Ayrıca TEA ilaveli katalizörlerden, selülozdan 5-HMF veriminde fosfatlı olanların fosfatsızlara göre daha başarılı olduğu tespit edilmiştir. Buna ek olarak; bu sistemde TEA ilaveli katalizörlerle selülozdan elde edilen en yüksek 5-HMF verimi %9,29' luk değer ile TEA-2P katalizöründen elde edilmiştir. Çizelge 5.24' de elde edilen seçicilik değerleri incelendiğinde TEA ilaveli katalizörlerden, selülozdan 5-HMF seçiciliğinde fosfatlı olanların fosfatsızlara göre daha başarılı olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca fosfatsız katalizörlerin aksine fosfatlı katalizörlerle selülozdan 5-HMF' ye ek olarak levulinik asit elde edildiği belirlenmiştir. Buna ek olarak; bu sistemde TEA ilaveli katalizörlerle selülozdan elde edilen en yüksek 5-HMF seçicilikleri sırasıyla %17,13 ve %17,85' lik değerler ile TEA-2P ve TEA-3P katalizörlerinden elde edilmiştir.

**Çizelge 5.22 :** TEA ilaveli katalizörler ile elde edilen selüloz dönüşüm değerleri (%).

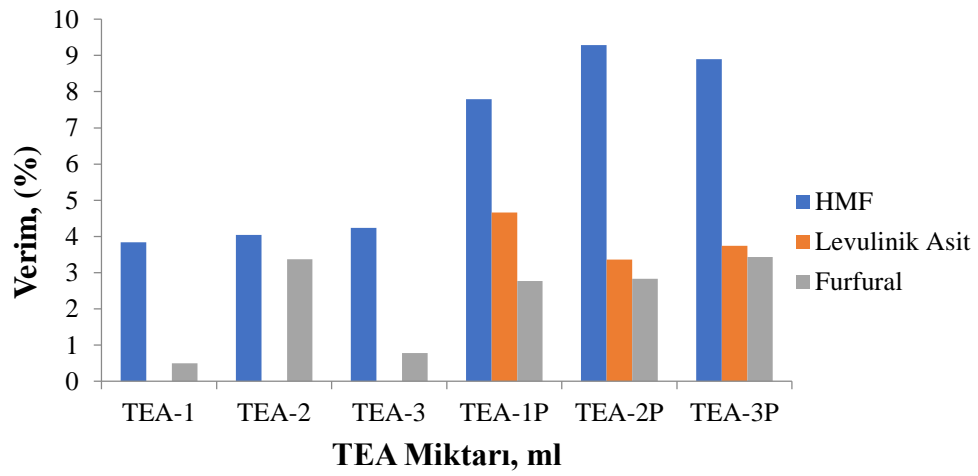
TEA Miktarı, mL	Selüloz Dönüşümü (%)
TEA-1	52
TEA-2	39
TEA-3	42
TEA-1P	74
TEA-2P	60
TEA-3P	55

**Çizelge 5.23 :** TEA ilaveli katalizörler ile elde edilen verim değerleri (%).

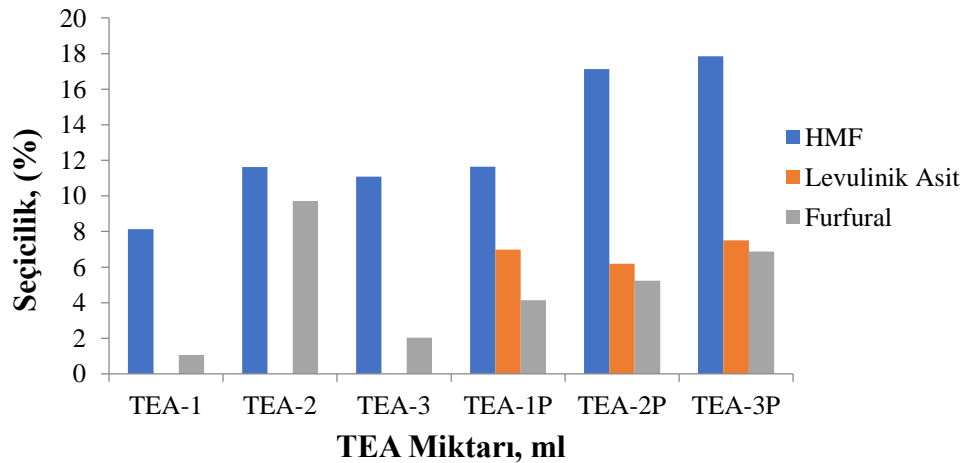
TEA Miktarı, mL	5-HMF	Levulinik Asit	Furfural
TEA-1	3,84	0	0,5
TEA-2	4,04	0	3,37
TEA-3	4,24	0	0,78
TEA-1P	7,79	4,66	2,77
TEA-2P	9,29	3,36	2,83
TEA-3P	8,9	3,74	3,43

**Çizelge 5.24 :** TEA ilaveli katalizörler ile elde edilen seçicilik değerleri (%).

TEA miktarı, mL	5-HMF	Levulinik Asit	Furfural
TEA-1	8,13	0	1,06
TEA-2	11,63	0	9,71
TEA-3	11,09	0	2,04
TEA-1P	11,65	6,98	4,14
TEA-2P	17,13	6,2	5,23
TEA-3P	17,85	7,5	6,87



**Şekil 5.34 :** TEA ilaveli katalizörler ile elde edilen verim değerleri (%).



**Şekil 5.35 :** TEA ilaveli katalizörler ile elde edilen seçicilik değerleri (%).

### 5.2.3 F127 ilaveli katalizörlerin dönüşüm sonuçları

Bölüm 4.1.1.3' de detaylı olarak bahsedilen de hazırlanan F127 ilaveli F127-1, F127-2, F127-3 katalizörleri ve bu katalizörlerin fosfatlanması ile elde edilen F127-1P,

F127-2P ve F127-3P katalizörleri ile çizelge 5.21’ de belirtilen koşullarla deneyler gerçekleştirilmiştir. Çizelge 5.25’ de F127 ilaveli katalizör gruplarından fosfatsız olanlarda F127 miktarı arttıkça selüloz dönüşümünün arttığı, fosfatlı olanlarda ise F127 miktarı arttıkça selüloz dönüşümünün azaldığı tespit edilmiştir. Ayrıca aynı miktarda F127 içeren fosfatlı ve fosfatsız katalizörler karşılaştırıldığında (F127-1/F127-1P, F127-2/F127-2P VE F127-3/F127-3P) fosfatlı katalizörlerle daha yüksek selüloz dönüşümü elde edildiği görülmüştür. Çizelge 5.26 ve çizelge 5.27’ de verilen verim ve seçicilik değerleri incelendiğinde F127 ilaveli katalizörlerden, selülozdan 5-HMF veriminde fosfatlı olanların fosfatsızlara göre daha başarılı olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, fosfatsız katalizörlerin aksine fosfatlı katalizörlerle selülozdan 5-HMF’ ye ek olarak levulinik asit elde edildiği belirlenmiştir. Buna ek olarak; bu sistemde F127 ilaveli katalizörlerle selülozdan elde edilen en yüksek 5-HMF verimi ve seçiciliğinin sırasıyla %9,35 ve %21,73’ lük değerler ile F127-3P katalizöründen elde edildiği görülmüştür.

**Çizelge 5.25 :** F127 ilaveli katalizörler ile elde edilen selüloz dönüşüm değerleri (%).

<b>F127 Miktarı, mL</b>	<b>Selüloz Dönüşümü (%)</b>
<b>F127-1</b>	38
<b>F127-2</b>	39
<b>F127-3</b>	41
<b>F127-1P</b>	70
<b>F127-2P</b>	65
<b>F127-3P</b>	48

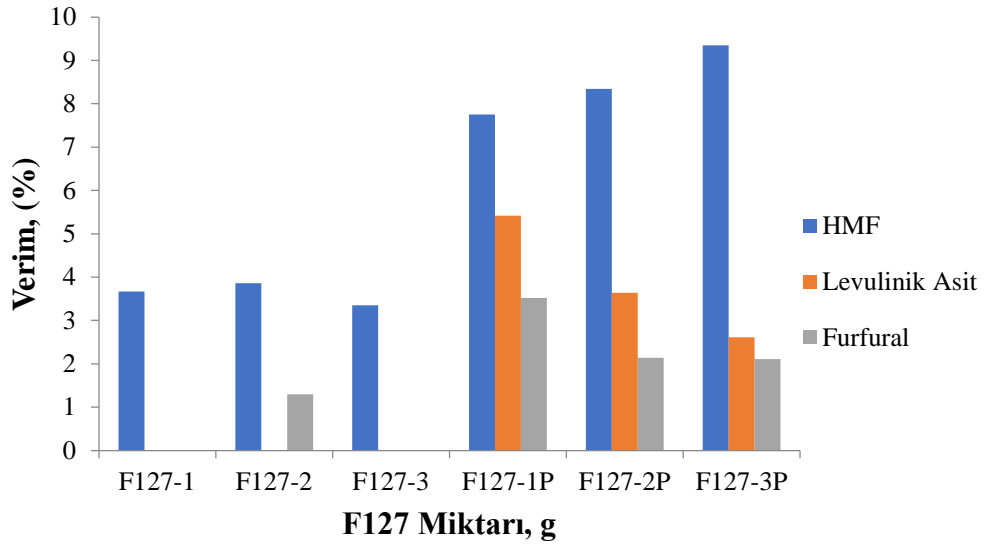
**Çizelge 5.26 :** F127 ilaveli katalizörler ile elde edilen verim değerleri (%).

<b>F127 Miktarı, g</b>	<b>5-HMF</b>	<b>Levulinik Asit</b>	<b>Furfural</b>
<b>F127-1</b>	3,67	0	0
<b>F127-2</b>	3,86	0	1,3
<b>F127-3</b>	3,35	0	0
<b>F127-1P</b>	7,75	5,42	3,52
<b>F127-2P</b>	8,34	3,64	2,14
<b>F127-3P</b>	9,35	2,61	2,11

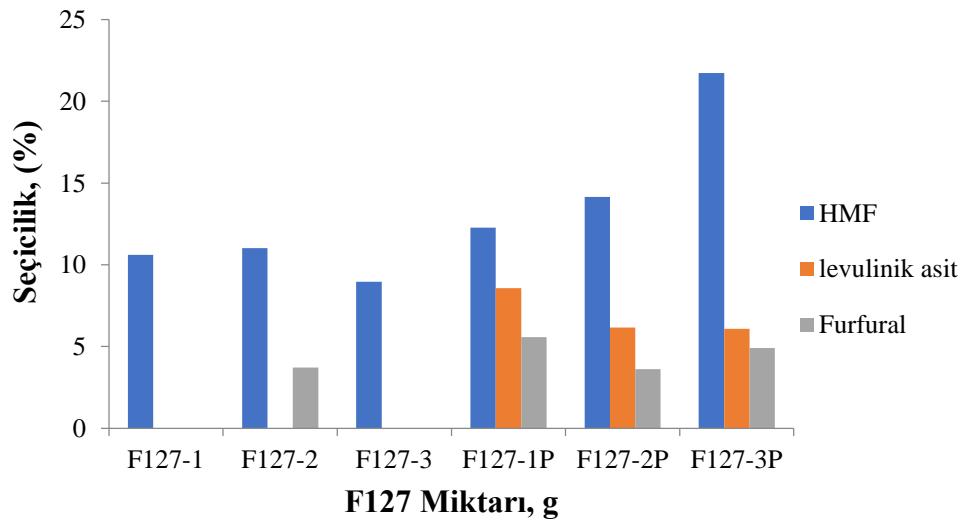


**Çizelge 5.27 :** F127 ilaveli katalizörler ile elde edilen seçicilik değerleri (%).

F127 Miktarı, g	5-HMF	Levulinik Asit	Furfural
<b>F127-1</b>	10,6	0	-
<b>F127-2</b>	11,02	0	3,72
<b>F127-3</b>	8,96	0	-
<b>F127-1P</b>	12,26	8,57	5,58
<b>F127-2P</b>	14,14	6,17	3,62
<b>F127-3P</b>	21,73	6,08	4,9



**Şekil 5.36 :** F127 ilaveli katalizörler ile elde edilen verim değerleri (%).



**Şekil 5.37 :** F127 ilaveli katalizörler ile elde edilen seçicilik değerleri (%).

#### 5.2.4 Elde edilen sonuçların literatür ile karşılaştırılması

Tez çalışması kapsamında elde edilen sonuçlar literatürde selülozdan 5-HMF eldesinde reaksiyon ortamı olarak su kullanılan benzer çalışmalarla karşılaştırıldı. Zirkonyum fosfat katalizörle gerçekleştirilen bir çalışmada; (reaksiyon koşulları: 150 °C/24 saat/2,5 g selüloz/2,5 g katalizör/50 mL saf su) 48 saat fiziksel ön işleme tabi tutulan selülozdan %2,4 5-HMF verimi elde edilmiştir [90]. Selülozdan 5-HMF eldesini inceleyen diğer bir çalışmada ise; 900 °C de kalsine edilen fosfatlanmış Sr katalizör ile (reaksiyon koşulları: 230 °C/0,1 g selüloz/0,01 g katalizör/1 cm<sup>3</sup> saf su/2,5 MPa/5 dakika) toplamda %34,8 glikoz ve 5-HMF verimi elde edilmiştir [87]. Selülozdan kalsiyum fosfat katalizörü ile 200 °C de gerçekleştirilen dönüşüm çalışmasıyla (reaksiyon koşulları: 2 saat/0,2 g selüloz/1,8 g katalizör/30 mL su, 0,4 MPa ve 300 rpm karıştırma hızında) %12,8 5-HMF verimi elde edilmiştir. Aynı koşullarda 48 saat fiziksel ön işleme tabi tutulan selüloz kullanıldığında ise elde edilen verimin %35,1' e yükseldiği belirtilmiştir [91]. 0,1 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ile gerçekleştirilen bir selüloz dönüşüm çalışmasında (reaksiyon koşulları: 0,1 g selüloz/1 cm<sup>3</sup> saf su/2,5 MPa), en yüksek 5-HMF verimi (%7,5) 230 °C de elde edilmiştir[105]. Metal oksit karışımlarından oluşan çeşitli katalizörlerle selülozdan 5-HMF eldesini inceleyen bir çalışmada (reaksiyon koşulları: 1 g selüloz/0,2 g katalizör/100 mL saf su/6 saat) maksimum 5-HMF verimi (%10,05) 200 °C de ZnO-ZrO<sub>2</sub> katalizörü ile elde edilmiştir[106]. Çeşitli katı süperasit katalizörlerin kullanıldığı bir çalışmada (reaksiyon koşulları: 4 g selüloz/0,2 g katalizör/50 mL saf su) selülozdan 190 °C de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/SnO<sub>2</sub> katalizörü ile %11' lik 5-HMF verimi elde edilmiştir[107]. Bu sonuçlarla birlikte değerlendirildiğinde; yapılan tez çalışması ile ön işlemsiz olarak kullanılan selülozdan, rxn ortamı olarak saf su kullanılarak, 220 °C de ve 1:0,25 selüloz-katalizör oranında ulaşılan sonuçların karşılaştırılabilir olduğu düşünülmektedir.

## 6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında; yenilenebilir kaynaklar içerisinde en bol bulunan lignoselülozik biyokütlenin ana bileşeni olan selülozdan, değerli platform kimyasalları arasında gösterilen 5-HMF üretimi için silika-alumina esaslı katalizör sentezi ve bu katalizörler ile optimum reaksiyon koşulları üzerinde çalışıldı. Selülozdan tek adımda 5-HMF eldesi için gerçekleştirilen reaksiyonlar teflon reaksiyon kabı içeren otoklavda gerçekleştirildi. Yeşil kimya prensibiyle hareket ederek oluşturulan reaksiyon sisteminde çözücü olarak saf su kullanıldı.

Sentezlenen orjinal, TEA ilaveli ve F127 ilaveli Si-Al esaslı katalizörlerin fiziksel ve yapısal özellikleri XRD, FT-IR ve N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon gibi karakterizasyon teknikleriyle belirlendi. Elde edilen katalizörlerin IUPAC sınıflandırılmasına göre (tip IV, H3 histeris) mezogözenekli ve amorf yapıda olduğu tespit edilmiştir. Katalizörlerin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutları belirlendi. Katalizörlerin yapısında bulunan Si-Al-O bağları FT-IR analizi ile tespit edildi. Fosfatlı katalizörlerde ise pik şiddetlerinin fosfatsız katalizörlere göre fazla olmasının, yapıdaki fosfat bağlarına ait piklerin Si-Al-O bağları ile aynı yerde olmasından kaynaklandığı belirlendi.

Optimum reaksiyon ve fosfatlama koşullarının belirlenmesinde orijinal katalizör kullanıldı. Bu katalizörle gerçekleştirilen selüloz dönüşüm deneylerinde; sıcaklık, fosforik asit derişimi, selüloz-katalizör oranı, reaksiyon süresi, fosfatlama sıcaklığı ve fosfatlama süresi etkisi parametreleri incelendi. Elde edilen optimum reaksiyon ve fosfatlama koşulları tespit edilerek aynı koşullar TEA ve F127 ilaveli katalizörlerle gerçekleştirilen dönüşüm çalışmalarında da kullanıldı.

Orjinal katalizör ile yapılan deneylerde ilk olarak selülozun 5-HMF' ye dönüşüm üzerine sıcaklığın etkisi incelendi. Sıcaklık 220 °C' den düşük sıcaklık değerlerinde selüloz dönüşümü olmasına rağmen 5-HMF eldesi gözlenemedi. Elde edilen sonuçlarda sıcaklık arttıkça selüloz dönüşümünün arttığı ancak hedeflenen ürün olan

5-HMF' nin sadece 220 °C' de %3,13 verim ve %9,64' lük seçicilikte elde edildiği belirlendi. Bunun yanısıra orjinal katalizörle 220 °C' de %13,82 verim ve %42,6 seçicilikte levulinik asit elde edildi.

Orjinal katalizör, yüzey asitliğini arttırmak amacı ile fosforik asit ile muamele edildi. Bu amaçla farklı derişimlerde fosforik asit ile muamele edilerek elde edilen katalizörlerin katalitik aktiviteleri sonrası 1M fosforik asit ile muamele edilen katalizörle optimum selüloz dönüşümü (%60), 5-HMF verim (%7,32) ve seçiciliği (%17,69) elde edildi.

Selüloz-katalizör oranı etkisinin incelenmesi amacı ile farklı selüloz-katalizör oranlarında yapılan deneyler sonucunda; katalizör miktarı artışı ile selüloz dönüşümünün arttığı tespit edildi. (Çizelge 5.9) Ancak hedeflenen ürün olan 5-HMF, optimum verim (%8,9) ve seçiciliğine (%15,01) selüloz-katalizör oranı 1:0,25 ile ulaşıldı. Bu nedenle sonraki tüm deneyler bu oranda gerçekleştirildi.

Reaksiyon süresinin selülozdan 5-HMF oluşumuna olan etkisinin incelenmesi için gerçekleştirilen 3, 6 ve 9 saatlik deneyler sonucunda elde edilen verim ve seçicilik değerleri incelendiğinde optimum süre 6 saat olarak belirlendi.

Orjinal katalizörün fosfatlama işlemi sırasında 5-HMF verimi ve seçiciliği için optimum sıcaklık ve süre koşullarının belirlenmesi amacı ile yapılan deneyler sonucu fosfatlama sıcaklığının 70 °C ve süresinin 4 saat olduğu belirlendi. Bu koşullar altında fosfatlanan katalizörle yapılan deney sonucunda %9,78 verim ve %14,71 seçicilikte 5-HMF elde edildi.

Orjinal katalizörün yüzey özelliklerini iyileştirmek amacı ile sentez sırasında farklı miktarlarda TEA veya F127 kullanılarak elde edilen iki farklı grup katalizörün performansı orjinal katalizörle karşılaştırıldı. TEA ve F127 ilaveli fosfatlama işlemi uygulanmayan katalizörler orjinal katalizörle kıyaslandığında selüloz dönüşümü, verim ve seçicilikte minimal düzeyde artış sağlandığı tespit edildi. Daha önce belirlenen optimum fosfatlama koşullarında fosfatlama işlemi yapılarak elde edilen TEA ve F127 ilaveli katalizörler ile yapılan selüloz dönüşüm deneylerinde ise orjinal katalizöre göre daha yüksek 5-HMF verim ve seçiciliği elde edilmiştir.

Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde bu tez çalışması kapsamında elde edilen en yüksek 5-HMF veriminin %9,78' lik değer ile 1 M fosforik asitle optimum koşullarda muamele edilerek hazırlanan katalizör ile 220 °C sıcaklık, 1:0,25 selüloz-

katalizör oranında, 6 saatlik reaksiyon süresi koşullarında ulaşılmıştır. Bunun yanısıra TEA-2P ve F127-3P katalizörleri ile de sırasıyla %9,29 ve %9,35 verim; %17,13 ve %21,73'lük değerler ile en yüksek seçicilik değerlerinde 5-HMF elde edilmiştir. Bu seçicilik değerlerine 220 °C sıcaklık, 1:0,25 selüloz-katalizör oranında, 6 saatlik reaksiyon süresi koşullarında ulaşılmıştır. Sentezlenen Si-Al esaslı katalizörler, selülozdan başta 5-HMF olmak üzere tüm değerli kimyasalların eldesinde kullanılabilir uygun katalizörlerdir.

Tez çalışması kapsamında elde edilen sonuçlar ve literatürde mevcut olan benzer çalışmalar incelendiğinde sonuçların karşılaştırılabilir olduğu görülmektedir.

Bu tez çalışmasından yola çıkılarak selülozdan 5-HMF eldesinde aşağıda belirtilen öneriler gelecek çalışmalarda kullanılabilir:

- ✓ Mevcut katalizörde kullanılan Si/Al oranları veya kullanılan kimyasallar yerine farklı alternatifler belirlenerek katalizör reçetesi geliştirilebilir.
- ✓ Elde edilen katalizörler farklı sıcaklık ve sürelerde kalsine edilerek katalitik aktiviteye etkisi incelenebilir.
- ✓ Dönüşüm deneylerinde kullanılan selüloza fiziksel ve/veya kimyasal ön işlem uygulanarak bu durumun elde edilecek verim değerlerine katkısı belirlenebilir.
- ✓ Standart koşullarda kullanılan mikrokristal selüloz yerine (findık kabuğu vb.) doğrudan biyokütle kullanılarak 5-HMF verimine olan etkisi incelenebilir.
- ✓ Kullanılan reaksiyon sisteminde farklı bir ısıtma sistemi (mikrodalga vb.) veya reaksiyon esnasında karıştırmalı bir sistem kullanılabilir.
- ✓ Reaksiyon ortamı olarak saf su ile yeşil kimya prensiplerine uygun olarak belirlenen farklı çözücüler/farklı oranlarda karıştırılarak elde edilen tek veya bifazik sistemlerin 5-HMF verim ve seçiciliğine olan etkisi belirlenebilir.

## KAYNAKLAR

- [1] Wang, T.&Nolte M.W.&Shanks B.H.(2014).Catalytic dehydration of C6 carbohydrates for the production of hydroxymethylfurfural (5-HMF) as a versatile platform chemical, *Green Chemistry*,16(2),548-572.
- [2] Hu, L.(2017).Recent advances in catalytic transformation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural into the innovative fuels and chemicals,*Renewable and Sustainable Energy Reviews*,74, 230-257.
- [3] Xue, Z.(2016).Advances in the conversion of glucose and cellulose to 5-hydroxymethylfurfural over heterogeneous catalysts,*RSC Advances*,6(101), 98874-98892.
- [4] Zhang, Y.&Zhang J.&Su D.(2015).5-Hydroxymethylfurfural: A key intermediate for efficient biomass conversion,*Journal of Energy Chemistry*,24(5), 548-551.
- [5] Tang, X.(2017).Chemoselective hydrogenation of biomass derived 5-hydroxymethylfurfural to diols: Key intermediates for sustainable chemicals, materials and fuels,*Renewable and Sustainable Energy Reviews*,77, 287-296.
- [6] De Vries, J.G.(2017).Green Syntheses of Heterocycles of Industrial Importance 5-Hydroxymethylfurfural as a Platform Chemicalin *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Elsevier, 247-293.
- [7] Zhou, P.&Zhang Z.(2016).One-pot catalytic conversion of carbohydrates into furfural and 5-hydroxymethylfurfural,*Catalysis Science & Technology*,6(11), 3694-3712.
- [8] Werpy, T.&Petersen G.(2004).Top value added chemicals from biomass: volume I--results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas. Golden, CO (US) :National Renewable Energy Lab.
- [9] Wettstein, S.G.(2012).A roadmap for conversion of lignocellulosic biomass to chemicals and fuels,*Current Opinion in Chemical Engineering*,1(3), 218-224.
- [10] Rout, P.K.(2016).Synthesis of hydroxymethylfurfural from cellulose using green processes: A promising biochemical and biofuel feedstock, *Chemical Engineering Science*,142, 318-346.
- [11] Delbecq, F.&Len C.(2018).Recent advances in the microwave-assisted production of hydroxymethylfurfural by hydrolysis of cellulose derivatives—a review,*Molecules*,23(8), 1973.
- [12] Rosatella, A.A.(2011).5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications,*Green Chemistry*,13(4), 754-793.

- [13] **Zhou, X.H.**(2019).The excellent catalyst support of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fibers with needle-like mullite structure and 5-HMF oxidation into FDCA over CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fibers, *Ceramics International*,45(2), 2330-2337.
- [14] **Vicente, A.**(2017).Oxidation of 5-chloromethylfurfural (CMF) to 2, 5-diformylfuran (DFF),*Molecules*,22(2), 329.
- [15] **Zhang, X.-Y.& Zong M.-H.& Li N.**(2017).Whole-cell biocatalytic selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 5-hydroxymethyl-2-furancarboxylic acid, *Green Chemistry*, 19(19), 4544-4551.
- [16] **Wang, H.**(2019).Recent advances in catalytic conversion of biomass to 5-hydroxymethylfurfural and 2, 5-dimethylfuran,*Renewable and Sustainable Energy Reviews*,103, 227-247.
- [17] **Wang, X.**(2019).Catalytic hydrogenolysis of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural to biofuel 2, 5-dimethylfuran, *Applied Catalysis A: General*,596, 85-95.
- [18] **Teong, S.P.&Yi G.&Zhang Y.**(2014).Hydroxymethylfurfural production from bioresources: past, present and future,*Green Chemistry*,16(4), 2015-2026.
- [19] **Ståhlberg, T.**(2011).Synthesis of 5- (Hydroxymethyl) furfural in ionic liquids: paving the way to renewable chemicals,*ChemSusChem*,4(4), 451-458.
- [20] **Saha, B.&Abu-Omar M.M.**(2014).Advances in 5-hydroxymethylfurfural production from biomass in biphasic solvents,*Green Chemistry*,16(1), 24-38.
- [21] **Deng, W.&Zhang Q.&Wang Y.**(2015).Catalytic transformations of cellulose and its derived carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural, levulinic acid, and lactic acid, *Science China Chemistry*,58(1), 29-46.
- [22] **Zhao, H.**(2007).Metal chlorides in ionic liquid solvents convert sugars to 5-hydroxymethylfurfural,*Science*,316(5831), 1597-1600.
- [23] **Pedersen, A.T.**(2015).Synthesis of 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) by acid catalyzed dehydration of glucose–fructose mixtures,*Chemical Engineering Journal*,273, 455-464.
- [24] **Hu, L.**(2012).Catalytic conversion of biomass-derived carbohydrates into fuels and chemicals via furanic aldehydes,*Rsc Advances*,2(30), 11184-11206.
- [25] **Kang, S.&Fu J.&Zhang G.**(2018).From lignocellulosic biomass to levulinic acid: A review on acid-catalyzed hydrolysis,*Renewable and Sustainable Energy Reviews*,94, 340-362.
- [26] **Grande, P.M.&Bergs C.&Domínguez de María P.**(2012).Chemo- Enzymatic Conversion of Glucose into 5- Hydroxymethylfurfural in Seawater,*ChemSusChem*,5(7), 1203-1206.
- [27] **Rinaldi, R.&Schüth F.**(2009).Acid hydrolysis of cellulose as the entry point into biorefinery schemes,*ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials*,2(12), 1096-1107.
- [28] **Chi, Z.-M.**(2011).Biotechnological potential of inulin for bioprocesses,*Bioresource Technology*,102(6), 4295-4303.
- [29] **Bock, K.**(1983).Isomerization of D-Glucose with Glucose-isomerase, *Acta Chemica Scandinavica B*,37, 101-108.

- [30] Siqueira, B.&Silva M.&Moraes C.(2013).Synthesis of 5-HMF from glucose in aqueous medium using niobium and titanium oxides, *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*,7(2), 71-80.
- [31] Moreau, C.(2000).Isomerization of glucose into fructose in the presence of cation-exchanged zeolites and hydrotalcites,*Applied Catalysis A: General*,193(1-2), 257-264.
- [32] Yue, C.(2016).Dehydration of glucose to 5- hydroxymethylfurfural using Nb- doped tungstite, *ChemSusChem*,9(17), 2421-2429.
- [33] Bohn, C.M.(2014).Transformation of biomass carbohydrates by transition metal catalyts. (Doctor of Philosophy).Purdue University, Indiana.
- [34] Ranoux, A.(2013).5-Hydroxymethylfurfural synthesis from hexoses is autocatalytic,*ACS Catalysis*,3(4), 760-763.
- [35] Qi, J.&Xiuyang L.(2008).Kinetics of non-catalyzed decomposition of glucose in high-temperature liquid water, *Chinese Journal of Chemical Engineering*,16(6), 890-894.
- [36] Chheda, J.N.&Román-Leshkov Y.&Dumesic J.A.(2007).Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono-and poly-saccharides,*Green Chemistry*,9(4), 342-350.
- [37] Mukherjee, A.&Dumont M.-J.&Raghavan V.(2015).Sustainable production of hydroxymethylfurfural and levulinic acid: Challenges and opportunities,*Biomass and Bioenergy*,72, 143-183.
- [38] Dashtban, M.&Gilbert A.&Fatehi P.(2014).Recent advancements in the production of hydroxymethylfurfural,*Rsc Advances*,4(4), 2037-2050.
- [39] Perez, G.P.&Mukherjee A.&Dumont M.-J.(2018).Insights into 5-HMF catalysis, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*,70, 1-34.
- [40] Yin, S.&Pan Y.&Tan Z.(2011).Hydrothermal conversion of cellulose to 5-hydroxymethyl furfural, *International Journal of Green Energy*,8(2), 234-247.
- [41] Mok, W.S.&Antal Jr M.J.&Varhegyi G.(1992).Productive and parasitic pathways in dilute acid-catalyzed hydrolysis of cellulose,*Industrial & engineering chemistry research*,31(1), 94-100.
- [42] Ståhlberg, T.(2011).Metal- free dehydration of glucose to 5- (hydroxymethyl) furfural in ionic liquids with boric acid as a promoter,*Chemistry–A European Journal*,17(5), 1456-1464.
- [43] Rinaldi, R.&Schüth F.(2009).Design of solid catalysts for the conversion of biomass, *Energy & Environmental Science*,2(6), 610-626.
- [44] Tong, X.&Ma Y.&Li Y.(2010).Biomass into chemicals: conversion of sugars to furan derivatives by catalytic processes, *Applied Catalysis A: General*,385(1-2), 1-13.
- [45] Li, Z.(2015).Methyl 4-methoxypentanoate: a novel and potential downstream chemical of biomass derived gamma-valerolactone,*RSC Advances*,5(11), 8297-8300.
- [46] Barrer, R.M.(1981).Zeolites and their synthesis,*Zeolites*,1(3), 130-140.
- [47] Corma, A.(1997).From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis,*Chemical reviews*,97(6), 2373-2420.



- [48] Román-Leshkov, Y.&Davis M.E.(2011).Activation of carbonyl-containing molecules with solid Lewis acids in aqueous media. *Acs Catalysis*,1(11), 1566-1580.
- [49] Zhang, Z.&Zhao Z.K.(2009).Solid acid and microwave-assisted hydrolysis of cellulose in ionic liquid,*Carbohydrate Research*,344(15), 2069-2072.
- [50] Cai, H.(2012).Zeolite-promoted hydrolysis of cellulose in ionic liquid, insight into the mutual behavior of zeolite, cellulose and ionic liquid,*Applied Catalysis B: Environmental*,123, 333-338.
- [51] Nandiwale, K.Y.(2014).One-pot synthesis of 5-hydroxymethylfurfural by cellulose hydrolysis over highly active bimodal micro/mesoporous H-ZSM-5 catalyst,*ACS Sustainable Chemistry & Engineering*,2(7), 1928-1932.
- [52] Carniti, P.&Gervasini A.&Marzo M.(2011).Absence of expected side-reactions in the dehydration reaction of fructose to 5-HMF in water over niobic acid catalyst, *Catalysis Communications*,12(12), 1122-1126.
- [53] Yang, F.(2011).Conversion of biomass into 5-hydroxymethylfurfural using solid acid catalyst, *Bioresource technology*,102(3), 3424-3429.
- [54] Zhang, Y.(2014).Acid–chromic chloride functionalized natural clay-particles for enhanced conversion of one-pot cellulose to 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquids, *RSC Advances*,4(23), 11664-11672.
- [55] Chidambaram, M.&Bell A.T.(2010).A two-step approach for the catalytic conversion of glucose to 2, 5-dimethylfuran in ionic liquids,*Green Chemistry*,12(7), 1253-1262.
- [56] Hu, L.(2012).12-Tungstophosphoric acid/boric acid as synergetic catalysts for the conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquid,*Biomass and bioenergy*,47, 289-294.
- [57] Zhang, X.(2016).Highly efficient preparation of HMF from cellulose using temperature-responsive heteropolyacid catalysts in cascade reaction, *Applied Catalysis B: Environmental*,196, 50-56.
- [58] Guo, F.&Fang Z.&Zhou T.-J.(2012).Conversion of fructose and glucose into 5-hydroxymethylfurfural with lignin-derived carbonaceous catalyst under microwave irradiation in dimethyl sulfoxide–ionic liquid mixtures, *Bioresource technology*,112, 313-318.
- [59] Li, X.(2018).Efficient conversion of cellulose into 5-hydroxymethylfurfural over niobia/carbon composites, *Chemical Engineering Journal*,332, 528-536.
- [60] Harmer, M.A.&Sun Q.(2001).Solid acid catalysis using ion-exchange resins,*Applied Catalysis A: General*,221(1-2), 45-62.
- [61] Bourne, J.R.(2003).Mixing and the selectivity of chemical reactions,*Organic Process Research & Development*,7(4), 471-508.
- [62] Jiménez-González, C.&Constable D.J.(2011).Green chemistry and engineering: a practical design approach. United States: John Wiley & Sons.
- [63] Iris, K.&Tsang D.C.(2017).Conversion of biomass to hydroxymethylfurfural: A review of catalytic systems and underlying mechanisms, *Bioresource technology*,238, 716-732.

- [64] Dutta, S.&De S.&Saha B.(2013).Advances in biomass transformation to 5-hydroxymethylfurfural and mechanistic aspects,*Biomass and bioenergy*,55, 355-369.
- [65] Wang, Y.(2015).Conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by chromium (III) Schiff base complexes and acidic ionic liquids immobilized on mesoporous silica,*RSC Advances*,5(75), 60736-60744.
- [66] Amarasekara, A.S.&Williams L.D.&Ebede C.C.(2008).Mechanism of the dehydration of d-fructose to 5-hydroxymethylfurfural in dimethyl sulfoxide at 150 C: an NMR study,*Carbohydrate research*,343(18), 3021-3024.
- [67] Shi, N.(2013).High yield production of 5-hydroxymethylfurfural from cellulose by high concentration of sulfates in biphasic system,*Green chemistry*,15(7), 1967-1974.
- [68] Dutta, S.(2002).Direct conversion of cellulose and lignocellulosic biomass into chemicals and biofuel with metal chloride catalysts,*Journal of catalysis*,288, 8-15.
- [69] Swatloski, R.P.(2002).Dissolution of cellose with ionic liquids,*Journal of the American chemical society*,124(18), 4974-4975.
- [70] Mascall, M.&Nikitin E.B.(2008).Direct, High- yield conversion of cellulose into biofuel,*Angewandte Chemie International Edition*,47(41), 7924-7926.
- [71] Qi, X.(2010).Fast transformation of glucose and di- /polysaccharides into 5- hydroxymethylfurfural by microwave heating in an ionic liquid/catalyst system, *ChemSusChem*,3(9), 1071-1077.
- [72] Wang, J.(2012).Direct conversion of carbohydrates to 5-hydroxymethylfurfural using Sn-Mont catalyst, *Green Chemistry*,14(9), 2506-2512.
- [73] Zhang, Z.(2013).Conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural using polymer bound sulfonic acids as efficient and recyclable catalysts,*RSC Advances*,3(24), 9201-9205.
- [74] Tong, X.&Li Y.(2010).Efficient and selective dehydration of fructose to 5- hydroxymethylfurfural catalyzed by brønsted- acidic ionic liquids,*ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials*,3(3), 350-355.
- [75] Wang, F.(2011).Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural by rare earth metal trifluoromethanesulfonates in organic solvents,*Carbohydrate research*,346(7), 982-985.
- [76] Szmant, H.H.&Chundury D.D.(1981).The preparation of 5- hydroxymethylfurfuraldehyde from high fructose corn syrup and other carbohydrates, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*,31(1), 135-145.
- [77] Lai, L.&Zhang Y.(2011).The production of 5- hydroxymethylfurfural from fructose in isopropyl alcohol: a green and efficient system,*ChemSusChem*,4(12), 1745-1748.
- [78] Gürbüz, E.I.&Wettstein S.G.&Dumesic J.A.(2012).Conversion of hemicellulose to furfural and levulinic acid using biphasic reactors with alkylphenol solvents,*ChemSusChem*,5(2), 383-387.
- [79] Román-Leshkov, Y.&Dumesic J.A.(2009).Solvent effects on fructose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural in biphasic systems saturated with inorganic salts, *Topics in Catalysis*,52(3), 297-303.

- [80] **Mirzaei, H.M.&Karimi B.**(2016).Sulphanilic acid as a recyclable bifunctional organocatalyst in the selective conversion of lignocellulosic biomass to 5-HMF. *Green Chemistry*,18(8), 2282-2286.
- [81] **Seemala, B.&Haritos V.&Tanksale A.**(2016).Levulinic acid as a catalyst for the production of 5- hydroxymethylfurfural and furfural from lignocellulose biomass, *ChemCatChem*,8(3), 640-647.
- [82] **Matsumiya, H.&Hara T.**(2015).Conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural with boric acid in molten mixtures of choline salts and carboxylic acids,*Biomass and Bioenergy*,72, 227-232.
- [83] **Wang, P.**(2011).Catalytic hydrolysis of lignocellulosic biomass into 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquid,*Bioresource technology*,102(5), 4179-4183.
- [84] **Bali, S.**(2012).Chromium (III) catalysts in ionic liquids for the conversion of glucose to 5-(hydroxymethyl) furfural (5-HMF): insight into metal catalyst: ionic liquid mediated conversion of cellulosic biomass to biofuels and chemicals, *Biomass and bioenergy*,42, 224-227.
- [85] **Ståhlberg, T.&Sørensen M.G.&Riisager A.**(2010).Direct conversion of glucose to 5-(hydroxymethyl) furfural in ionic liquids with lanthanide catalysts,*Green Chemistry*,12(2), 321-325.
- [86] **Atanda, L.**(2015).Direct Production of 5- Hydroxymethylfurfural via Catalytic Conversion of Simple and Complex Sugars over Phosphated TiO<sub>2</sub>,*ChemSusChem*,8(17), 2907-2916.
- [87] **Daorattanachai, P.**(2015).Effect of calcination temperature on catalytic performance of alkaline earth phosphates in hydrolysis/dehydration of glucose and cellulose,*Chemical Engineering Journal*,278, 92-98.
- [88] **Atanda, L.**(2016).High yield conversion of cellulosic biomass into 5-hydroxymethylfurfural and a study of the reaction kinetics of cellulose to 5-HMFconversion in a biphasic system,*Catalysis Science & Technology*,6(16), 6257-6266.
- [89] **Dutta, A.**(2014).Synthesis of 5- Hydroxymethylfurfural from Carbohydrates using Large- Pore Mesoporous Tin Phosphate,*ChemSusChem*,7(3), 925-933.
- [90] **Gliozzi, G.**(2014).Zr/P/O catalyst for the direct acid chemo-hydrolysis of non-pretreated microcrystalline cellulose and softwood sawdust,*Applied Catalysis B: Environmental*,145, 24-33.
- [91] **Mimura, N.**(2017).5- Hydroxymethylfurfural Production from Glucose, Fructose, Cellulose, or Cellulose-based Waste Material by Using a Calcium Phosphate Catalyst and Water as a Green Solvent,*ChemistrySelect*,2(3), 1305-1310.
- [92] **Daorattanachai, P.**(2012).Conversion of fructose, glucose, and cellulose to 5-hydroxymethylfurfural by alkaline earth phosphate catalysts in hot compressed water, *Carbohydrate research*,363, 58-61.
- [93] **Xu, S.**(2018).Direct conversion of biomass-derived carbohydrates to 5-hydroxymethylfurfural using an efficient and inexpensive manganese phosphate catalyst,*Fuel Processing Technology*,181, 199-206.

- [94] **Cao, Z.**(2019).Efficient preparation of 5-hydroxymethylfurfural from cellulose in a biphasic system over hafnium phosphates,*Applied Catalysis B: Environmental*,244, 170-177.
- [95] **Tunç, E.**(2017). *Montmorillonit destekli geçiş metalleri yüklenmiş katalizörlerin sentezi, karakterizasyonu ve biyokütle türevi karbonhidratlardan furfural ve hidrosimetilfurfural (5-HMF) üretimi için kullanımı.* (Yüksek lisans tezi).Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [96] **Daldoul, I.**(2016).Effect of temperature Ramp on hydrocarbon desorption profiles from zeolite ZSM- 12, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*,94(5), 931-937.
- [97] **Ghoreishi, K.B.**(2014).Mesoporous phosphated and sulphated silica as solid acid catalysts for glycerol acetylation, *Chemical Papers*,68(9), 1194-1204.
- [98] **Sotomayor, F.J.&K.A. Cychosz&M. Thommes.**(2018).Characterization of micro/mesoporous materials by physisorption: concepts and case studies, *Acc. Mater. Surf. Res.*,3, 34-50.
- [99] **Zhao, J.**(2018).Development of Hierarchical Porous MOF- Based Catalyst of UiO- 66 (Hf) and Its Application for 5- Hydroxymethylfurfural Production from Cellulose, *ChemistrySelect*,3(41), 11476-11485.
- [100] **Hsiao, Y.H.**(2017).Effects of irradiation on albite's chemical durability, *The Journal of Physical Chemistry A*, 121(41), 7835-7845.
- [101] **Shalaby, N.H.&R.A. Elsalamony&A.M. El Naggari.**(2018).Mesoporous waste-extracted SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported Ni and Ni-H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> nano-catalysts for photo-degradation of methyl orange dye under UV irradiation, *New Journal of Chemistry*,42(11), 9177-9186.
- [102] **Roguska, A.**(2011).Characterization of a calcium phosphate-TiO<sub>2</sub> nanotube composite layer for biomedical applications, *Materials Science and Engineering: C*,31(5), 906-914.
- [103] **Musić, S.&N. Filipović-Vinceković&L. Sekovanić.**(2011). Precipitation of amorphous SiO<sub>2</sub> particles and their properties, *Brazilian journal of chemical engineering*, 28(1), 89-94.
- [104] **Khedkar, M.V.**(2019). Surface modified sodium silicate based superhydrophobic silica aerogels prepared via ambient pressure drying process, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 511, 140-146.
- [105] **Daorattanachai, P.**(2012). 5-Hydroxymethylfurfural production from sugars and cellulose in acid-and base-catalyzed conditions under hot compressed water, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(6), 1893-1901.
- [106] **Yang, F.**(2013). Mild Hydrothermal Degradation of Cotton Cellulose by using Mixed- Metal- Oxide ZnO-ZrO<sub>2</sub> Catalyst, *Energy Technology*, 1(10), 581-586.
- [107] **Yang, F.**(2015). Selective conversion of cotton cellulose to glucose and 5-hydroxymethyl furfural with SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/MxO<sub>y</sub> solid superacid catalyst, *Carbohydrate polymers*, 131, 9-14.

## ÖZGEÇMİŞ

**Ad-Soyad** : Özlem TOPÇU  
**Doğum Tarihi ve Yeri** : 26.06.1991, BURSA  
**E-posta** : ozlemtopcu005@gmail.com

### ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2015, Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü