

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI ATIK BİYOKÜTLE KAYNAKLARINDAN 5-HİDROKSİMETİLFURFURAL
VE LEVULİNİK ASİT ELDESİ İÇİN KATI ASİT KATALİZÖRLERİN
GELİŞTİRİLMESİ VE AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Dilek Öztürk

Kimya Anabilim Dalı

TEMMUZ 2019

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI ATIK BİYOKÜTLE KAYNAKLARINDAN 5-HİDROKSİMETİLFURFURAL
VE LEVULİNİK ASİT ELDESİ İÇİN KATI ASİT KATALİZÖRLERİN
GELİŞTİRİLMESİ VE AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Dilek ÖZTÜRK
(161083302)**

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Burçak KAYA ÖZSEL

TEMMUZ 2019

BTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 161083302 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Dilek ÖZTÜRK, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "BAZI ATIK BİYOKÜTLE KAYNAKLARINDAN 5-HİDROKSİMETİLFURFURAL VE LEVULİNİK ASİT ELDESİ İÇİN KATI ASİT KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ VE AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Dr. Öğr. Üyesi Burçak KAYA ÖZSEL**
Bursa Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Ömer KOZ**
Bursa Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Belgin İZGİ
Bursa Uludağ Üniversitesi

Savunma Tarihi : 11 Temmuz 2019

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



Aileme,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca bilgi birikimi ve tecrübesi ile her zaman yanımda olan ve desteğini esirgemeyen danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Burçak KAYA ÖZSEL'e bize kattığı herşey için teşekkürü bir borç bilirim.

Gebze Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyesi, Prof. Dr. Mahmut DURMUŞ hocama tez çalışmamı yürütebilmem konusunda göstermiş olduğu anlayış ve vermiş olduğu destek için ayrıca teşekkür ederim.

Tez çalışmamda bana emeği geçen, her türlü desteği sağlayan, benimle birlikte yeri geldiğinde sabahlayan ve en önemlisi bana inanan annem Emine ÖZTÜRK ve babam Ahmet ÖZTÜRK'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin her aşamasında benim hep yanımda olan, birlikte ağlayıp birlikte güldüğümüz, hiçbir zaman desteğini eksik etmeyen, kardeşten öte yakınlığını hissettiğim, ailemden biri olarak gördüğüm, en yakın arkadaşım Berna NİŞ'e en özel ve en içten teşekkürlerimi ayrıca sunarım.

BTÜ-BAP (171N09) birimine yüksek lisans tez çalışmamın gerçekleşmesinde sunmuş olduğu katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Temmuz 2019

Dilek ÖZTÜRK

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vi
KISALTMALAR	viii
SEMBOLLER	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	x
ŞEKİL LİSTESİ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1 Biyokütle	1
1.1.1 Birinci jenerasyon biyokütle kaynakları (gıda bitkileri)	2
1.1.2 İkinci jenerasyon biyokütle kaynakları (gıda dışı ürünler ve lignoselülozik atıklar)	2
1.1.3 Üçüncü jenerasyon biyokütle (gıda dışı- deniz biyokütlesi).....	3
1.1.4 Biyokütleden elde edilen ürünler	3
1.1.4.1 Sıvı biyoyakıt	3
1.1.4.2 Biyogaz	4
1.1.4.3 Biyoürünler	4
1.2 Biyokütle Yapısı.....	5
1.3 Biyokütleye Uygulanan Ön İşlemler	8
1.4 Biyokütleye Uygulanan Dönüşüm Teknolojileri	9
1.4.1 Termokimyasal dönüşüm teknolojileri	10
1.4.2 Biyokimyasal dönüşüm teknolojileri	12
1.5 Biyokütle Olarak Kullanılan Tarımsal ve Endüstriyel Atıklar.....	13
1.5.1 Buğday ve mısır samanı	13
1.5.2 Pamuk linteri	14
1.5.3 Tekstil atığı olan hav	14
1.6 Katma Değeri Yüksek Kimyasallar.....	15
1.6.1 5-Hidroksimetilfurfural (5-HMF)	15
1.6.2 Levulinik asit.....	17
1.7 Biyokütleden 5-HMF ve Levulinik Asit Üretiminde Çözücü Sistemleri.....	18
1.8 5-HMF ve Levulinik Asit Üretiminde Kullanılan Katalizörler.....	19
1.8.1 Homojen katalizörler.....	20
1.8.2 Heterojen katı asit katalizörler	20
1.8.2.1 Karbon destekli katalizör materyalleri	21
1.8.2.2 Magnetik karbon nano-materyaller	23
1.9 Literatür Araştırması	24
1.10 Hipotez	27
2. MATERYAL VE METOD	28
2.1 Materyal	28
2.1.1 Kullanılan kimyasallar	28

2.1.2 Kullanılan araç ve gereçler	30
2.2 Metod	30
2.2.1 Biyokütle materyallerinin nem miktarının belirlenmesi	30
2.2.2 Biyokütle materyallerinin kül miktarının belirlenmesi	31
2.2.3 Biyokütle materyallerinin lignin, selüloz ve hemiselüloz içeriklerinin belirlenmesi	31
2.2.4 Biyokütle türevli karbon bazlı sülfolanmış katı asit katalizörler	33
2.2.5 Diğer katalizörler	34
2.2.5.1 WO ₃ -ZrO ₂ katalizörü	34
2.2.5.2 Magnetit (Fe ₃ O ₄) katı asit katalizörler	35
2.2.6 Biyokütle materyallerinin iki basamaklı dönüşümünde uygulanan optimizasyon işlemleri	36
2.2.7 Biyokütle materyallerinin iki basamaklı dönüşümü	37
2.2.8 Biyokütle materyallerinin tek basamaklı dönüşümü.....	37
2.2.9 Hidroliz çözeltilerinde HPLC analizleri	38
2.2.10 Biyokütlelerin hidroliz verimlerinin belirlenmesi.....	38
2.2.11 Toplam indirgen şeker ve toplam organik karbon analizi.....	38
2.2.12 Katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları.....	39
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	41
3.1 Biyokütle Materyallerinin Karakterizasyonu	41
3.1.1 Kül, nem miktarı analizi ve elementel analiz.....	41
3.1.2 Biyokütlelerin lignin, selüloz ve hemiselüloz içerikleri	41
3.1.3 Biyokütlelerin inorganik bileşen analizi	42
3.2 Biyokütle Dönüşümünde Kullanılan Katalizörlerin Karakterizasyonu.....	43
3.2.1 Elementel ve ICP-OES analizleri.....	43
3.2.2 Yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu analizi.....	44
3.2.3 FTIR analizi	45
3.2.4 Raman analizleri	46
3.2.5 XRD analizleri	47
3.2.6 SEM analizi	49
3.3 Hidroliz Basamağında Yapılan Optimizasyon İşlemleri.....	52
3.3.1 Hidroliz sıcaklığı ve süresinin etkisi	52
3.3.2 Dönüşüm sıcaklığı ve katalizör miktarının etkisi	54
3.3.3 Dönüşüm süresi ve hidroliz çözeltisi derişiminin etkisi	55
3.3.4 Biyokütle materyallerinin iki basamaklı dönüşüm sonuçları.....	57
3.3.5 Biyokütle materyallerinin tek basamaklı dönüşüm sonuçları	63
3.3.6 Katalizörün tekrar kullanılabilirliği	70
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	72
KAYNAKLAR	75
EKLER	81
ÖZGEÇMİŞ.....	1810

KISALTMALAR

AB	: Avrupa Birliği
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
BET	: Brunauer, Emmet ve Teller
BH250S	: Buğday samanından 250°C’de hidrotermal karbonizasyon ile elde edilmiş sülfolanmış katı asit katalizör
BT300S	: Buğday samanından 300°C’de termal karbonizasyon ile elde edilmiş sülfolanmış katı asit katalizör
BT400S	: Buğday samanından 400°C’de termal karbonizasyon ile elde edilmiş sülfolanmış katı asit katalizör
BT500S	: Buğday samanından 500°C’de termal karbonizasyon ile elde edilmiş sülfolanmış katı asit katalizör
[BMIM]Cl	: 1-bütül-3-metil imidazolyum klorür
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
EG	: Etilen glikol
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
HMF	: 5-Hidroksimetilfurfural
HNT	: Halloysit nanotüp
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
HTC	: Hidrotermal karbonizasyon
ICP-OES	: İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi
IL	: İyonik sıvı
LA	: Levulinik asit
MWCNT	: Çok duvarlı karbon nanotüp
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
S-HNT	: Sülfolanmış halloysit nanotüp
S-MWCNT	: Sülfolanmış çok duvarlı karbon nanotüp
THF	: Tetrahidrofuran
TRS	: Toplam indirgen şeker
UV-VIS	: Ultraviyole-Görünür Spektroskopi
XRD	: X Işını Kırınımı
XRF	: X Işını Floresans Spektrometresi

SEMBOLLER

°C	: Santigrad derece
μ	: Mikron
μm	: Mikrometre
μL	: Mikrolitre
nm	: Nanometre
g	: Gram
mg	: Miligram
w	: Kütle
v	: Hacim
mL	: Mililitre
cm³	: Santimetreküp
dk	: Dakika
ppm	: Milyonda bir birim
rpm	: Dakikadaki devir sayısı
Å	: Angstrom
α	: Alfa
β	: Beta

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 : Çeşitli lignoselülozik biyokütle kaynaklarının içerikleri	8
Çizelge 1.2 : Biyokütleye uygulanan ön işlemler.....	9
Çizelge 1.4 : Katalizör desteği olan farklı karbon malzemelerinin yüzey özellikleri ve maliyeti.....	22
Çizelge 2.1 : Katı asit karbon katalizörlerin hazırlanmasında uygulanan deneysel parametreler.	34
Çizelge 2.2 : Biyokütle materyallerinin iki basamaklı dönüşümünde yapılan optimizasyon işlemlerine ait parametreler.	37
Çizelge 3.1 : Biyokütle materyallerinin nem, kül ve elementel analiz sonuçları.	41
Çizelge 3.2 : Biyokütlelerin lignin, selüloz ve hemiselüloz içerikleri.....	42
Çizelge 3.3 : Biyokütle materyallerinin küllerinde yapılan XRF analizi sonuçları...	43
Çizelge 3.4 : Katalizörlerin elementel ve ICP-OES analiz sonuçları.	43
Çizelge 3.5 : Katalizörlerin BET analizi sonuçları.	44
Çizelge 3.6 : Selüloz, pamuk linteri ve mısır koçanının polimerizasyon dereceleri ve kristal index değerleri.....	65

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Birinci ve ikinci jenerasyon biyokütle kaynaklarının dönüşüm prosesleri ve elde edilen ürünler.	3
Şekil 1.2 : 2020/2030 yıllarında biyobazlı kimyasallar ve malzemelerin öngörülen üretim kapasitesi.	5
Şekil 1.3 : Lignoselülozik biyokütlenin yapısı.	6
Şekil 1.4 : Ksilanın molekül yapısı.	7
Şekil 1.5 : Hemiselüloz monomerlerinin temel yapıları.	7
Şekil 1.6 : Biyokütle dönüşüm teknolojileri şematik gösterimi.	9
Şekil 1.7 : Monolignollerin temel yapıları.	10
Şekil 1.8 : Pamuk linteri.	14
Şekil 1.9 : Biyokütle türevi 12 değerli kimyasal.	15
Şekil 1.10 : 5-HMF kullanım alanları.	16
Şekil 1.11 : 5-HMF sentezi.	16
Şekil 1.12 : Levulinik asit kullanım alanları.	17
Şekil 1.13 : Levulinik asit sentezi.	18
Şekil 1.14 : Karbon allotropları.	22
Şekil 1.15 : Biyokütleden magnetik karbon nano malzemelerin üretimi.	23
Şekil 2.1 : Biyokütle türevli sülfolanmış katı asit katalizörlerin hazırlanışı.	34
Şekil 2.2 : Magnetit katı asit katalizörlerin hazırlanışı.	35
Şekil 3.1 : Biyokütle türevli sülfolanmış karbon katı asit katalizörlerin FTIR spektrumları.	45
Şekil 3.2 : Sülfolanmış magnetit katı asit katalizörlerin FTIR spektrumları.	46
Şekil 3.3 : Biyokütle türevli karbon katı asit katalizörlerin a) sülfolanmamış ve b) sülfolanmış yapılarının Raman spektrumları.	47
Şekil 3.4 : Biyokütle türevli sülfolanmış karbon bazlı katı asit katalizörlerinin XRD spektrumları a) BH250S b) BT300S c) BT400S d) BT500S.	48
Şekil 3.5 : Diğer katalizörlerin XRD spektrumları a) WO_3-ZrO_2 b) $BT300S-Fe_3O_4$ c) $S-MWCNT-Fe_3O_4$ d) $S-HNT-Fe_3O_4$	49
Şekil 3.6 : a) BH250 b) BT300 c) BT400 d) BT500 yarı karbonize buğday samanlarının SEM görüntüsü.	50
Şekil 3.7 : a) 250°C hidrotermal yarı-karbonize, b) 250°C hidrotermal yarı-karbonizasyon sonrası sülfolanmış, c) 300°C'de termal yarı-karbonize, d) 300°C'de termal yarı-karbonizasyon sonrası sülfolanmış biyokütle yapısının SEM görüntüleri.	50
Şekil 3.8 : a) S-MWCNT ve b) S-MWCNT- Fe_3O_4 katalizörünün SEM görüntüsü.	51
Şekil 3.9 : a) WO_3-ZrO_2 b) $BT300S-Fe_3O_4$ c) S-MWCNT- Fe_3O_4 d) S-HNT- Fe_3O_4 katalizörünün SEM görüntüsü.	51
Şekil 3.10 : Hidroliz çözeltilerinde hidroliz sıcaklığının toplam indirgen şeker miktarları üzerine etkisi.	52

Şekil 3.11 : Sıcaklığın biyokütle materyallerinin hidroliz oranı üzerine etkisi.	53
Şekil 3.12 : Mısır samanının 250°C sıcaklıkta farklı sürelerde hidrolizi sonucu elde edilen toplam indirgen şeker miktarı ve hidroliz oranı.	54
Şekil 3.13 : Hidroliz çözeltisine dönüşüm sıcaklığı ve katalizör miktarının etkisi. ...	55
Şekil 3.14 : Hidroliz çözeltilerinde ürün oluşumu ve toplam indirgen şeker miktarı üzerine dönüşüm süresinin etkisi.	56
Şekil 3.15 : Biyokütle türevi bileşiklerin levulinik asite dönüşümü.....	56
Şekil 3.16 : Hidroliz çözeltisi derişiminin 5-HMF ve LA eldesi üzerine etkisi.	57
Şekil 3.17 : Lignoselüozik ve selüozik biyokütellerin iki basamaklı dönüşümünde farklı katalizörlerin 5-HMF oluşumu üzerine etkisi.	58
Şekil 3.18 : Glukozun 5-HMF'ye dönüşümü.	59
Şekil 3.19 : Lignoselüozik ve selüozik biyokütellerin iki basamaklı dönüşümünde farklı katalizörlerin LA oluşumu üzerine etkisi.	60
Şekil 3.20 : Halloysitnanotüp'ün kimyasal yapısı	61
Şekil 3.21 : Lignoselüozik ve selüozik biyokütellerin iki basamaklı dönüşümünde farklı katalizörlerin glukoz oluşumu üzerine etkisi.....	62
Şekil 3.22 : Lignoselüozik ve selüozik biyokütellerin iki basamaklı dönüşümünde farklı katalizörlerin toplam indirgen şeker miktarı üzerine etkisi.....	63
Şekil 3.23 : Biyokütellerin tek basamaklı dönüşümünde farklı katalizörlerin hidroliz verimi üzerine etkileri.	64
Şekil 3.24 : Tek basamaklı dönüşümde sıcaklık ve süre optimizasyon sonuçları.	65
Şekil 3.25 : Biyokütellerin tek basamaklı dönüşümünde farklı katalizörlerin 5-HMF oluşumu üzerine etkisi.	66
Şekil 3.26 : Biyokütellerin tek basamaklı dönüşümünde farklı katalizörlerin LA oluşumu üzerine etkisi.	67
Şekil 3.27 : Biyokütellerin tek basamaklı dönüşümünde farklı katalizörlerin glukoz oluşumu üzerine etkisi.	69
Şekil 3.28 : Biyokütellerin tek basamaklı dönüşümünde farklı katalizörlerin toplam indirgen şeker miktarı üzerine etkisi.	70
Şekil 3.29 : BT300S-Fe ₃ O ₄ katalizörünün tekrar kullanılabilirliği.....	70

**BAZI ATIK BİYOKÜTLE KAYNAKLARINDAN
5-HİDROKSİMETİLFURFURAL VE LEVULİNİK ASİT ELDESİ İÇİN KATI
ASİT KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ VE AKTİVİTELERİNİN
İNCELENMESİ**

ÖZET

Son yıllarda ucuz ve bol bulunması nedeniyle etkin kullanılan biyokütle kaynakları yenilenemeyen fosil yakıt kaynaklarının yerini almaya başlamış ve bilim insanlarının dikkatini çeken önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir. Biyokütle materyallerinden çeşitli biyo-bazlı karbon, membran, lif ve süperhidrofobik malzemeler hazırlanmakta, bu malzemeler kataliz, çevre bilimi, enerji üretimi ve yapay zeka gibi alanlarda kullanılmaktadır. Lignoselülozik ve selülozik biyokütle kaynaklarından elde edilen umut vaadeden katma değeri yüksek bileşiklerin başında tetrahidrofuran, süksinik asit, 2,5-dimetilfuran, aminolevulinik asit, vb. birçok maddenin sentezinde önemli başlangıç maddeleri olan 5-HMF ve LA gelmektedir. Bu çalışmada, tarımsal ve endüstriyel biyokütle atıklarından, biyokütle türevli karbon katı asit katalizör eşliğinde sulu ortamda yüksek verimle 5-HMF ve LA üretilmesi hedeflenmiştir. Lignoselülozik biyokütle olarak mısır samanı ve buğday samanı, selülozik biyokütle olarak hav ve linter, model bileşik olarak ise mikrokristalin selüloz kullanılmıştır. Biyokütle materyallerinin değerli kimyasallara dönüşümü için iki farklı hidrotermal yöntem kullanılmıştır. İki basamaklı dönüşümde öncelikle biyokütle materyallerinin en küçük monomerlerine kadar otohizoliz ile parçalanması, ardından katalizör kullanımıyla 5-HMF ve LA'ya dönüşümü sağlanmıştır. İkinci yöntemde ise, biyokütle materyalleri ve katalizörün aynı ortama konulmasıyla hem hidroliz işlemi hemde dönüşüm gerçekleştirilmiştir. Her iki yöntemde de farklı biyokütle materyalleri kullanılarak, reaksiyon süresi, sıcaklığı, katalizör miktarı ve derişim optimizasyonları gerçekleştirilmiştir. Genel olarak ürün verimliliği açısından kıyaslandığında tek basamaklı dönüşüm ön plana çıkmaktadır. Elde edilen 5-HMF ve LA verimleri biyokütle materyaline ve kullanılan katalizöre göre değişiklik göstermektedir. Bu çalışmaya kapsamında laboratuvar ortamında farklı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip sekiz farklı heterojen katı asit katalizör hazırlanmıştır. Katalizörlerin ve biyokütle materyallerinin karakterizasyon çalışmaları; elemental analiz, ICP-OES, FT-IR, SEM, XRD, Raman, XRF analizleri yapılarak tamamlanmıştır. BT300-Fe₃O₄ katalizörü reaksiyon ortamından magnetit özelliği sayesinde kolay ayrılması, dönüşümde katalitik aktivitesinin yüksek olması ve herhangi bir aktivasyon işlemine gerek duymadan en az 5 kez kullanılabilmesi nedeniyle lignoselülozik biyokütlelerin dönüşümünde öne çıkmaktadır. Hazırlanan katalizörlerin aktiviteleri Amberlist-15 ile kıyaslandığında, BT300S katalizörü biyokütle materyallerini hem glukoza parçalama hem de LA'ya dönüşümde etkin bir rol oynamıştır.

Anahtar kelimeler: Biyokütle, buğday samanı türevli karbon katı asit katalizör, magnetit katı asit katalizör, 5-HMF, levulinik asit, hidrotermal dönüşüm.

INVESTIGATION AND DEVELOPMENT OF SOLID ACID CATALYSTS FROM SOME WASTE BIOMASS SOURCES FOR PRODUCTION OF 5-HYDROXYMETHYLFURFURAL AND LEVULINIC ACID

SUMMARY

In recent years, biomass resources that are used effectively because of their cheapness and abundant availability have started to take place the non-renewable fossil fuel resources and have become an important research topic that attracts the attention of scientists. Various materials; bio-based carbon, membrane, fiber and superhydrophobic materials prepared from biomass are used in fields such as catalysis, environmental science, energy generation and artificial intelligence. 5-HMF and LA are the promising high value added compounds obtained from lignocellulosic and cellulosic biomass sources used as an important starting chemicals for synthesis of many important chemicals such as tetrahydrofuran, succinic acid, 2,5-dimethylfuran, aminolevulinic acid, etc. In this study, it is aimed to produce 5-HMF and LA from agricultural and industrial biomass wastes in the presence of biomass-derived carbon solid acid catalyst in aqueous medium. Corn straw and wheat straw were used as lignocellulosic biomass, fluff and linter were used as cellulose biomass and microcrystalline cellulose was used as a model compound. Two different hydrothermal methods were followed for the conversion of biomass materials. In two-step conversion, first of all, biomass materials were broken to the smallest monomers by hydrolysis, followed by conversion to 5-HMF and LA. In the second method, both hydrolysis and conversion were performed together in the same medium. In both methods, different biomass materials were used, reaction time, temperature, amount of catalyst and concentration were optimized. In general, when compared to product efficiency, one-step conversion method is the most prominent one. 5-HMF and LA yields were varied to the biomass material and the catalyst that was used. Eight different heterogenous solid acid catalysts with different chemical and physical properties were prepared in our laboratory for this study. Characterization studies of catalysts and biomass materials were completed by elemental analysis, ICP-OES, FT-IR, SEM, XRD, Raman, XRF analysis. The BT300-Fe₃O₄ catalyst stands out in conversion of lignocellulosic biomass because of its easy separation from the reaction medium due to its magnetite property, high catalytic activity in conversion and its use at least 5 times without any activation process. The activity of the prepared catalysts compared with Amberlyst-15, the BT300S catalyst played an effective role in both decomposition to glucose and conversion to LA.

Keywords: Biomass, wheat straw derived carbon solid acid catalyst, magnetite solid acid catalyst, 5-HMF, levulinic acid, hydrothermal conversion.

1. GİRİŞ

1.1 Biyokütle

Son yıllarda nüfus artışı, sanayileşme, azalan petrol rezervlerine olan bağımlılık gibi etkenler ve bunlara karşılık hızla artan enerji ihtiyacı yenilenebilir enerji sektörünün önemini arttırmıştır. Yaşamın sürdürülebilirliği için önem arz eden bu etmenler ve fosil yakıt rezervlerinin hızla azalıyor olması, bilim insanlarını gelecek endüstrisinin yeni bir alanı olacak olan biyokütleden enerji, yakıt ve katma değeri yüksek kimyasalların üretimi konusunda çalışmalara yönlendirmiştir.

Biyokütle, yaşayan ya da yakın zamanda yaşamış canlılardan elde edilen fosilleşmemiş tüm biyolojik malzemenin genel adıdır ve bir enerji kaynağıdır. Biyokütle kaynaklarının; hemen hemen her yerde yetişebilmesi, her ölçekte enerji verimi için uygun olması, depolanabilir ve çevre dostu olması, sera etkisi ve asit yağmurlarına neden olmaması gibi birçok avantajı vardır. Ayrıca biyokütleden elde edilen biyoyakıtların içerisindeki karbon, bitkilerin havadaki karbondioksiti parçalaması sonucu elde edildiği için, biyoyakıtların yakılması, dünya atmosferinde net karbondioksit artışına neden olmaz. Bu nedenle, atmosferdeki karbondioksit miktarı artışına engel olabilmek için, fosil yakıtlar yerine biyoyakıtların kullanılması gerektiği görüşü savunulmaktadır [1].

Biyokütle enerjisi büyük potansiyelinden dolayı AB ülkeleri için de büyük öneme sahiptir. AB'de ağaç işleme endüstrisi atıkları, tarımsal atıklar, endüstriyel organik atıklar, hayvan gübreleri, belediye katı atıkları, ayrılmış evsel atıklar, lağım suları ve özellikle de enerji bitkileri yaygın olarak enerji eldesi amacıyla biyokütle kaynağı olarak kullanılmaktadır. Tarımsal üretimin yaygın olduğu ülkemizde ise buğday, şeker pancarı, arpa, mısır, pamuk ve ayçiçeği gibi tarım ürünlerinin atıkları bu alanda biyokütle kaynağı olarak değerlendirilme potansiyeline sahiptir.

Fosil yakıtların kullanımı dünya atmosferindeki sera gazı derişimi artışına neden olarak küresel ısınma problemini daha ileri seviyelere taşımaktadır. Biyokütlenin yakıtlara, enerjiye ve kimyasallara dönüştürülmesi için kurulan entegre tesisler

biyorafineri olarak bilinir. Biyorafineride biyokütle yapısına göre üç farklı yöntemle işlenir. Bunlar;

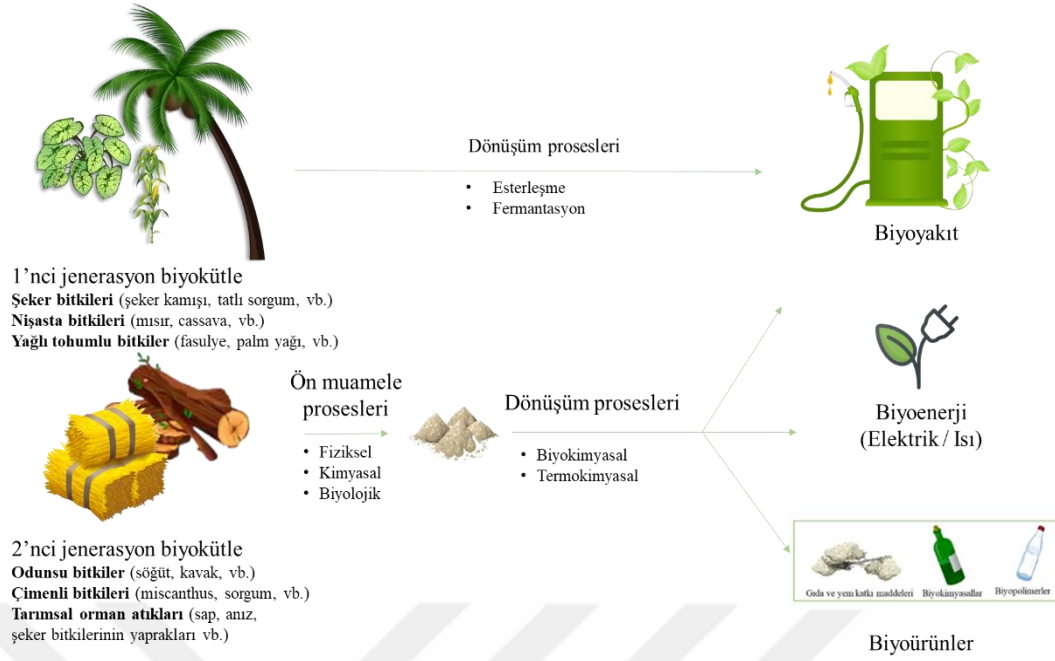
- Trigliseritler, bir gliserol molekülü ester bağları ile üç yağ asidi molekülleriyle bağlanır.
- Şeker ve karbonhidrat içerikli biyokütle; şeker kamışı, şeker pancarı ve tatlı sorgumdan oluşur. Mısır, buğday, arpa vb. karbonhidrat içerikli biyokütleye dahil edilir.
- Lignoselülozik biyokütle; sap, dallar, iğneler, kamışlar, saplar ve bitkinin yapraklarından oluşur. Tarım ve orman ürünleri bu biyokütlenin ana kaynaklarıdır [2].

1.1.1 Birinci jenerasyon biyokütle kaynakları (gıda bitkileri)

Birinci jenerasyon (nesil) biyokütle kaynakları, kolay erişilebilir ve fraksiyonlarına ayrılabilir olmasından dolayı genellikle gıda mahsülleri yada gıda bitkileridir. Şeker kamışı, şeker pancarı ve tatlı sorgum gibi şeker içeriği yüksek bitkiler veya mısır, cassava (manyok) bitkileri gibi nişasta içeriği yüksek olan bitkiler, soya fasulyesi, yağ hurması, kolza tohumu ve ayçiçeği gibi yağlı tohumlu bitkiler birinci jenerasyon biyokütle kaynaklarına örnek verilebilir.

1.1.2 İkinci jenerasyon biyokütle kaynakları (gıda dışı ürünler ve lignoselülozik atıklar)

Lignoselülozik biyokütle bazlı ikinci jenerasyon hammadde üretimindeki artışı, “gıdaya karşı yakıt” konusundaki artan tartışma, üretim ekonomisi, biyoyakıt politikaları ve sürdürülebilirlik eğilimleri gibi faktörler arttırmıştır. Bu tipteki biyokütle kaynaklarına ormanlarda inceltme sonucu oluşan atıklar, talaş, şeker kamışı küspesi, pirinç kabuğu, pirinç kepeği, mısır koçanı, buğday samanı ve buğday kepeği gibi tarımsal kalıntılar; patates ve portakal kabuğu, kullanılmış kahve taneleri, elma püresi, öğütülmüş fındık yağı küspesi ve soya fasulyesi yağı keki gibi tarımsal sanayi atıkları; kavak, söğüt, okaliptüs, yonca, saz kanaryası, Napier ve Bermuda gibi çimler gıda dışı olan, marjinal arazilere veya fakir topraklarda yüksek verim ve uygunluğa sahip, kısa rotasyonlu otlar örnek verilebilir. Bu tür biyoküteller atık olarak değerlendirildiği için maliyeti düşürmektedir fakat içerdikleri şekerlerin ekstrakte edilmesi konusunda da en dirençli olanlardır. Şekil 1.1’de birinci ve ikinci jenerasyon biyokütle kaynaklarının dönüşüm prosesleri ve elde edilen ürünler yer almaktadır.



Şekil 1.1 : Birinci ve ikinci jenerasyon biyokütle kaynaklarının dönüşüm prosesleri ve elde edilen ürünler [3].

1.1.3 Üçüncü jenerasyon biyokütle (gıda dışı - deniz biyokütlesi)

Yosunlar (algler), gıda dışı potansiyel bir deniz biyokütlesi olarak değerlendirilmektedir. Fakat bu tür biyoküttelede dönüşüm teknolojilerinin etkinliğinin değişken olması, yüksek üretim maliyeti ve teknik zorluklar nedeniyle birçok dezavantaja sahiptir.

1.1.4 Biyokütleden elde edilen ürünler

1.1.4.1 Sıvı biyoyakıt

AB’de 1990’ların sonunda başlayan yakıt vergilendirme politikaları ve dizel yakıtın kirletme kapasitesinin yeniden değerlendirilmesi ile araç emisyon düzenlemeleri dizel araçların kullanımını artmıştır. Biyodizel yakıtlar daha düşük kirletme kapasitesine sahiptir ve petrol kaynaklarından elde edilen dizel yakıtlara bir alternatiftir. AB pazarının % 81’ini sıvı biyoyakıt olan biyodizel oluştururken, bu pazarın % 19’unu biyoetanol oluşturmaktadır.

Biyoeanol genellikle araçlarda yakıtların özelliklerini geliştirmek için kullanılan yakıt katkı maddelerinin (etanol-benzin karışımları) üretiminde ve benzinli araçların oluşturduğu sera gazı miktarını azaltmak için kullanılmaktadır. 2016 yılında dünya genelinde 119,3 milyon m³’ten fazla biyoetanol üretilmiştir ve bu küresel üretimin yaklaşık % 73’ünü ABD ve Brezilya oluşturmaktadır. Küresel biyoetanol üretimi için

ana hammadde genelde mısırdır. Bununla birlikte; mısır, buğday gibi tahılların hidroliziyle yada şeker mahsullerinin (örneğin şeker kamışı, şeker pancarı) fermantasyonuyla birinci nesil biyoyakıt olarak biyodizel, lignoselülozik biyokütle kaynaklarının fermantasyonu ile ikinci nesil biyoyakıt olarak biyoetanol üretimi gerçekleştirilmektedir.

1.1.4.2 Biyogaz

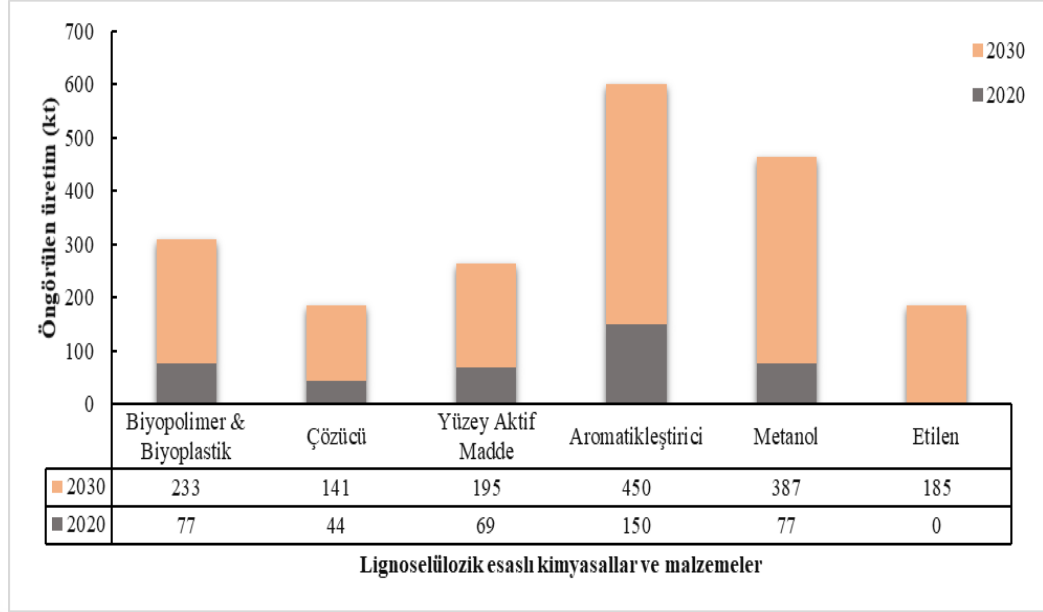
Biyogaz, ısı, buhar ve elektrik üretimi de dahil olmak üzere çeşitli amaçlar için kullanılabilir veya bir yakıt olarak kullanılan biyometana yükseltilebilir. AB’de biyogaz, çoğunlukla elektrik veya ısı üretimi için kullanılır. Almanya, toplam AB üretiminin % 64’ünü oluşturan, tarımsal mahsul ve artıkların fermantasyonu ile biyogaz üretiminde lider konumdadır. Avrupa Biyogaz Birliği’ne göre, AB’de 2016 yılında toplam 17,662 biyogaz tesisi ve 503 biyometan tesisi işletilmektedir [3].

1.1.4.3 Biyoürünler

Gıda ve yem katkı maddeleri, ksilitol (sakız üretiminde tatlandırıcı olarak), ksantan sakızı (hem gıda hem de ilaçta kalınlaştırıcı ve dengeleyici bir ajan olarak) gibi biyoürünler lignoselülozik biyokütlenin biyorafine edilmesiyle elde edilir.

AB'deki biyo-bazlı konsorsiyum, kimyasal üretimin % 30’unu 2030 yılına kadar biyokütle kaynaklı biyokimyasallarla değiştirmeyi amaçlamaktadır. Lignoselülozik biyokütlenin rafine edilmesinden üretilen biyokimyasallar arasında organik asitler (örneğin sitrik, asetik, benzoik, laktik ve süksinik), mikrobiyal enzimler (örneğin amilaz, selüloz, pektinaz, ksilanaz, mannanaz) ve biyo-bazlı polimerler (örneğin, fenilpropanoidler, polihidroksialkanoatlar) bulunur. Avrupa’da 2020 ve 2030 yıllarında lignoselülozik esaslı kimyasalların ve malzemelerin öngörülen üretimi Şekil 1.2’de özetlenmiştir [3].

Biyorafinasyondan üretilebilecek yeni malzemeler arasında biyoyüzey aktif maddeler, biyoyağlayıcı maddeler ve biyoplastikler (örneğin, polyesterler, poliamitler ve poliimittler gibi biyo-bazlı polimerlerden) bulunmaktadır. Küresel çapta biyobazlı polimer üretiminin 2016 yılında 6,6 milyon tondan 2021 yılında 8,5 milyon tona yükseleceği öngörülmektedir. Ayrıca, biyoplastikler büyük miktarlarda üretilen ve doğada kolaylıkla parçalanamayan plastiklerin yerine kullanılabileninden ilgi görmektedir [3].



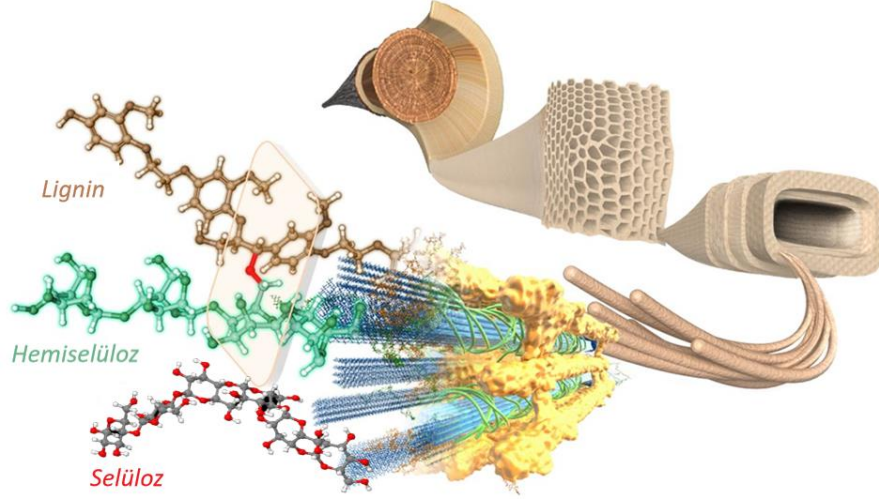
Şekil 1.2 : 2020/2030 yıllarında biyobazlı kimyasallar ve malzemelerin öngörülen üretim kapasitesi [3].

1.2 Biyokütle Yapısı

Biyokütle genellikle doğal polimerik yapıda selülozik veya lignoselülozik yapılardır. Lignoselülozik doğal kaynakların lignin, selüloz ve hemiselüloz olmak üzere üç ana bileşeni vardır. Şekil 1.3’de lignoselülozik biyokütlenin yapısı verilmiştir [4].

Selüloz β -1,4-glikozidik bağlarla bağlanan susuz β -D-glikopiranoz birimlerinden oluşan dallanmamış uzun, zincir yapılı ve düz bir polimerdir. Asıl yinelenen selüloz birimi sellobiyozdur. Doğal ve aynı zamanda işlenmiş selüloz polimerleri çeşitli zincir uzunluklarındadır; polimerizasyon derecesi (bir polimerdeki monomerik birimlerin sayısı) selüloz kaynağına ve izolasyon yöntemine bağlı olarak örneğin 500 ila 10000 monomer arasında değişebilir.

Selüloz zincirlerinin hidroksil grupları arasında ve molekülleri arası hidrojen bağları bulunur. Mikrofibriller içinde, hidrojen bağlarının neden olduğu daha yüksek polimerizasyon derecesine (kristalli) sahip bölgeler ve selüloz zincirlerinin birbirlerine göre çok daha az düzenli (amorf) olduğu bölgeler bulunmaktadır. Kristalin ve amorf bölgeler arasında açıkça tanımlanmış sınırlar yoktur. Makro düzeyde, selüloz, bir bitkinin hücre duvarlarını oluşturur ve hemiselüloz ve lignin ile yakın ilişki içerisindedir.

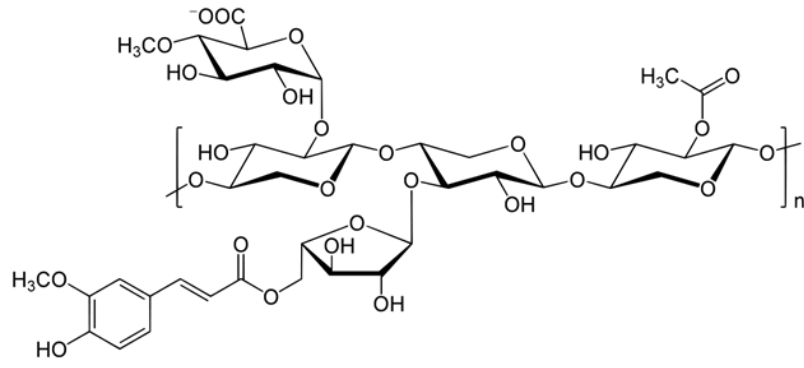


Şekil 1.3 : Lignoselülozik biyokütlenin yapısı [4].

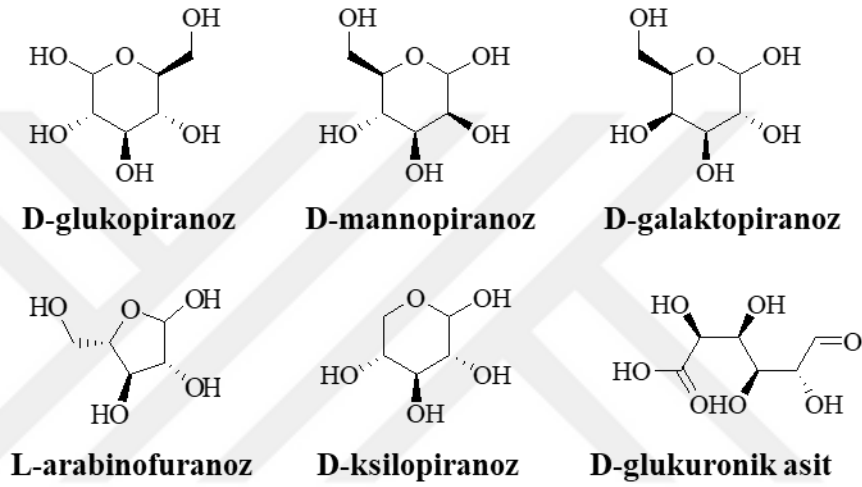
Moleküler düzeyde, önerilen asit katalizli selüloz hidroliz mekanizması, β -1,4-glikozidik bağda oksijenin protonlanması ile veya bir glukopiranoz halkasında siklik oksijenin protonlanması ile başlar. İlk olarak glikozidik bağ kırılır, sonrasında suyla reaksiyona girmesi ile devam eder. Hidroliz sırasında, uzun selüloz zincirleri adım adım kısa polimerler halinde ayrışır ve sonunda glukoz monomerleri üretilir.

Selüloz hidrolizinde, hidrojen iyonlarının ve su moleküllerinin glikozidik bağlara erişimi selülozun kristalin bölgeleri nedeniyle sınırlanır. Su selülozu çözemez ancak su molekülleri selüloz yapısına nüfuz edebilir ve liflerin şişmesine neden olabilir. Fakat bu şişme kristal bölgelerin değil daha az düzenli olan bölgelerin şişmesidir. Literatürde yer alan bir çalışmada, su buharı adsorpsiyonu ve selüloz kristallliği arasında bir ilişki olduğu bulunmuştur. Ayrıca, selüloz seyreltik asitlerde çözünmez sadece seyreltik sülfürik asit selüloz hidrolizini katalizlemektedir [5].

Hemiselüloz, altı karbonlu ve beş karbonlu olmak üzere karışık şekerlerden oluşan amorf bir heteropolimerdir. Altı karbonlu şekerler; mannoz, galaktoz, glukoz ve D-glukuronik asit ve beş karbon şekerler; ksiloz ve arabinozdur. Şekil 1.5'te hemiselülozu oluşturan monomerlerin yapıları verilmiştir. Bir hemiselüloz molekülünün yaklaşık 100 şeker molekülünden oluştuğu kabul edilir. Şekil 1.4'te gösterilen ksilan, hemiselülozun yapı taşıdır. Hemiselüloz, selüloz ile hidrojen bağı, lignin ile kovalent bağ yaparak bir arada bulunur. Selüloza oranla daha düşük kristalinite ve polimerizasyon derecesine sahiptir. Çok sayıda yan gruplar bulundurması ve yapısının düşük kararlılıkta olması nedeniyle ısı işlemlerle kolayca bozulur [6].

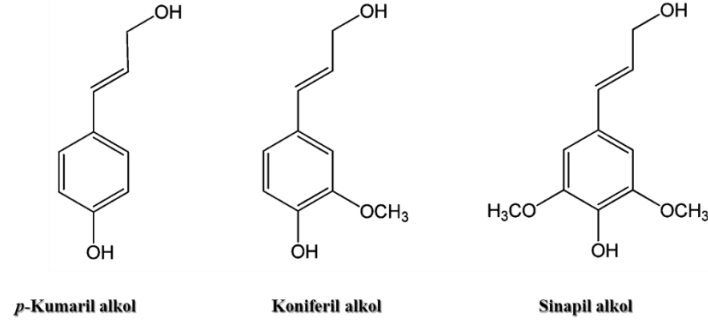


Şekil 1.4 : Ksilanın molekül yapısı [6].



Şekil 1.5 : Hemiselüloz monomerlerinin temel yapıları [6].

Lignin, birbirine bağlı p-hidroksifenilpropan monomerik birimlerinden veya monolignollerden oluşur. Üç ana monolignol; p-kumaril alkol, koniferil alkol ve sinapil alkoldür. Şekil 1.6'da monolignollerin temel yapıları verilmiştir. Biyokütlelerde lignin miktarı, monolignollerin bulunma oranlarına göre değişmektedir. Ligninin selülozlardan ayrılması ve lignin polimerinin potansiyel olarak yararlı ürünlere parçalanması zordur, daha yoğun enerji ihtiyacı gerektirir. Selülozlar yakıt üretimi için değerli yenilenebilir hammaddeler olarak görülmekte iken, lignin ise selülozik işlemlerde yüksek enerji kullanımına neden olan, giderilmesi gereken kirletici olarak değerlendirilir [7].



Şekil 1.6 : Monolignollerin temel yapıları.

Çoğu tarımsal lignoselülozik biyokütle % 10-25 lignin, % 20-30 hemiselüloz, % 40-50 selülozdan oluşur [8]. Çizelge 1.1’de lignoselülozik biyokütle kaynaklarının içerikleri verilmiştir [9]. Fiziksel/kimyasal veya biyolojik (enzimatik) yöntemlerle bu maddeler kendilerini oluşturan yapı taşlarına parçalanırlar. Parçalanma sonucu oluşan monosakkaritler ve polisakkaritler enerji, sıvı biyoyakıt ve değerli kimyasallara dönüştürülmektedirler.

Çizelge 1.1 : Çeşitli lignoselülozik biyokütle kaynaklarının içerikleri [9].

Lignoselülozik Kaynaklar	Lignin (%)	Hemiselüloz (%)	Selüloz (%)	Kaynaklar
Şeker kamışı posası	20	25	42	[10]
Tatlı sorgum	21	27	45	[11]
Sert odun	18-25	24-40	40-55	[12]
Mısır koçanı	15	35	45	[13]
Pirinç samanı	18	24	32.1	[14]
Fındık kabukları	30-40	25-30	25-30	[15]
Gazete	18-30	25-40	40-55	[16]
Çimen	10-30	25-50	25-40	[12]
Buğday samanı	16-21	26-32	29-35	[17]
Küspe	23.33	16.52	54.87	[18]

1.3 Biyokütle Uygulanan Ön İşlemler

Lignoselülozik biyokütlelerin içerdiği kompleks olan lignin-karbonhidrat yapısının bozulması ve karbonhidratların fermentasyonel işlemler için daha uygun hale getirilmesi önemli bir ilk adımdır. Son birkaç yılda, lignoselülozik materyale yapılan ön işlemler fiziksel, kimyasal, biyolojik, fizyokimyasal veya bu yöntemlerin kombinasyonları olacak şekilde geliştirilmiştir. Çizelge 1.2’de biyokütle materyallerine uygulanan ön işlemler verilmiştir.

Geleneksel ön muameleler yüksek enerji tüketimi, maliyet, çevresel kaygılar ve sonraki fermantasyon işlemlerini sınırlayabilecek inhibitörlerin oluşumu gibi bazı

dezavantajlara sahiptir. Ayrıca lignin termokimyasal ön işlemler sırasında kaybedilebilmektedir. Bu nedenle, esnek ve ölçeklenebilir teknolojinin geliştirilmesi lignoselülozik biyorafinerinin tam ticarileşmesi için önemlidir.

Çizelge 1.2 : Biyokütleyle uygulanan ön işlemler [17].

Ön işlem çeşitleri	Örnekler
Fiziksel/mekanik	Öğütme, ultrasonik ön işlem, ışınlama, ultrasonikasyon
Kimyasal	Asit hidrolizi, alkali hidroliz, iyonik sıvılar, organik çözücüler, vb.
Biyolojik	Bakteri ve mantarlar
Fizikokimyasal	Buhar patlatma, sıvı sıcak su, amonyak lif (fiber) patlatma, CO ₂ patlatma, süperkritik akışkan teknolojisi, mikrodalga-kimyasal muamele
Kombine Yöntemler	Bakteriler-fizikokimyasal yöntemler

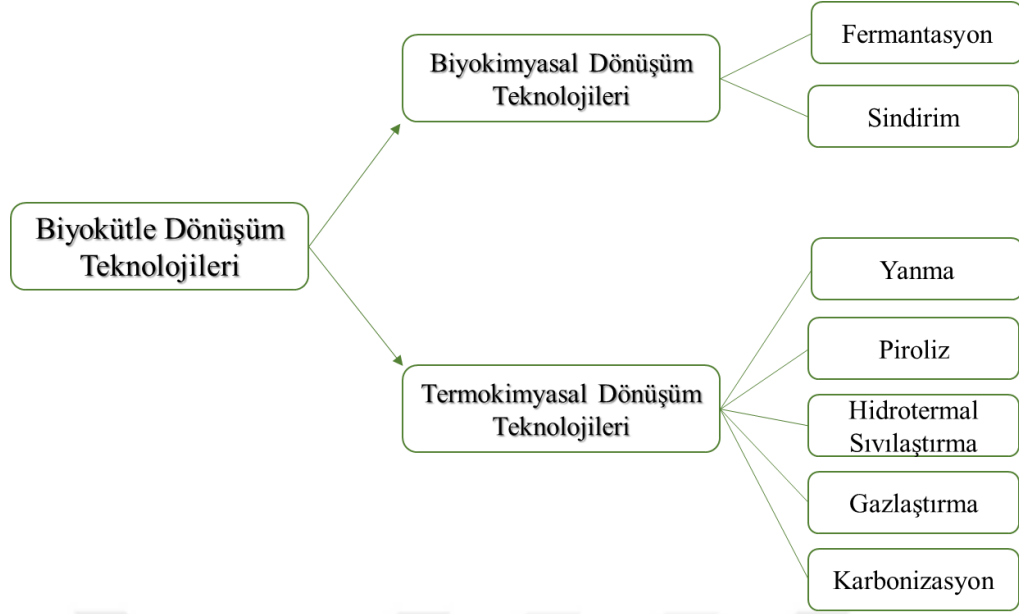
1.4 Biyokütleyle Uygulanan Dönüşüm Teknolojileri

Biyokütle materyallerinin katma değeri yüksek kimyasallara, yakıtlara ve enerjiye dönüştürmek için çeşitli dönüşüm teknolojileri kullanılır. Uygulanacak dönüşüm teknolojilerinin seçimi;

- biyokütle türü ve miktarı
- çevresel faktörler
- son kullanım şartları
- ekonomik koşullar, vs.

gibi çeşitli faktörlere bağlıdır.

Biyokütle dönüşüm teknolojileri, termokimyasal ve biyokimyasal dönüşüm olmak üzere iki gruba ayrılır. Termokimyasal dönüşüm işlemlerinde, biyokütlenin termal yöntemle parçalanması; biyokimyasal dönüşüm işlemlerinde ise biyokütlenin enzimatik yolla parçalanması söz konusudur [19]. Biyokütle dönüşüm teknolojileri, Şekil 1.7’de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 1.7 : Biyokütle dönüşüm teknolojileri şematik gösterimi [17].

1.4.1 Termokimyasal dönüşüm teknolojileri

En eski dönüşüm yöntemlerinden biri olan termokimyasal dönüşüm teknolojilerinde, biyokütle ısı etkisiyle değerli kimyasallara ve yakıtlara dönüşür. Termokimyasal dönüşüm teknolojileri yanma, piroliz, gazlaştırma, sıvılaştırma, karbonizasyon ve torrefaction gibi farklı yöntemlerden oluşur [17].

Yanma, en eski ve en çok tercih edilen yöntemdir ve biyokütlenin hava varlığında yanması işlemidir. Biyokütlenin kimyasal bağlarında depolanan enerji; ısıya, mekanik güce ve elektriğe dönüşür. Üretilen gazların sıcaklıkları yaklaşık 800-1000°C'dir ve bu işlemde nem içeriği % 50'den az olan bir biyokütlenin yakılması daha çok tercih edilir. Yanma için talaş, orman atığı gibi çeşitli biyoküteller kullanılabilir. Ayrıca, yanma işlemi sonucu azot oksit, kükürt dioksit ve karbon dioksit gibi gazların oluşumundan dolayı kirletici proses olarak kabul edilebilir, ancak biyokütle yanması karbon nötr bir süreçtir.

Piroliz, düşük molekül ağırlıklı sıvı (biyoyağ), katı (kömür) ve gaz halindeki ürünlerin organik biyokütlenin 300-600°C sıcaklık aralığında ayrışmasından üretildiği termokimyasal işlemlerden biridir. Piroliz, karbon dioksit oluşumunu engellemek üzere hava veya oksijen yokluğunda organik biyokütlenin yanması işlemidir. Oluşan sıvı ürün (biyo-yağ), organik asitler, furfurallar, fenoller karışımı gibi suda çözünür bileşiklerden oluşur. Gaz ürünler ise CO₂, CO, CH₄ ve H₂'dir. Ayrıca, katı ürüne biyokömür veya odun kömürü adı verilir ve % 85 karbondan oluşur. Pirinç kabukları,

mısır koçanları veya bitki sapları gibi tarımsal ve ormanlık artıklarının yan ürünleri genellikle pirolizde tercih edilir.

Hidrotermal sıvılaştırma, biyokütlenin yüksek enerji içeriğine sahip sıvı bileşiklere dönüştürüldüğü işlemdir. Hidrotermal sıvılaştırma, düşük sıcaklıkta (200-400°C) ve yüksek basınçta (70-300 bar) sulu bir ortamda gerçekleştirilir. Odun ve tarımsal atıklar, endüstriyel yan ürünler, gübre veya algler yüksek nem içeriğine sahip (% 70-95) hidrotermal sıvılaştırma için başlıca biyokütle türleridir. Pirolizle karşılaştırıldığında, hidrotermal sıvılaştırmadan elde edilen biyoyağ, çok daha düşük oksijen ve su içeriğine sahipken, daha yüksek karbon ve hidrojen içeriğine sahiptir. Ayrıca, hidrotermal sıvılaştırma ile üretilen biyo-yağ daha viskozdur ve geleneksel ham yağa benzemektedir.

Gazlaştırma, biyokütlenin bir oksitleyici ajan varlığında biyokütlenin kısmi oksidasyonu yoluyla singaza çevrildiği bir ısıl işlemdir. Gazlaştırma, 700-1000°C arasında değişen yüksek sıcaklıklarda yaklaşık % 85 gaz verimi ile gerçekleştirilir. Hidrotermal gazlaştırma sırasında karmaşık kimyasal reaksiyonlar meydana gelir. Aynı zamanda, su-gaz, kaydırma ve metan reaksiyonu gibi indirgeme reaksiyonları meydana gelir. Bu kimyasal reaksiyonların bir sonucu olarak, biyokütlerde bağların parçalanmasıyla bir CO, CO₂, CH₄ ve H₂ karışımı gaz üretilir. Ayrıca, katran, alkali bileşikler, kükürt ve azot bileşikleri gibi bazı safsızlıklar üretilir. Tarımsal ve organik belediye atıkları, yemek atıkları ve orman atıkları gazlaştırma için yaygın olarak kullanılmaktadır.

Karbonizasyon, hava veya oksijen olmadığı ortamda katı biyokütleden kömür üretilen çevre dostu ve ucuz bir işlemdir. Biyokütle ısıtma yoluyla hızlı bir şekilde karbonize olur. Karbonize ürünün kalitesi, şekli ve boyutu kullanım alanlarını çeşitlendirmektedir. Evsel, tarımsal ve belediye atıkları şeklinde atık olarak bol miktarda bulunan biyokütle çeşitleri, karbon içeriği bakımından zengindir ve aktif karbon üretimi için umut verici bir öncüdür. Pahalı ve ticari olan aktif karbona alternatif olabilecek, atık biyokütlenin kullanılması aktif karbon sentezi için sürdürülebilir bir yaklaşımdır [20].

Hidrotermal karbonizasyon, yaygın olarak uygulanan ve en az çevresel tehlikeye sahip olan değerli kimyasallar, petrol, sıvı ve gaz yakıtları üretme kabiliyeti nedeniyle ticari ölçekte uygulanabilen bir termokimyasal işlemdir. Hidrotermal karbonizasyon,

biyokütlenin biyoyakıt ve katrana dönüştürülmesinde kullanılan geleneksel hidrotermal tekniklerle karşılaştırıldığında nispeten yeni bir yöntemdir. Geleneksel karbonizasyon sırasında CO, CO₂ vb. tehlikeli gazların elverişsiz emisyonu hidrotermal karbonizasyonun gelişmesine neden olmuştur. Bu işlem daha ılıman koşullarda gerçekleştirilir ve geleneksel tekniklere göre enerji tüketimini en aza indirir. Su, lignoselülozik biyokütleyi çeşitli ürünlere dönüştürmek için reaksiyonda bir çözücü olarak görev yapar. Hidrotermal karbonizasyon sırasında pH'daki azalma, formik, laktik, levulinik ve asetik asit gibi organik asitlerin oluşumu nedeniyle gözlenen genel eğilimdir. Ayrıca üretilen asitler monomerlerin ve oligomerlerin daha küçük parçalara hidrolizini de destekler. Geleneksel karbonizasyon yöntemine benzer şekilde, ekzotermik hidrotermal karbonizasyon işlemi de aktivasyon işleminden önce karbon içeriğini iyileştirmeyi amaçlar. Ayrıca, tehlikeli gaz halindeki ürünlerin emisyonunu içermediğinden dumansız bir işlem olarak kabul edilmektedir. Hidrotermal karbonizasyon, genellikle 180-280°C sıcaklık aralığında ve suyun doygunluk basıncından biraz daha yüksek bir basınçta yapılır. Bu yöntem, daha yüksek nem içeriğine sahip biyokütleyi işleyebildiği için, enerji tüketimi bakımından geleneksel karbonizasyona göre daha üstündür. Biyokütlenin su içeriği, reaksiyonun katalize edilmesine yardımcı olduğu için istenen ürünlere dönüşümünü kolaylaştırır. Literatürde hidrotermal karbonizasyon kullanılarak sentezlenen katalizörler, tekrar kullanılabilirlikte kayda değer stabilite ile biyodizel üretiminde yüksek katalitik aktivite sergilediği çalışmalar bulunmaktadır.

- Hidrotermal karbonizasyon, geleneksel karbonizasyona göre;
- Düşük reaksiyon sıcaklığı
- Kısa sürede daha yüksek ürün verimi
- Ucuz ve yenilenebilir malzemelerin kullanımı sulu faz sentezi gibi avantajlar içerir. [21].

1.4.2 Biyokimyasal dönüşüm teknolojileri

Bakteriler, enzimler ve mikroorganizmalar tarafından yürütülen fermantasyon ve anaerobik sindirim olmak üzere iki farklı biyokimyasal dönüşüm teknolojileri bulunmaktadır.

Fermantasyon, şeker içerikli biyokütleleri bakteri ve mantarlar yardımıyla biyoyakıtlar, biyokimyasallar veya biyomalzemeler dahil çeşitli ürünlere dönüştürmek

için kullanılır. Ticari olarak fermantasyon, şeker bitkilerinden (örneğin; şeker kamışı, şeker pancarı, vb.) ve nişasta bitkilerinden (örneğin; mısır, buğday, vb.) biyoetanol üretmek için kullanılır. Üretim maliyetini düşürmek için biyokimyasal dönüşümde tarımsal ve endüstriyel atıkların yan ürünleri kullanılmaktadır. Fermantasyondan önce, asit veya alkali hidrolizi gibi bir ön muamele aşaması gerekir, çünkü lignin ve hemiselüloz ortamdan uzaklaşır ve ön muamele aşamasında şekerler hidroliz edilir. Bu şekilde fermantasyon ürününün verimi artar ve üretim maliyeti düşer.

Anaerobik sindirimde biyokütle (% 80-90 nem içeriğine sahip) havasız ortamda metan, karbondioksit ve az miktarda hidrojen sülfid içeren bir gaz karışımına ayrıştırılır. Metanojenik bakteri gibi bir bakteri karışımı kullanılmaktadır. Anaerobik sindirim, hidroliz, asidogenez, asetogenez ve metanogenez olmak üzere dört aşamada meydana gelmektedir. Birinci aşamada, çözünmeyen organik bileşiklerin, hidrolazlar ile çözünür bileşiklere dönüştürüldüğü hidroliz gerçekleşir. Daha sonra, çözünür bileşikler asidogenez aşamasında kısa zincirli organik asitlere, alkollere, aldehitlere ve karbondioksite dönüştürülür. Ardından asetogenez aşamasında asetatlardan karbondioksit ve hidrojen üretilir. Metanogenez olan son aşamada, metanojenik bakteriler tarafından üçüncü aşama ürünlerden metan üretilir. Ayrıca, biyogazın bileşimi büyük ölçüde substrat bileşimine bağlıdır. Örneğin, en yüksek metan verimi (1014 m³/ton), lipitlerden elde edilebilirken, en düşük metan verimi (415-496 m³/ton) karbonhidrat ve proteinlerin dönüşümünden elde edilir [21].

1.5 Biyokütle Olarak Kullanılan Tarımsal ve Endüstriyel Atıklar

Tarımsal ve endüstriyel uygulamalar gıda, yem, tekstil vb. çeşitli sektörlerde önemli ölçüde katkıda bulunur, ancak büyük miktarda atık oluşmasına neden olur. Bol miktarda karbonlu (lignin, selüloz, hemiselüloz, nişasta ve pektin) ve azot rezervli yenilenebilir ve ucuz tarımsal atıklar, farklı endüstriyel ürünlerin düşük maliyetli üretimi için ideal bir başlangıç maddesi olarak işlev görebilmektedir.

1.5.1 Buğday ve mısır samanı

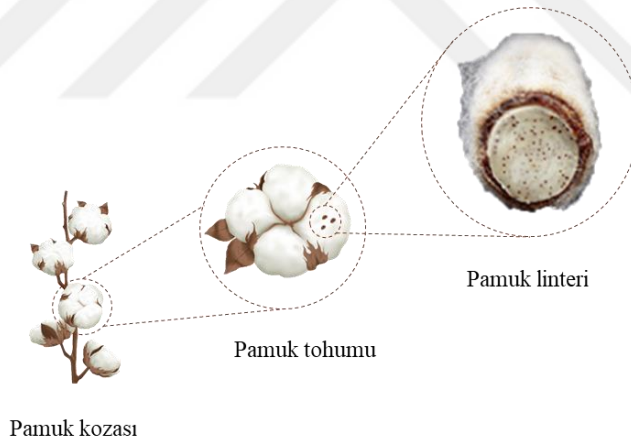
Buğday tanelerinin toplanmasından sonra elde edilen bir yan ürün olan buğday samanı yıllık 529 milyon ton üretime sahiptir. Hayvan yemi olarak kullanımının dışında içerdiği selüloz, hemiselüloz ve lignin bileşenleriyle umut vaadedici bir biyokütle

türüdür. Buğday samanı, selüloz (% 34-40), hemiselüloz (% 20–25) ve lignin (% 20)'den oluşmaktadır.

Büyük ticari tarım bitkilerinden bir diğeri olan mısır, dünya genelinde büyük miktarlarda yetiştirilmektedir. Mısır samanı zengin hemiselüloz ve selüloz kaynağıdır, ancak önemli miktarda lignin de içerir [22].

1.5.2 Pamuk linteri

Pamuk bitkisi ekvatorun kuzey ve güneyindeki subtropikal ve tropik bölgelerde yetişen yıllık bir çalıdır. Pamuk linteri ya da linter, pamuk bitkisinden elde edilen tohum lifleridir. Şekil 1.8'de pamuk linterinin yapısı şematik olarak verilmiştir. Pamuk linteri, dünya çapında kağıt üretimi, selüloz türevlerine ve rejenere edilmiş elyaflara dönüşüm için değerli bir selüloz hammaddesi olarak kabul edilir. Linter lifleri, fiziksel olarak kıvrımlı, gözenekli ve hacimli bir yapıya sahip olması nedeniyle üç boyutlu bir karaktere sahiptir. Bu nedenle kimyasal reaktiflere karşı yüksek reaktivite gösterir. Saflaştırılmış pamuk linterleri genel olarak lignin içermez, kül oranı düşüktür ve yüksek alfa selüloz içeriğine sahiptir [23].



Şekil 1.8 : Pamuk linteri.

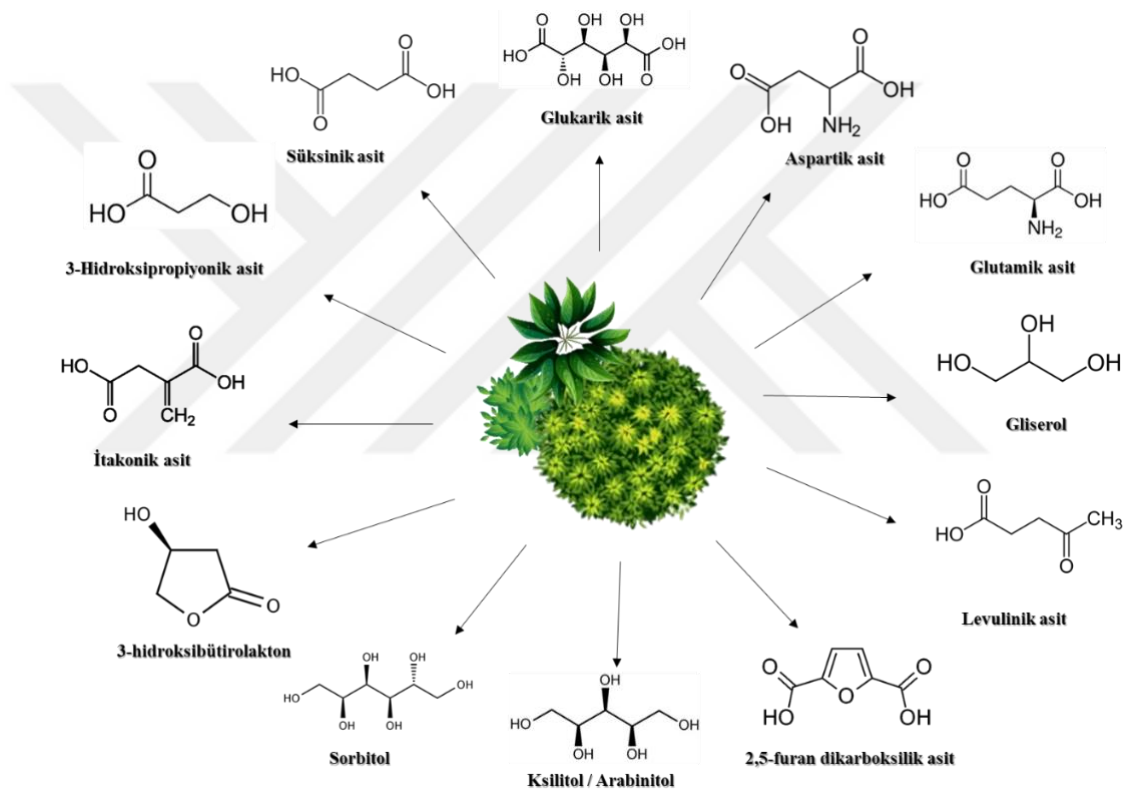
1.5.3 Tekstil atığı olan hav

Tekstil sektöründe kullanılan bir dokuma makinesinde birikmiş olan veya kumaşa dahil edilen ince veya kısa liflere hav denilmektedir [24]. Kumaşlar genel olarak çözümlenebilir ve atık ipliklerinden oluşmaktadır. Hav içeren kumaşlara bu iki ipliğe ek olarak % 100 pamuk olan hav ipliği konulmaktadır. Tekstil endüstrisinde kumaşlar dokunduktan sonra makinelerde kalan bu kısa lifler atık durumundadır ve herhangi bir kullanım alanı

yoktur. Selüloz içeriği yüksek olan bu kısa lifler termokimyasal prosesler ile değerli kimyasallara dönüştürülebilir olması nedeniyle yeni kullanım alanı oluşturmaktadır.

1.6 Katma Değeri Yüksek Kimyasallar

Araştırma laboratuvarları olan ABD Pasifik Kuzeybatı Ulusal Laboratuvarı ve ABD Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı biyokütle türevi olan 300 potansiyel kimyasal arasından on iki kimyasal tanımlamışlardır. Bu kimyasallar öncü kimyasalları olarak bilinir ve biyorafinerideki yapı taşı niteliğindedirler. Şekil 1.9’de biyokütle türevi 12 değerli kimyasal türü verilmiştir.

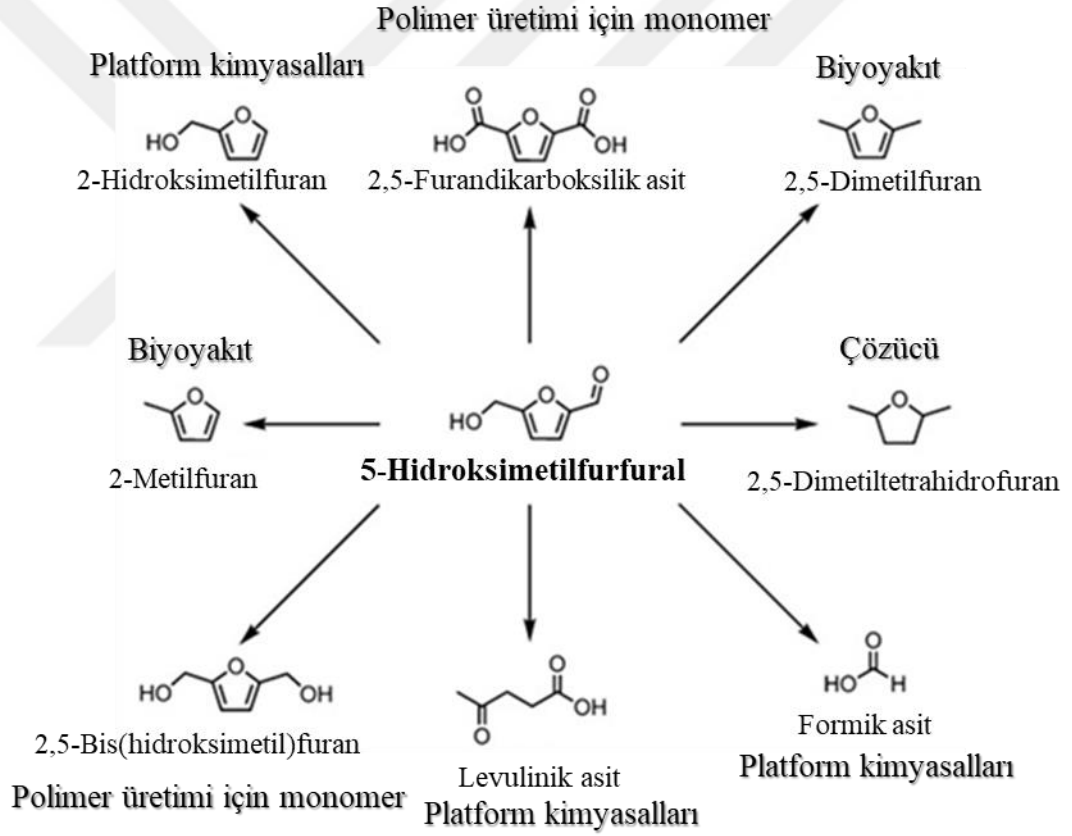


Şekil 1.9 : Biyokütle türevi 12 değerli kimyasal.

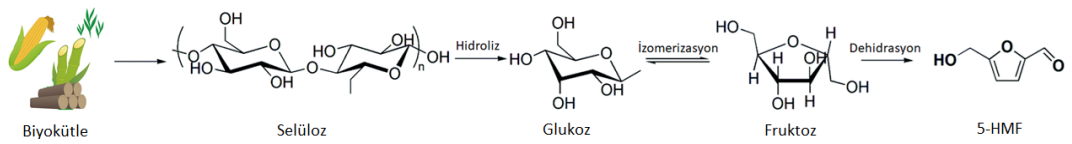
1.6.1 5-Hidroksimetilfurfural (5-HMF)

19. yüzyılın sonlarında, 5-HMF okzalik asit varlığında, fruktoz ve sakkarozdan oluşan bir reaksiyon karışımından ayrılmasıyla keşfedilmiştir ve keşfedildiği zamandan bu yana önemli bir araştırma konusu olmuştur. HMF biyobazlı ve katma değeri yüksek kimyasalların eldesinde, polyester, poliüretan, poliamid gibi birçok polimerik malzemenin üretiminde anahtar bir kimyasaldır. Şekil 1.10’da 5-HMF’nin kullanım alanları yer almaktadır. Avantium isimli Hollanda firması şekerlerden elde edilen

furan bileşiklerini ‘Uyuyan dev’ olarak nitelendirip, bu bileşiklerin gelecekte petrol türevli plastik ve yakıtların yerini alacağını belirtmektedir [25]. HMF üretiminde sakkaroz, selüloz, inülin veya selüloz gibi polisakkaritler, başlangıç materyali olarak kullanılabilir. Ancak HMF üretimi için öncelikle polisakkaritlerin monosakkaritlere hidroliz edilmesi gerektiğinden, bu dönüşüm prosesinde monosakkaritlerin kullanması daha avantajlıdır. Bu yüzden HMF dünyanın birçok yerinde endüstriyel olarak fruktozdan üretilmektedir. Fruktozun HMF’ye dönüşümü % 100 iken glukoz ve sakkarozun HMF’ye dönüşümü % 60-70 arasındadır [26]. Şekil 1.11’de 5-HMF sentezi verilmiştir. Lignoselülozik/selülozik biyokütlelerin hidrolizi ile polisakkarit ve monosakkaritler elde edildiği için son yıllarda biyokütleden HMF üretimi ve verim artırma çalışmaları önemli araştırma konuları arasındadır.



Şekil 1.10 : 5-HMF kullanım alanları [25].

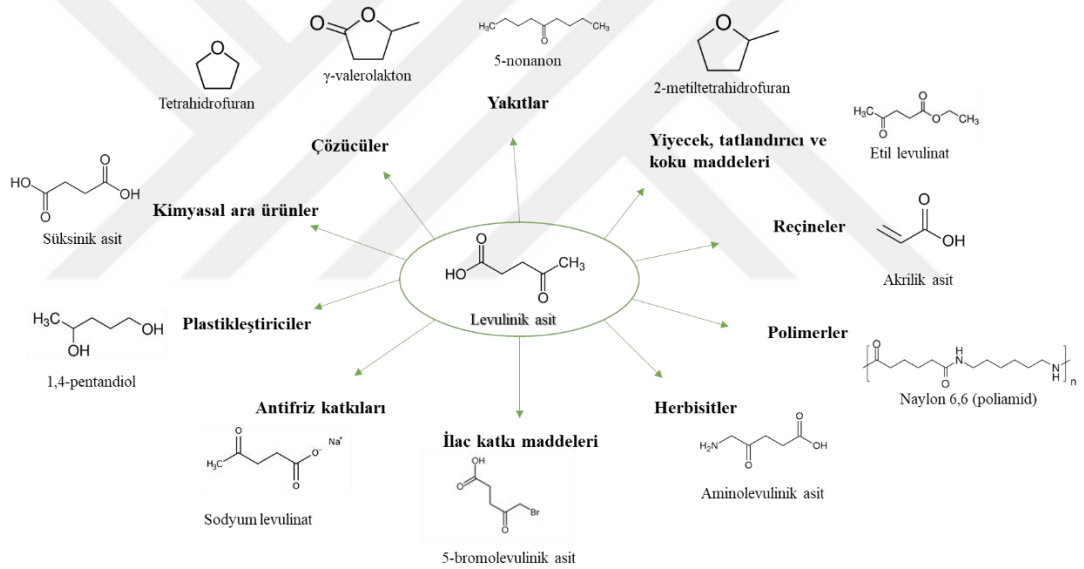


Şekil 1.11 : 5-HMF sentezi.

Biyokütlerin yapısında bulunan selüloz ve hemiselülozun hidrolizi ile glukoz molekülü ortaya çıkar. Glukozun izomerizasyonu ile fruktoz oluşur ve dehidrasyon reaksiyonu ile 5-HMF sentezlenir.

1.6.2 Levulinik asit

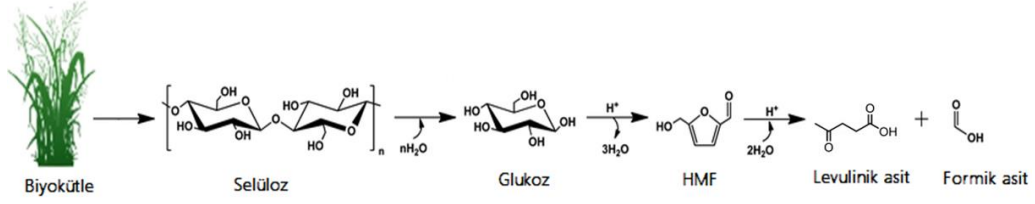
Levulinik asit ilk kez 1840 yılında profesör G.J. Mulder tarafından sakkarozun mineral asit ile yüksek sıcaklıkta ısıtılması sonucu sentezlenmiştir. İlaçlar, çözücüler, yakıt ve yağ katkıları, plastikleştiriciler gibi birçok maddenin üretiminde kullanılmaktadır [27]. Bununla birlikte, alkol varlığında esterifikasyon yoluyla levulinat esterlere dönüştürülmesinin de levulinik asidin yaygın kullanım alanlarından biri olduğu bilinmektedir. Elde edilen levulinat esterleri ise sıvı hidrokarbon yakıtların üretimi için katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Şekil 1.12’de levulinik asitin kullanım alanları bulunmaktadır.



Şekil 1.12 : Levulinik asit kullanım alanları [27].

Lignoselülozik biyokütlenin hidrolizi ile selüloz ve hemiselüloz molekülleri beş veya altı karbonlu şekerlere dönüşür ve bu şekerlerin belirli sıcaklıkta, asit katalizli olarak bir dizi reaksiyonu sonucu levulinik asit sentezlenir [28]. Şekil 1.13’de biyokütleden levulinik asit sentezi şematik olarak verilmiştir. LA genellikle heksoz şekerlerinden üretilir, fakat son yıllarda biyokütle kaynaklarından ve tarımsal atıklarından üretilmesi, hammaddelerin ucuz ve kolay ulaşılabilir olması nedeniyle son derece ilgi çekici bir başlık haline gelmiştir. Ayrıca levulinik asit ABD Enerji Bakanlığı (US DOE) tarafından belirlenen gelecekte petrol türevli ürünlerin yerini alabilecek, birçok

biyoyakıt için yapı taşı olacak ‘Biyokütle Kaynaklı 12 Değerli Kimyasal’ içerisinde yer almaktadır.



Şekil 1.13 : Levulinik asit sentezi.

1.7 Biyokütleden 5-HMF ve Levulinik Asit Üretiminde Çözücü Sistemleri

Lignoselülozik veya selülozik biyokütle materyallerinin değerli kimyasallara dönüşümünde kullanılan çözücüler; tek fazlı sistem (sulu çözücü, organik çözücüler), iki fazlı sistem (organik-iyonik sıvı veya organik-su) ve iyonik sıvı olmak üzere genel olarak üç gruba ayrılmaktadır. Karbonhidratların dehidrasyonu için su bazlı işlemler yeşil kimya prensipleri açısından daha avantajlıdır. Su karbonhidrat substratlarının çoğunluğunu yüksek derişimlerde çözer. Bununla birlikte, 5-HMF'nin sulu ortam içinde sentezi seçici olmadığı için, levulinik asit ve çözünmeyen polimerik bileşiklere (hüminler) müteakip reaksiyonlardan dolayı düşük verim ile sonuçlanır. Organik çözücüler özellikle polar aprotik olanlar (dimetilsülfoksit (DMSO), N,N-dimetilformamid (N,N-DMF), dimetilasetamid (DMA)), karbonhidrat dehidrasyonu, 5-HMF ayrışması, yeniden hidrasyon gibi basamaklar sonucunda yüksek 5-HMF verimleri verir. DMSO, karbonhidratlar için en yüksek çözünürlüğe, 5-HMF için yüksek stabiliteye sahip olduğu için en popüler polar aprotik çözücüdür.

Yüksek kaynama noktası yüksek olan çözücülere alternatif aprotik çözücüler alkollerdir. Alkoller, biyokütleden sentezlenebildikleri, şekerler için daha iyi çözünme kapasitesi ve farklı kaynama noktalarına sahip olduklarından farklı bir çözücü tipidir. Alkoller ayrıca çevre dostu, düşük maliyetli ve kolay çalışılan reaksiyon ortamıdır.

Bir başka çözücü sistemi, nispeten daha yüksek katalitik aktivite gösteren hem çözücü hem de katalizör olarak kullanıldığı bildirilen iyonik sıvılardır (IL). IL'ler, polimerik karbonhidratları çözmek için olağanüstü bir kapasiteye sahiptir ve bunun sonucunda, lignoselülozik biyokütlenin ön işleminde potansiyel çözücü olarak kullanılırlar. Toksiklik, maliyet, aşındırıcılık ve geri dönüştürülebilirlik, endüstriyel işlemlerde IL'lerin uygulanabilirliğini kısıtlamaktadır.

İki fazlı sistem reaktif faz ve ekstraksiyon fazından oluşur. Reaktif faz olarak imidazolium bazlı IL, ekstraksiyon fazı olarak ise organik çözücü içeren iki fazlı bir sistem, işletme maliyetini en aza indirerek enerji ihtiyacını azaltma avantajına sahiptir. Bununla birlikte, bu sistemin zorluklarından biri, 5-HMF ekstraksiyonunu engelleyen ve HMF verimine yol açabilen reaktif ve organik fazın birbirine karışmama durumudur.. Çizelge 1.3'te 5-HMF üretiminde genel katalitik süreç üzerinde seçicilik, maliyet, çevresel etki vb. ile ilgili olarak çeşitli çözücü sistemlerinin güçlü ve zayıf yönleri vurgulanmaktadır [29].

Çizelge 1.3 : 5-HMF üretiminde çeşitli proseslerdeki çözücü sistemlerinin güçlü ve zayıf yönleri [29].

Çözücü Türleri	Seçicilik	İzole Edebilirlik	Dönüşüm üzerine etkisi	Çevre faktörü	Maliyet	İşlenebilirlik
Tek faz						
Su	-	-	-	+	++	-
DMSO	+++	-	++	-	+	-
İyonik sıvı	+++	-	++	-	-	-
Düşük kaynama noktasına sahip çözücüler	++	++	++	++	++	++
İki faz						
Organik çözücü/Su	+	+	+	+	+	+
Organik çözücü/İyonik sıvı	++	+	+	-	-	-

İki fazlı su-organik çözücü sisteminin çözünürlük ve reaksiyon etkinliği açısından daha uygun olduğu görülmektedir. Bu sistemde, sulu faz reaktif faz olarak işlev görürken, organik faz ise oluşumundan hemen sonra yerinde ekstraksiyon ve ürün birikimi sağlar. Sonuç olarak, bu yöntem, reaktif sulu fazın kolay ayrılmasını ve yeniden kullanılabilirliğini göstermektedir. İki fazlı su-organik çözücü sisteminin çekiciliğine rağmen, HMF'yi izole etmek için oldukça fazla miktarda ekstraksiyon çözücüsü gerekebilir.

1.8 5-HMF ve Levulinik Asit Üretiminde Kullanılan Katalizörler

Biyokütle materyallerinin 5-HMF ve levulinik asite dönüşümünde homojen ve heterojen olmak üzere iki farklı tipte katalizör kullanılır. Bu katalizör tipleri katı asit,

mineral asit, organik asit ve metal içerenler gibi farklı fiziksel ve kimyasal özellikleri olan malzemelerdir.

1.8.1 Homojen katalizörler

Tek fazlı katalizörlerdir. Reaktifler ve katalizörlerin aynı fazda olması nedeniyle, homojen kataliz işlemindeki difüzyon ve ısı transferi çok yüksektir. Bu katalizörlerin seçicilikleri yüksek olmasına rağmen yeni dönüşüm prosesleri uzun ve maliyetli olduğundan tekrar kullanılabilirliği düşüktür. Mineral asitler ve metal tuzları homojen katalizör sınıfına aittirler. Homojen mineral asitlerin kullanımı şekerlerin sulu çözeltilerinin LA'ye kimyasal olarak dönüştürülmesinde kullanılan en eski yöntemlerdendir. HCl, H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄ gibi mineral asitlerin, kolay ulaşılabilirlik ve yüksek verim etkileri nedeniyle kullanımı yaygındır. Bu etkiler, derişime, çözünürlük sabitine, kullanılan hammaddenin türüne, reaksiyonun kararlılığına, sıcaklık ve zamana bağlıdır. LA ve HMF üretiminde dikkate değer katalitik aktivite gösteren FeCl₃, CrCl₃, CuCl₂, AlCl₃, InCl₃ gibi metal tuzları da homojen katalizörlere örnektirler.

1.8.2 Heterojen katı asit katalizörler

Bir destek malzemesi üzerinde farklı kimyasal özellikleri bulunan faz bölgelerine sahip katalizörlerdir. Homojen katalizörlere göre birçok avantajı bulunmaktadır. Heterojen katalizör için uygulanan sıcaklık homojen süreçle karşılaştırıldığında daha yüksektir. Aynı katalizör üzerinde farklı faz bölgeleri bulunduğundan farklı katalitik özelliklere sahip aktif bölgeler barındırır. Bu katalizörler, yeniden aktive edici bir işleme süreci gerektirir, ancak buna rağmen maliyeti uygundur. Heterojen katalizörlerin seçiciliği üzerinde bulunan bölgelerin aktifliğine göre değişiklik gösterir.

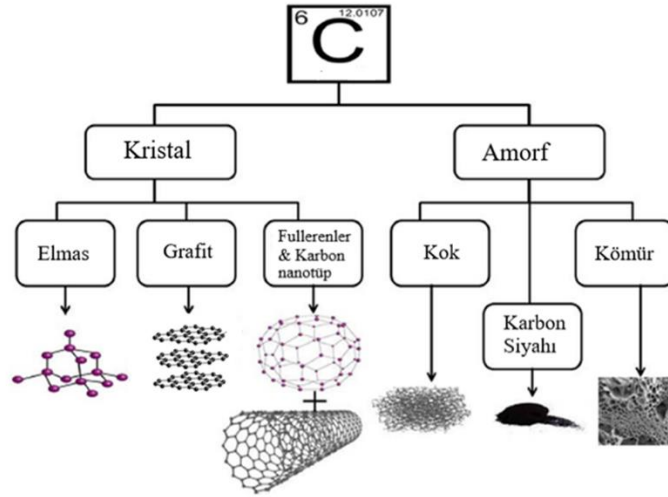
Biyobazlı çözülebilir şekerlerden LA ve HMF sentezi için heterojen katalizörlerin kullanımı da oldukça yaygındır. Çünkü heterojen katı asit katalizörler; reaksiyon karışımından kolaylıkla ayrılabilir ve geri dönüştürülebilirler. Ayrıca, bu katalizörler ile yüksek sıcaklıklarda çalışabilmek mümkündür ve seçiciliği artırmak için yüzey asiditesi değiştirilebilmektedir. Bu özellikler katı asit katalizörleri endüstriyel kullanım için uygun hale getirir [30]. Mineral asitlerin geri kazanılamaması, korozif ve zararlı etkileri nedeniyle, katı asit katalizörler daha cazip hale gelmiştir. Bu katalizörler Brønsted ve/veya Lewis asidik alanlarına sahiptir. Heterojen Brønsted

asitleri arasında, asidik iyon değiştirici reğineler (örneğin; Amberlist, Dowex), heteropoliasitler (örneğin; $H_{0,5}Cs_{2,5} [PW_{12}O_{40}]$) ve bunların türevleri bulunur. Katı Lewis asitleri, metal oksitleri ve bunların sülfatlanmış/fosfatlanmış türevlerini içerir. Killerin ve zeolitlerin de bulunduğu karışık Brønsted ve Lewis asit merkezleri bulunan katalizörler, sistemin genel asitliği göz önünde bulundurularak istenilen asitlik özelliklerinde sentezlenebilir [31].

1.8.2.1 Karbon destekli katalizör materyalleri

Evrende en bol bulunan dördüncü element olan karbon, yeryüzündeki gerçek sıcaklıklarda polimer oluşturabilen bir elementtir. Genellikle, karbon malzemeler kömür, elmas ve grafit olmak üzere üç formda bulunur. Karbon atomik düzenlenmelerine ve hibridizasyon durumuna bağlı olarak farklı allotroplara sahiptir. Karbon allotropları Şekil 1. 14’de özetlenmiştir [32].

Gözenekli malzemeler gözenek yapısına göre üç farklı sınıfa ayrılır; 2 nm’den küçük gözenek çapı olanlar mikro gözenekli, 2-50 nm aralığında çap gözeneklerine sahip olanlar mezo ve 50 nm’den daha büyük bir çapa sahip olanlar makro gözenekli yapılar olarak adlandırılırlar. Homojen dağılmış çok çeşitli mikro ve makro gözeneklere sahip olan aktif karbon çoğunlukla kömürden elde edilir. Klasik aktif karbon ve karbon siyahı mikroporozitesi nedeniyle katalizör, elektrokimya, yakıt hücresi, biyomedikal cihazlar, enerji depolama vb. alanlarda kullanılabilir. Biyokütle kaynaklı aktif karbonun kullanımı başlangıç materyallerinin ucuz ve bol bulunması nedeniyle birçok uygulamalarda tercih edilmektedir. Ayrıca başlangıç materyallerinin karbonizasyonundan sonra farklı kimyasallar kullanılarak yüzey modifikasyonu yapmak da mümkündür [32]. Karbon materyaller istenilen gözenek boyutu ve son ürünün şekilsel özellikleri göz önünde bulundurularak çeşitli yöntemlerle sentezlenebilir. Genel olarak, karbon malzemelerin sentez maliyeti ve yüzey özellikleri Çizelge 1.4’te özetlenmiştir.



Şekil 1.14 : Karbon allotropları [32].

Çizelge 1.4 : Katalizör desteği olan farklı karbon malzemelerinin yüzey özellikleri ve maliyeti [32].

Karbon Malzeme	Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek hacmi (cm ³ /g)	Maliyet
Grafit	10-100	0,01-0,1	Düşük
Aktif Karbon	1000-3500	0,6-2	Düşük
Karbon Nanotüp	120-500	2-2,5	Yüksek
Grafen	1500-2500	2-2,5	Yüksek
Karbon fiber	1000-3000	0,3-0,7	Orta
Karbon aerojel	400-1000	2-6	Düşük

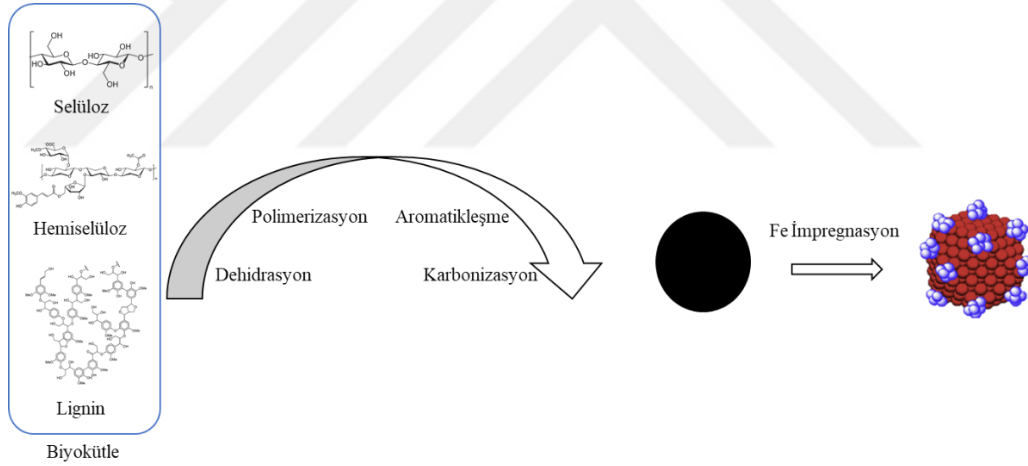
Tüm malzemeler arasında aktif karbon, diğer karbon formlarına kıyasla daha yüksek bir yüzey alanına ve gözenek hacmine sahip olmasına rağmen daha düşük üretim maliyetine sahiptir. Bununla birlikte grafen, aktif karbon ile karşılaştırılabilir gözenek hacmine ve yüzey alanına sahiptir, ancak daha yüksek üretim maliyeti gerektirir. Karbon destek materyali sentezi alanındaki araştırmalar yoğun olarak nano karbon materyali gelişimi üzerine odaklanmaktadır. Karbon nanotüpler, grafen oksitler, karbon nanohornlar, karbon monolitler ve karbon nanoparçacıklar kayda değer fiziksel özelliklerinden ve çok yönlü kullanım avantajlarından dolayı geniş ölçüde üretilmektedir. Karbon nanotüplerin sentezi 1991'de başlamıştır. Karbon nanotüpler, yüksek yüzey alanına, iyi elektron iletkenliğine ve içi boş geometriye sahip malzemelerdir.

Yıllar geçtikçe nanopartiküller çevre ve tıbbi alanlarda geniş bir uygulama alanı bulmuştur. Karbon nanoparçacıkları genel olarak doğada hidrofobiktir ve suda

dağılamaz. Ancak, yüzeye hidrofilik grubun eklenmesi ile suda dağılabilir, seçici kimyasal işlemlerde ve tıbbi alanda kullanıma uygun hale getirilebilir.

1.8.2.2 Magnetik karbon nano-materyaller

Nano boyutlu malzemeler olağanüstü fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir. Karbon nano malzemelerdeki manyetik özellik performansı artıran faktördür. Manyetik karbon nanomalzemeler kataliz de dahil olmak üzere süper kapasitans, adsorpsiyon, enzim immobilizasyonu, CO₂ tutma ve biyosensör gibi çeşitli alanlarda kullanılabilir. Manyetik nano malzemelerin en önemli özelliği, hareketlerini yönlendirme ve manyetik alanlar kullanarak bunları diğer ortamlardan ayırma kolaylığıdır. Biyokömür kullanımında düşük adsorpsiyon, düşük gözenek boyutu ve reaksiyon ortamından zor ayrılma gibi yaygın sorunlar bulunmaktadır. Bu nedenle, biyokütle matrisinde manyetik nano malzemelerin kullanılması, bahsedilen sorunların üstesinden gelmeyi sağlar Şekil 1.15'te biyokütle materyallerinden magnetik karbon nano malzemelerin üretimi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.15 : Biyokütleden magnetik karbon nano malzemelerin üretimi [33].

Manyetik özelliklerin dahil edilmesi, malzemenin yüksek yüzey alanına sahip adsorpsiyon kapasitesini artırır. Ayrıca, bu manyetik parçacıklar manyetik alanın kullanımıyla kolayca ayrılabilir, bu nedenle biyokömürün filtrasyon ve santrifüjleme yoluyla ayrılmasıyla ilgili işlemlere artık ihtiyaç duyulmaz. Bu şekilde, toplam işlem maliyeti azalır.

Tarımsal atık biyokütle, düşük maliyetli bir öncüdür ve bu nedenle sıklıkla uygun maliyetli manyetik karbon nano-kompozit malzemelerin üretimi için kullanılmaktadır.

Ayrıca aktif karbon, çok yönlü bir materyal olarak kabul edilir, ancak katalizör veya adsorban olarak kullanılırken zor ayrılma gibi dezavantajları bulunmaktadır.

Atık biyokütlenin karbon nanomalzeme substratlarının üretilmesi için başlangıç malzemesi olarak kullanılması, bu atık kalıntılarının yanlış şekilde elden çıkarılmasının olumsuz etkilerini ortadan kaldıracak çekici, çevre dostu bir seçenek sunmaktadır [33].

1.9 Literatür Araştırması

Chen ve ark., kağıt havlu atığından çevre dostu ve ekonomik olarak uygun koşullarda levulinik asit üretmeyi hedeflemişlerdir. Bu amaçla sulu ve katı Brønsted asitleri kullanmışlardır. Katı asit katalizör olarak Amberlyst 36 kullanmış ve ilk 20 dakika içerisinde yaklaşık % 30 C mol LA elde etmişlerdir. Sıvı asit katalizör olarak ise 150°C'de 1 M H₂SO₄ kullanmışlar ve 60 dakika içerisinde % 40 C mol LA elde etmişlerdir. Çalışmaları sonucunda Amberlist-36 katalizörünün LA üretimi üzerine etkisinin hızlı olduğunu fakat maksimum verimin kütle transferi ile sınırlandırıldığını görmüşlerdir. H₂SO₄ ise LA üretiminde daha etkili olduğunu göstermişlerdir fakat maliyet ve çevresel etkilerin dikkate alınması gerektiğini belirtmişlerdir.

Daengprasert ve ark., lignoselülozik biyokütle olarak kasava (kasava; Güney Amerika'da yetişen karbonhidrat içeriği yüksek olan bitki) atığının sülfolanmış karbon bazlı katı asit katalizörü ile uygun reaksiyon koşullarını belirleyerek 5-hidroksimetilfurfural ve furfural üretimini incelemişlerdir. 0,05g katalizör, 1 g kasava kullanarak 250°C'de aseton/DMSO (% 70/30 a/a) ve su ağırlıkça % 10/90'lık bir karışım ortamında % 12,1 verimle HMF, % 2 verimle furfural elde etmişlerdir. Katalizörün etkinliğini kıyaslamak amacıyla aynı koşullarda homojen katalizör olan H₂SO₄ kullanarak aynı işlemleri tekrar etmişler ve % 12,2 verimle HMF, % 2 verimle furfural üretmişlerdir. Bu açıdan oldukça kararlı olan sülfolanmış karbon bazlı asit katalizörün, sülfirik asit gibi klasik asit katalizörlerin yerini alabileceğini öne sürmüşlerdir. Ayrıca katalizörün özellikle selüloz ve hemiselülozların hidrolizini arttırmada, HMF ve furfural oluşturmak üzere ksiloz ve glikozun dehidrasyonunu arttırmada önemli bir rol oynadığını belirlemişlerdir [34].

Yi ve diğ. düşük sıcaklıkta hidrotermal koşullar altında mısır samanının AlCl₃ katalizörü ile 140°C'de hidroliz olduğunu ve hemiselüloz bileşeninin dönüşüm

oranının % 85,1 selüloz ve ligninin bileşenlerinin dönüşüm oranının % 10,7 ve % 23,9 olduğunu bildirmişlerdir. Farklı çözücü ortamları ve katalizörler de kullanılan çalışmada, sadece su kullanıldığında % 2,09 verimle LA elde edilirken, su/THF çözücü sistemi kullandıklarında % 13,43 verimle LA elde etmişlerdir. Ayrıca, en yüksek LA verimini % 15,0 olarak γ -Al₂O₃/SO₄²⁻ katı asit katalizörü eşliğinde su/THF çözücü sisteminde elde etmişlerdir. [20].

Yan ve ark., yaptığı çalışmada, mısır samanının 250°C'de 4 saat hidrotermal karbonizasyonundan sonra elde edilen yarı karbonize materyalin sülfolanması ile -SO₃H, -COOH ve fenolik -OH grupları taşıyan katı asit katalizörünü elde etmişlerdir. Ardından mısır samanının iyonik sıvı [BMIM][Cl] içerisinde hazırladıkları katı asit katalizör eşliğinde 150°C'de dönüşümünü gerçekleştirmiş, % 44,1 oranında 5-HMF verimi elde ettiklerini bildirmişlerdir [35].

Lai ve ark., sülfolanmış mezogözenekli silika-magnetit nanokompozit katalizör üretmişlerdir. Bu katalizör β -1,4-glukan'ı etkili bir şekilde hidroliz etmiş, sellobiyozdan % 96'ya yakın glukoz verimi sağlarken, amorf yapıdaki selülozdan % 50 oranında glukoz verimi elde etmişlerdir [36].

Wataniyakul ve ark., 2018 yılında yaptıkları çalışmada, şeker ve selüloz dönüşümlerinde kullanılmak üzere katalizör desteği olarak kullanılan glukoz türevi karbon malzemenin hazırlanması için 180, 220 ve 250°C sıcaklıklarda ve 6, 12, 18 ve 24 saat sürelerde en uygun hidrotermal karbonizasyon koşullarını belirlemişlerdir. Farklı şartlarda hazırlanan hidrotermal karbonların benzer kimyasal ve yapısal özellikler sergilediğini ve hidrotermal karbonizasyon sonucu elde edilen sıvı fraksiyonların analizi ile karbonların kararlılığını kanıtlamışlardır. En uygun hidrotermal karbonizasyon şartlarını 220°C ve 6 saat olarak belirlemişlerdir. Bu koşullarda elde edilen sülfolanmış karbon katı asit katalizörün selüloz hidrolizi ve fruktoz dehidrasyonu için nispeten yüksek katalitik aktivite sergilediğini bildirmişlerdir. Sulu ortamda yapılan hidrotermal dönüşümde 180°C sıcaklıkta 5 dakika reaksiyon süresinde sırasıyla % 43,63±1,62 ve % 20,29±1,09 glukoz ve HMF verimi elde etmişlerdir [37].

Kim ve ark., etilen glikol (EG) bazlı bir çözücü içinde odun tozu türevli karbon katı asit katalizör kullanılarak yüksek fruktoz içeriğine sahip mısır şurubundan, petrolden bağımsız ve ekonomik olarak uygun 5-HMF üretimi geliştirmişlerdir. EG bazlı

çözücüleri, mısır şurubunun 5-HMF'ye dehidrasyonunda tersinir ara maddeleri dengede tutması nedeniyle tercih etmişlerdir. Ek olarak, düşük kaynama noktalı EG bazlı çözücüler, 5-HMF'yi ortamdan kolayca izole etmektedir. EG bazlı bir çözücüde yüksek fruktoz içeriğine sahip mısır şurubunun 5-HMF'ye dehidrasyonu hakkında parametrik bir çalışma olarak, reaksiyon sıcaklığının, başlangıçtaki fruktoz derişiminin, katalizör miktarının ve su içeriğinin reaksiyon hızı ve 5-HMF verimi üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Odun tozunun hidrotermal karbonizasyonu ile hazırlanmış amorf karbon materyallerin sülfolanmasıyla elde ettikleri katalizör sayesinde % 80 verimle 5-HMF elde etmişlerdir. Uzun süreli reaksiyon sonucunda, 5-HMF'nin levulinik aside daha seçici bir şekilde dönüşümünün gerçekleştiğini de bildirmişlerdir [38].

Sanayide üretilen yüksek fruktozlu mısır şurubunun 5-HMF'ye dönüştürülmesindeki başka bir çalışmada ise çözücü olarak kolayca buharlaşabilen 1,4-dioksan ve katyon değişim reçinesi olan Amberlist-15 katı asit katalizörü kullanılmıştır. Katalizör miktarı, substrat derişimi ve reaksiyon sıcaklığı dahil olmak üzere parametrik varyasyon çalışmaları yapmışlar ve 100°C'de 3 saat sürede % 80 verimle 5-HMF elde etmişlerdir. Heterojen katı asit katalizörün ortamdan kolaylıkla uzaklaşması ve çözücünün kolayca buharlaşabilmesi 5-HMF'nin ticarileşmesinin önündeki en büyük engel olan saflaştırma basamaklarında kolaylık sağlamıştır. Filtreleme, buharlaştırma ve ekstraksiyon ile % 72 verimle 5-HMF izole etmişler ve ¹H-NMR ile karakterize ederek saflığının bir sonraki reaksiyon adımında kullanım için yeterli olduğunu bildirmişlerdir [39].

Hu ve arkadaşları yaptıkları çalışmada selülozun etkili hidrolizi için magnetit özelliği bulunan sülfonil (-SO₃H), karboksil (-COOH) ve fenolik (-OH) gruplara kıyasla, daha güçlü bir elektronegativiteye sahip olan -Cl grupları içeren mikrokristalin selüloz kullanarak katı asit katalizör sentezlemişlerdir. Pirinç selülozu ile 130°C reaksiyon sıcaklığında hazırladıkları katalizörü kullanarak iyonik sıvı içerisinde % 78 toplam indirgen şeker verimi elde etmişlerdir. Ayrıca, hazırladıkları katalizörü bir mıknatıs kullanarak reaksiyon karışımından kolayca ayrılabilmiş ve beş kez art arda kullandıklarında katalizörün aktifliğini kaybetmediğini ortaya koymuşlardır. Doğrudan pirinç kullanımı ile % 73,2 oranında toplam indirgen şeker miktarına ulaştıklarını bildirmişlerdir [40].

1.10 Hipotez

Atık biyokütle materyallerinden farklı katı asit katalizörler kullanılarak hidrotermal yöntem ile katma değeri yüksek kimyasallar olan 5-HMF ve levulinik asit üretilmektedir.



2. MATERYAL VE METOD

2.1 Materyal

Bu çalışmada lignoselülozik materyal olarak buğday samanı ve mısır samanı; selülozik materyal olarak linter ve hav; model bileşik olarak ise mikrokristalin selüloz kullanılmıştır. Buğday samanı ve mısır samanı Adana'daki lokal satış noktalarından; linter ER-MO Pamuk İhracat, İthalat Tic. Ltd. Şti. (Adana) firmasından; hav ise ÖzÜç-El Tekstil firması'ndan temin edilmiş ve her bir biyokütle kullanılmadan önce parçalayıcıda boyutları küçültülmüştür.

2.1.1 Kullanılan kimyasallar

- H_2SO_4 (% 95-98, Merck): Lignin içeriğinin belirlenmesinde lignoselülozik maddelerin parçalanması ve izole edilen selülozun renginin ağartılması ve katalizörlerin asitlik özellik kazanması için kullanılmıştır.
- Silikon yağı (Sigma-Aldrich): Katalizörlere asitlik özellik kazandırılmasında $150^{\circ}C$ ' de geri soğutucu sisteminde ısıtma amacıyla kullanılmıştır.
- Monoetanolamin ($NH_2CH_2CH_2OH$) (\geq % 98 Sigma Aldrich): Selüloz içeriğinin belirlenmesinde yüksek kaynama noktasına sahip olması ($\sim 170^{\circ}C$) ve iyi bir çözücü olması nedeniyle lignoselülozik materyallerin parçalanmasında kullanılmıştır.
- $NaOCl$ (% 6-14 aktif klor, Merck): İzole edilen selülozun renginin ağartılması için kullanılmıştır.
- NH_4OH (% 28-30, Across Organics): Selüloz içeriğinin belirlenmesinde, izole edilen selülozu yıkama aşamasında asitliğin giderilmesi için kullanılmaktadır.
- CH_3COOH (% 100, Merck): Selüloz ve hemiselüloz içeriğinin belirlenmesinde fazla bazik olan çözeltinin pH'ını düşürmek için kullanılmıştır.
- KOH (% 85, Panreac): Hemiselüloz içeriğinin belirlenmesinde kuvvetli baz olması nedeniyle lignoselülozik materyallerin parçalanmasında kullanılmıştır.

- Etanol (Absolute, Merck): Hemiselüloz içeriğinin belirlenmesinde, hemiselülozu çöktürmek için kullanılmıştır.
- Dinitrosalisilik asit (DNS) (% 98, Sigma Aldrich): Hidroliz çözeltilerinin, toplam indirgen şeker içeriğini belirlemek için kullanılmıştır.
- Susuz Na₂SO₃ (Panreac): Hidroliz çözeltilerinin, sulu çözeltisindeki çözünmüş oksijeni ortamdan almak için toplam indirgen şeker içeriğini belirlemek üzere kullanılmıştır.
- Potasyum sodyum tartarat tetrahidrat (% 99, Horasan Kimya): Hidroliz çözeltilerinin, toplam indirgen şeker içeriğini belirlemek için kullanılmıştır.
- NaOH (Panreac): Hidroliz çözeltilerinin, toplam indirgen şeker içeriğini belirlemek için kullanılmıştır.
- D-Glukoz (Sigma Aldrich): Hidroliz çözeltilerinin, toplam indirgen şeker içeriğini belirlemek için ve HPLC’de standart olarak kullanılmıştır.
- D-Fruktoz (VWR Chemicals): HPLC’de standart olarak kullanılmıştır.
- 5-HMF (Sigma-Aldrich): HPLC’de standart madde olarak kullanılmıştır.
- Levulinik Asit (Sigma-Aldrich): HPLC’de standart madde olarak kullanılmıştır.
- Amonyum metatungsten hidrat (% 99, Honeywell): Destek materyali üzerine tungsten yüklemek üzere kullanılmıştır.
- Zirkonyum (IV) oksit (% 99, Sigma-Aldrich): Destek materyali olarak kullanılmıştır.
- Metanol: HPLC analizlerinde mobil faz olarak kullanılmıştır.
- H₃PO₄ (% 85, Merck): HPLC analizlerinde sulu mobil fazın asitlendirmek üzere kullanılmıştır.
- Asetonitril (% 99, Fluka Analytical): HPLC analizlerinde mobil faz olarak kullanılmıştır.
- Mikrokristalin selüloz (Avicel, Sigma-Aldrich): Model bileşik olarak 5-HMF ve levulinik asite dönüşümde kullanılmıştır.
- Amberlist-15 (Sigma-Aldrich): Ticari katalizör olarak kullanılmıştır.
- Çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT, I.D. 2-6 nm, O.D. 10-15 nm, L. 0,1-10µm): Yüzeyi modifiye edilerek katalizör olarak kullanılmıştır.
- Halloysit: Yüzeyi modifiye edilerek katalizör olarak kullanılmıştır.

2.1.2. Kullanılan araç ve gereçler

- 100 mL hacimli Parr 4593 Model Micro Bench top reaktör
- Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi cihazı (HPLC) Agilent/1200 Serisi
- Fourier Transform Infrared (FTIR) cihazı
- UV-VIS Spektrofotometre (200-1100 nm) Agilent/Carry60
- Vakum pompası
- Döner buharlaştırıcı (Rotary evaporatörü)
- Ultrasonik banyo
- Manyetik karıştırıcı ısıtıcı
- Blender (Parçalayıcı)
- Vorteks karıştırıcı
- Etüv
- Tüp fırın
- Hassas terazi
- pH metre
- HPLC kolonları; ACE C18, InertSustain-NH₂
- Pastör pipeti
- Mikro pipet
- Cam malzemeler (Huni, beher, erlen, pipet, balon joje, gooch hunisi, petri kabı, saat camı, alümina kroze, rodajlı balon, bubler, mezür, geri soğutucu, termometre vb.)
- 0,22 µm - 0,45µm'lik filtre
- Mavi bantlı süzgeç kağıdı
- Desikatör

2.2 Metod

2.2.1 Biyokütle materyallerinin nem miktarının belirlenmesi

Biyokütle materyalinin nem içeriğini belirlemek amacıyla sabit tartıma getirilen tartım kaplarına ± 1 mg hassasiyetle tartılmış 1,00 g biyokütle konulmuş ve 105°C' deki etüvde bekletilmiştir. Her bir saatte tartım alınarak sabit tartıma gelen biyokütle materyallerinin içerdiği kütlece yüzde nem miktarları hesaplanmıştır. İşlemler her

numune için üç tekrarlı olarak yapılmıştır. Biyokütlerdeki % nem miktarları aşağıdaki formülle hesaplanmıştır ;

$$(\%) \text{ Nem Miktarı} = ((G2-G1)/G2) *100 \quad (2.1)$$

Formül 2.1’de görüldüğü üzere G1 nemi uzaklaşmış biyokütle miktarını (g), G2 ise başlangıçta alınan biyokütle miktarını (g) ifade etmektedir.

2.2.2 Biyokütle materyallerinin kül miktarının belirlenmesi

Biyokütle materyallerinin kül miktarlarını belirlemek amacıyla 600°C’ deki fırında alümina krozeler sabit tartıma getirilmiştir. Sabit tartıma gelen krozelere ± 2 mg hassasiyetle tartılmış olan 0,10 g biyokütle konulmuştur. Krozeler tekrar 600°C’ deki fırına konularak biyokütlerin içerdiği tüm organik kısım giderilene kadar fırında bekletilmiştir. Krozeler fırından çıkarılıp desikatörde soğutulduktan sonra iki tartım arasındaki fark 2 mg oluncaya kadar işlemler tekrarlanmıştır. İşlem sonunda sabit tartıma getirilmiş biyokütle materyallerinin kütlece yüzde kül miktarı hesaplanmıştır. İşlemler her numune için üç tekrarlı olarak yapılmıştır. Biyokütlerdeki % kül miktarı aşağıdaki gibi hesaplanmıştır;

$$(\%) \text{ Kül Miktarı} = (G1/G2) *100 \quad (2.2)$$

Formül 2.2’de görüldüğü üzere G1 elde edilen kül miktarını (g), G2 ise başlangıçta alınan biyokütle miktarını (g) ifade etmektedir.

2.2.3 Biyokütle materyallerinin lignin, selüloz ve hemiselüloz içeriklerinin belirlenmesi

Biyokütle materyallerinin lignin içeriğini belirlemek için ASTM E1721-01 metodu modifiye edilerek kullanılmıştır. Yöntem doğrultusunda 0,30 g biyokütle materyali bir tüpe alınıp, üzerine 5 mL % 72 (w/w) ’lik H₂SO₄ eklenmiş ve çözelti ultrasonik banyoda ~35-40°C’ de 2 saat boyunca bekletilmiştir. Elde edilen karışım 250 mL’lik bir balona alınarak asit oranı % 4 olacak şekilde destile su eklenmiş ve geri soğutucu altında 3 saat boyunca kaynatılmıştır. Vakumlu süzme düzeneğinde pH değeri nötr olana kadar biyokütle materyali yıkanmış ve sonrasında 105°C’ deki etüvde bir gece kurutulmuştur [41]. Kurutulan katı kısım sabit tartıma geldiğinde tartılmış, asitte çözünmeyen lignin içeriği aşağıdaki gibi hesaplanmıştır;

$$(\%) \text{ Asitte Çözünmeyen Lignin Miktarı} = (G1/G2) *100 \quad (2.3)$$

Formül 2.3'de görüldüğü üzere G1 işlem görmüş biyokütle materyalinin kurutulduktan sonraki miktarını (g), G2 ise başlangıçta alınan biyokütle miktarını (g) ifade etmektedir.

Biyokütle materyallerinin selüloz içeriğini belirlemek için 2007 yılında Foyle ve arkadaşlarının uyguladığı yöntem kullanılmıştır. Buna göre; 1,50 g biyokütle materyali alınıp üzerine 50 mL mono etanol amin eklendikten sonra geri soğutucu altında 170°C' de 3 saat boyuca kaynatılmıştır. Soğutulan çözeltiliye 100 mL su eklenerek vakumlu süzme düzeneğinde süzülmüştür. Katı kısım ~60°C civarındaki 300 mL su ile yıkanmış, sonrasında içerisinde 75 mL su olan behere alınmıştır. Üzerine 10 mL % 10 (v/v)' luk H₂SO₄ ve 10 mL 24,00 g/L NaOCl ilave edilmiştir. Elde edilen çözeltili oda sıcaklığında 5 dakika bekletilmiştir. Karışım süzildükten sonra katı kısım 15 mL soğuk su ve 15 mL % 3 (w/v)' lük Na₂SO₃ ile yıkanmıştır. Katı kısım içerisinde 50 mL su olan balona alındıktan sonra, üzerine % 6 (w/v)' lük Na₂SO₃ eklenmiş ve balon 85-90°C civarındaki su içerisinde 20 dakika boyunca inkübe edilmiştir. (Not: Çözelti rengi pembemsi (gül rengi) görünümde ise bu içerisinde lignin olduğunun göstergesidir, daha fazla ağartma işlemi yapılması gerekmektedir.) Çözelti soğutulduktan sonra, elde edilen katı kısım sırası ile; 150 mL kaynar su, hızlı bir şekilde 25 mL % 10 (w/v)' luk CH₃COOH, 50 mL deiyonize su, 150 mL kaynar su, içerisinde 2 damla NH₄OH olan 75 mL deiyonize su ve son olarak 200 mL kaynar su ile yıkanmıştır [42]. Elde edilen katı kısım etüvde 105°C' de kurutulmuş ve biyokütle materyalinin içerdiği selüloz miktarı aşağıdaki gibi hesaplanmıştır;

$$(\%) \text{ Selüloz Miktarı} = (G1/G2)*100 \quad (2.4)$$

Formül 2.4'de görüldüğü üzere; G1 işlem görmüş biyokütle materyalinin kurutulduktan sonraki miktarını (g), G2 ise başlangıçta alınan biyokütle miktarını (g) ifade etmektedir.

Biyokütle materyallerinin hemiselüloz içeriğini belirlemek için 2002 yılında Sun ve arkadaşlarının uyguladığı yöntem kullanılmıştır. Bu amaçla; 3,00 g biyokütle materyali alınıp, üzerine 100 mL 0,50 M KOH çözeltisi ilave edilerek 2,5 saat 35°C' de su banyosunda bekletilmiştir. Ancak bu sürenin ilk 35 dakikasında ultrasonik banyoda bekletilerek biyokütlenin çözelti içerisinde dağılması sağlanmıştır. Elde edilen bu karışım vakumlu süzme düzeneğinde süzülmüştür. Üstteki katı madde içerisindeki tüm hemiselülozu suya geçirmek için yaklaşık 500 mL su ile yıkama

yapılmıştır ve süzütünün pH'sı 5,5 olana dek damla damla 6 M CH₃COOH ilave edilmiştir. Çözelti hacmi yaklaşık 100 mL kalana kadar içerdiği su evaporatörde uzaklaştırılmıştır. Balon içerisine bu çözelti hacminin 3 katı etanol ilave edildikten sonra 24 saat boyunca hemiselülozun çökmesi için beklenmiştir. Oluşan çökelek mavi bantlı süzgeç kağıdı ile süzölmüş ve 50 mL % 75 (v/v)' lik etanol ile yıkanmıştır. Süzüntüde bulunabilecek hemiselülozu da alabilmek için çözelti tekrar 100 mL kalana kadar deriştirilmiştir. Bu kez elde edilen çözelti hacminin 4 katı kadar etanol ilave edilmiş ve 12 saat boyunca oda koşullarında kalan hemiselülozun çökmesi için bekletilmiştir. Oluşan çökelek aynı süzgeç kağıdının üzerinden süzölerek 40°C' de kurutulmuştur [43]. Elde edilen katı sabit tartıma geldikten sonra tartılmış ve biyokütle materyalinin içerdiği hemiselüloz miktarı aşağıdaki gibi hesaplanmıştır;

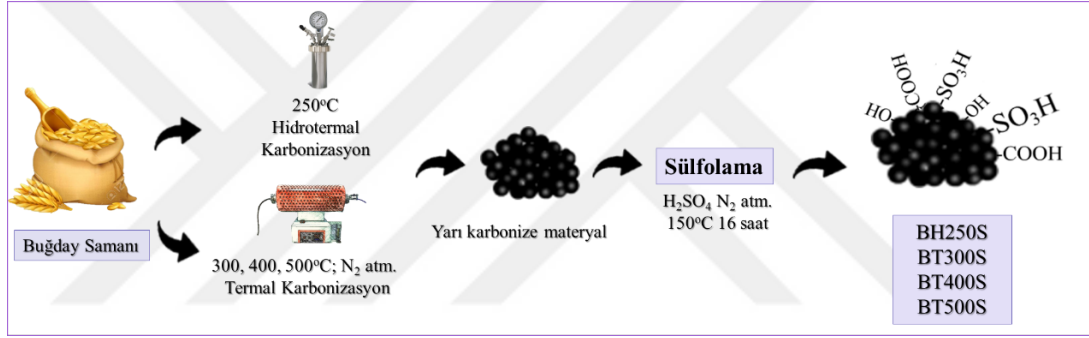
$$(\%) \text{ Hemiselüloz Miktarı} = (G1/G2) * 100 \quad (2.5)$$

Formül 2.5' de göröldüğü üzere; G1 işlem görmüş biyokütle materyalinin kurutulduktan sonraki miktarını (g), G2 ise başlangıçta alınan biyokütle miktarını (g) ifade etmektedir.

2.2.4 Biyokütle türevli karbon bazlı sülfolanmış katı asit katalizörler

Biyokütle türevli karbon bazlı sülfolanmış katı asit katalizör elde etmek için termal ve hidrotermal karbonizasyon olarak iki farklı yöntem kullanılmıştır. Termal karbonizasyon işlemi hava veya özel atmosfer altında (azot, argon, vb.) biyokütle materyallerinin yakılması yöntemidir. Hidrotermal karbonizasyon işlemi ise düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen ve çözücü olarak suyun kullanıldığı bir yöntemdir. Bu amaçla lignoselülozik biyokütle olan buğday samanı parçalayıcıda öğütölerek tane boyutu 250 µm - 100 µm aralığında olacak hale getirilmiştir. İlk olarak termal karbonizasyon yöntemi uygulanarak öğütölmüş buğday samanı 300, 400 ve 500°C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta 5°C/dk ısıtma hızı ile N₂ atmosferi altında 3 saat boyunca tüp fırında yarı-karbonize edilmiştir. Elde edilen 1,00 g yarı karbonize toz materyal üzerine 20 mL derişik H₂SO₄ ilave edilerek, geri soğutucu altında 150°C'de azot atmosferinde 16 saat boyunca karıştırlmıştır. Bu süre sonunda, karışım buz banyosunda bekletilmiş ve oda sıcaklığına getirildiğinde vakumlu süzme düzeneği ile pH nötral olana kadar yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Süzüntüde, sülfat iyonlarının tamamen uzaklaştığını kontrol etmek amacı ile BaCl₂ çözeltisi kullanılmıştır. Yıkama işlemi sona erdiğinde elde edilen katalizör 100°C' de etüvde kurutulmuştur [44].

İkinci bir yöntem olan hidrotermal koşullarda karbon bazlı katı asit katalizör elde etmek amacıyla ise 1,50 g buğday samanı ve 50 mL deiyonize su reaktöre konulmuş ve 250°C’ de 2 saat boyunca hidrotermal karbonizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sonucunda elde edilen karbonize materyal 0,20 g kadar elde edildiği için aynı işlem en az 10 kez tekrarlanmıştır. Hidrotermal koşullarda elde edilen karbonize materyale termal yöntemde uygulanan sülfolama işlemi aynı şekilde uygulanmıştır. Çizelge 2.1’de hazırlanan katalizörlerin deneysel parametreleri özetlenmiştir. Biyokütle türevli sülfolanmış karbon katı asit katalizörlerden BH250S hidrotermal yarı-karbonizasyon, BT300S, BT400S ve BT500S ise termal yarı-karbonizasyon ile buğday samanından elde edilen ve üzerinde -SO₃H, -COOH, ve -OH grupları taşıyan polisiklik aromatik karbon yüzeylerden oluşmuş katalizörlerdir. Şekil 2.1’de biyokütle türevli katı asit katalizörlerin hazırlanışı şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.1 : Biyokütle türevli sülfolanmış katı asit katalizörlerin hazırlanışı.

Çizelge 2.1 : Katı asit karbon katalizörlerin hazırlanmasında uygulanan deneysel parametreler.

Katalizör Adı	Yöntem	Sıcaklık / Süre	Sülfolama
BT300S	Termal	300°C/3 saat	150°C/16 saat
BT400S	Termal	400°C/3 saat	150°C/16 saat
BT500S	Termal	500°C/3 saat	150°C/16 saat
BH250S	Hidrotermal	250°C/2 saat	150°C/16 saat

2.2.5 Diğer katalizörler

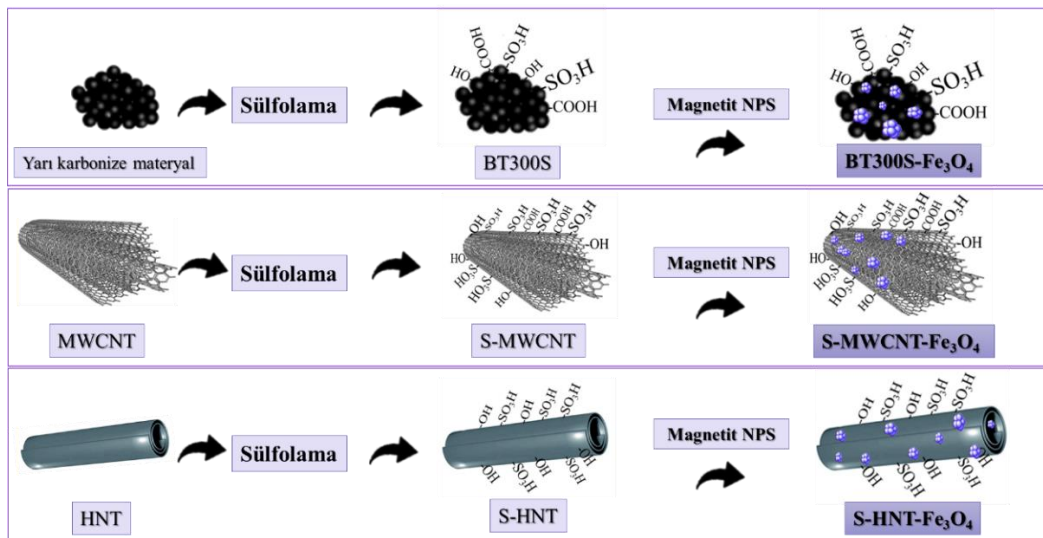
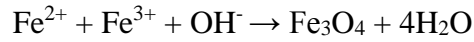
2.2.5.1 WO₃-ZrO₂ katalizörü

Biyokütle materyallerinin hidrolizi ve dönüşümünde diğer bir katalizör olan WO₃-ZrO₂, 2011 yılında Dedsuksophon ve arkadaşlarının uyguladığı ıslak emdirme yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Yöntem doğrultusunda amonyum metatungstat (H₂₆N₆O₄₀W₁₂) tuzunun WO₃ formunda ZrO₂ üzerine yüklenmesi sağlanmıştır. Bu

amaçla 3,00 g katalizörde kütlece % 20 tungsten içerecek şekilde hazırlanmıştır. ZrO₂ ve WO₃ tuzları belirlenen miktarlarda tartılıp, 25 mL deiyonize su içerisinde ultrasonik banyoda 15 dakika beklenerek dağılması sağlanmıştır. Çözelti 70°C' ye ısıtılarak çözeltinin içerdiği su uzaklaştırılmıştır. Elde edilen beyaz renkli katı etüvde 100°C' de kurutulmuş ve ardından 800°C' de hava atmosferinde 3 saat kalsinasyon yapılarak sarı renkli WO₃-ZrO₂ katalizörü elde edilmiştir[45].

2.2.5.2 Magnetit (Fe₃O₄) katı asit katalizörler

Katalizörlerin reaksiyon ortamından mıknatıs yardımıyla kolay ayrılabilmesi amacıyla Xie ve arkadaşlarının uyguladığı yöntem kullanılarak karbon ve halloysit nanotüp bazlı katalizörlere manyetik özellik kazandırılmıştır. Bu amaçla 1,17 g FeCl₃.6H₂O ve 0,60 g FeSO₄ tartılıp 400 mL saf suda çözülmüştür. Çözelti ortamına 1,00 g sülfolanmış katalizör materyali (halloysit nanotüp, çok duvarlı karbon nanotüp, buğday samanından elde edilmiş sülfolanmış karbon katalizör) eklenip 70°C' de 1,5 saat geri soğutucu altında karıştırılmıştır. Elde edilen bu asidik çözeltiye ortam pH' sını 10 yapmak amacıyla 25 mL 4,0 M NH₃ eklenmiştir. Sonrasında çözelti 70°C' de 1,5 saat boyunca yaşlandırmaya bırakılmıştır. Bu süre sonunda, çözelti oda sıcaklığına geldikten sonra vakumlu süzme düzeneği ile pH nötral olana kadar yıkanmıştır. Manyetik özellik kazandırılmış katalizörler 70 °C' de 1 gece kurutulmaya bırakılmıştır [46]. Fe₃O₄ 'in sentezi aşağıdaki kimyasal reaksiyon üzerinden gerçekleşmektedir.



Şekil 2.2 : Magnetit katı asit katalizörlerin hazırlanışı.

2.2.6. Biyokütle materyallerinin iki basamaklı dönüşümünde uygulanan optimizasyon işlemleri

Biyokütle materyalinin içerdiği karbonhidrat türevi bileşikleri yüksek oranda sulu ortama geçirebilmek ve değerli kimyasallara dönüşümü için ön hidroliz işlemi uygulanmıştır. Bu amaçla uygulanacak hidroliz sıcaklığı ve hidroliz çözeltisi derişimi; hidroliz sonrası uygulanacak dönüşüm süresi, dönüşüm sıcaklığı ve dönüşümde kullanılacak katalizör miktarı optimizasyon işlemleri yapılmıştır. Yapılan optimizasyon işlemlerinde biyokütle olarak mısır samanı, katalizör olarak ise BT300S kullanılmıştır.

Optimum hidroliz sıcaklığı ve süresi belirlenmesi amacıyla, herbir biyokütleden 1,00 g alınıp 50 mL saf su ile birlikte batch tipi paslanmaz çelik reaktöre konulmuş, oda sıcaklığından 150, 200, 250 ve 300°C sıcaklıklarına çıkılarak 100 rpm karıştırma hızında 1,5 saat boyunca hidroliz yapılmıştır. Bu sıcaklıklarda elde edilen biyokütle hidroliz yüzdeleri ve hidroliz çözeltilerinin toplam indirgen şeker içeriği kıyaslanarak optimum hidroliz sıcaklığı belirlenmiştir. Belirlenen optimum hidroliz sıcaklığında 1 ve 2,5 saat sürelerde hidroliz yapılarak biyokütle hidroliz yüzdeleri ve hidroliz çözeltilerinde toplam indirgen şeker içeriği kıyaslanarak optimum hidroliz süresi belirlenmiştir.

Hidroliz sıcaklığı belirlendikten sonra dönüşüm süresi optimizasyonu yapılmıştır. Buna göre; 250°C' de 1,5 saat hidroliz yapıldıktan sonra, hidroliz çözeltileri 200°C' de 1 saat ve 2 saat olmak üzere dönüşüme tabii tutulmuştur. Dönüşüm süreleri sonunda çözeltilerin içerdiği glukoz, 5-HMF ve levulinik asit miktarları HPLC analizi ile tayin edilerek, uygulanacak süre belirlenmiştir.

Hidroliz çözeltisi derişiminin ürün verimi üzerine etkisini incelemek amacıyla iki farklı derişimde hidroliz çözeltisi kullanılmıştır. Buna göre; 1,00 g mısır samanı ve 50 mL saf su ile birlikte 250°C' de 1,5 saat boyunca hidroliz işlemine tabii tutulmuştur. Bu hidroliz çözeltilerinden 20 mL alınarak seyreltik hidroliz çözeltisi elde edilmiştir. Aynı şekilde hidrolizi gerçekleştirilen ve 4 kat daha derişik olan 80 mL hidroliz çözeltisi 20 mL' ye deriştirilerek dönüşüme hazır hale getirilmiştir. Çözeltiler 200°C' de 1 saat boyunca BT300S katalizörü kullanılarak değerli kimyasallara dönüşümü gerçekleştirilmiştir. Dönüşüm sonrasında oluşan glukoz, 5-HMF ve levulinik asit miktarları kıyaslanarak çalışma için uygun çözelti derişimi belirlenmiştir.

Biyokütle materyallerinin hidroliz işleminden sonra elde edilen hidroliz çözeltilerinin toplam organik karbon eşdeğerine karşılık gelen 4000 ppm C içeren glukoz çözeltisi kullanılarak kullanılacak katalizör miktarı belirlenmiştir. Buna göre; 20 mL 4000 ppm C içeren glukoz çözeltisi, 0,25 g ve 0,50 g BT300S katalizörü kullanılarak 150°C ve 200°C sıcaklıklarında 2 saat dönüşüme tabii tutulmuştur. Dönüşümler sonucu oluşan 5-HMF ve levulinik asit miktarları kıyaslanarak kullanılacak uygun katalizör miktarı belirlenmiştir.

Çizelge 2.2 : Biyokütle materyallerinin iki basamaklı dönüşümünde yapılan optimizasyon işlemlerine ait parametreler.

Hidroliz Sıcaklığı	Hidroliz Süresi	Hidroliz Çözeltisi Derişimi	Dönüşüm Sıcaklığı	Dönüşüm Süresi	Katalizör Miktarı
150 °C	1 saat	Seyreltik Çözelti	150 °C	1 saat	0,25 g
200 °C	1,5 saat	Derişik Çözelti	200 °C	2 saat	0,50 g
250 °C	2,5 saat				
300 °C					

2.2.7 Biyokütle materyallerinin iki basamaklı dönüşümü

Hidroliz çözeltileri için yapılan optimizasyon işlemlerinden sonra biyokütle yapısında bulunan karbonhidrat yapılarının hidroliz ile parçalanması için 1,00 g biyokütle materyali ve 50 mL saf su paslanmaz çelik reaktöre konulmuş, reaktör içerisindeki havayı reaksiyon ortamından uzaklaştırmak için reaktörden N₂ gazı geçirilmiştir. Oda sıcaklığından başlanarak 250°C'ye kadar ısıtılarak 1,5 saat boyunca hidroliz yapılmıştır. Elde edilen hidroliz çözeltisinden 20 mL alınarak 0,25 g katalizör eşliğinde 200°C' de 1 saat boyunca katalitik dönüşümü sağlanmıştır. Katalizörün aktivitesini belirlemek amacıyla aynı işlemler katalizör eklenmeden tekrar edilmiştir. Yapılan tüm denemeler en az iki tekrarlı olarak yapılmıştır.

2.2.8 Biyokütle materyallerinin tek basamaklı dönüşümü

Biyokütle materyallerinin tek basamakta hidrolizi ve değerli kimyasallara dönüşümü için dönüşüm sıcaklığı ve dönüşüm süresi optimizasyonu yapılmıştır. Bu amaçla; 0,50 g biyokütle materyali, 0,25 g katalizör ve 25 mL saf suyun batch tipi paslanmaz çelik reaktöre konulmasıyla dönüşüm gerçekleştirilmiştir. Yapılan optimizasyon işlemlerinde ise, 150 ve 200°C sıcaklıklar için reaksiyon süreleri 1, 2 ve 4 saat olarak uygulanmıştır. Reaksiyon başlatılmadan önce, reaktör içerisindeki havayı reaksiyon ortamından uzaklaştırmak için sistemden N₂ gazı geçirilmiştir. Dönüşümler sonucu oluşan 5-HMF, levulinik asit ve glukoz miktarları kıyaslanarak en uygun deney

koşulları belirlenmiştir. Katalizörün aktivitesini belirlemek amacıyla aynı işlemler katalizör eklenmeden tekrar edilmiştir.

2.2.9 Hidroliz çözeltilerinde HPLC analizleri

Hidroliz çözeltilerinde oluşan ürünlerin analizi için yüksek performanslı sıvı kromatografisi kullanılmıştır. Agilent 1200 serisi HPLC cihazı ile 5-HMF ve levulinik asit analizi analitik modda ACE C18 kolon (250 x 4.6 mm) kullanılarak UV dedektörde, glukoz analizi ise InertSustain-NH₂ kolon (250 x 4.6 mm) kullanılarak RI (Refraktif indeks) dedektör ile yapılmıştır. Çözeltiler 2 mL'ye deriştirilip 0,22 µm'lik filtreden geçirilerek belirlenen seyreltme oranlarında örnekler hazırlanarak HPLC'de analizi yapılmıştır. 5-HMF ve levulinik asit analizi için analiz koşulları; 0,5 mL/dk akış hızı, 5 µL enjeksiyon hacmi, 5-HMF için 280 nm dalgaboyu, levulinik asit için 210 nm dalgaboyu, 25 °C sıcaklık ve % 0,001' lik H₃PO₄/MeOH karışımı hareketli faz gradient programıdır. Her iki ürün için analitik standartlar kullanılarak kalibrasyon grafikleri çizilmiş ve çözeltilerde bulunan ürünlerin kantitatif olarak ppm cinsinden miktarları belirlenmiştir. Glukoz için analiz koşulları ise, 1 mL/dk akış hızı, 20 µL enjeksiyon hacmi, 35°C sıcaklık ve hareketli faz Su:Asetonitril (1:3) karışımıdır. Kalibrasyon grafiği farklı derişimlerde standart glukoz çözeltileri kullanılarak hazırlanmış ve glukoz miktarı kantitatif olarak belirlenmiştir.

2.2.10 Biyokütlelerin hidroliz verimlerinin belirlenmesi

Yapılan hidroliz işlemlerinden sonra kalan katı biyokütle miktarlarından yola çıkarak biyokütlenin hidroliz verimleri hesaplanmıştır.

$$\text{Hidroliz Yüzdesi (\%)} = (G1/G2)*100 \quad (2.6)$$

Formül 2.6' da görüldüğü üzere; G1 dönüşüme uğramış biyokütlenin filtrelenip, kurutulduktan sonraki miktarını (g), G2 ise başlangıçta alınan biyokütle miktarını (g) ifade etmektedir. Doğrudan dönüşüm için hidroliz yüzdesi belirlerken katalizör miktarı G1'den çıkarılmıştır.

2.2.11 Toplam indirgen şeker ve toplam organik karbon analizi

Hidroliz ve dönüşüm çözeltilerinin içerdiği toplam şeker miktarını belirlemek amacıyla Ramli ve ark. (2014) kullandığı yöntem kullanılarak toplam indirgen şeker analizi yapılmıştır. Bu amaçla öncelikle DNS (3,5-Dinitrosalisilik asit) reaktifi hazırlanmıştır. 100 mL % 20' lik NaOH çözeltisi, 1,25 g 3,5-dinitrosalisilik asit, 37,50

g potasyum-sodyum tartarat tetrahidrat ve 1,038 g sodyum sülfid bir behere alınıp, çözelti homojen bir hale gelene kadar manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Hidroliz ve dönüşüm çözeltilerinde toplam şeker miktarını belirlemek için standart olarak 40, 60, 80, 120, 140 ppm glukoz çözeltileri hazırlanmıştır. Ardından 1 mL glukoz çözeltisi üzerine 4 mL hazırlanan DNS reaktifi ilave edilmiş ve bu karışım 15 dakika sıcak suda (>85°C) bekletilmiştir. Çözeltiler oda sıcaklığına getirildikten sonra 540 nm'de UV-Vis Spektrofotometrede absorbans değerleri ölçülmüş, kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Aynı işlemler hidroliz çözeltilerine de uygulandıktan sonra elde edilen absorbans değeri, kalibrasyon grafiğinden elde edilen denklemde kullanılarak çözeltilerin içerdiği toplam şeker miktarı kantitatif olarak belirlenmiştir [47].

2.2.12 Katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları

Biyokütle materyallerinin ve laboratuvar ortamında hazırlanan katalizörlerin yapısal ve morfolojik özellikleri çeşitli analizler ile belirlenmiştir. Elementel analizler (C,H,N,S), Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda (MARAL) LECO 628 CHNS elementel analiz cihazında gerçekleştirilmiştir. FT-IR analizleri, Bursa Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü Laboratuvarı'nda Perkin Elmer Spectrum Two FT-IR ATR System cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan magnetit katalizörlerin % Fe içeriklerini belirlemeye yönelik yapılan ICP-OES analizleri, Perkin Elmer Optima 8000 DV cihazı ile Bursa Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Toplam yüzey alanı (BET) ve gözenek boyutu analizleri, Bursa Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Laboratuvarı ve Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda (MARAL) sırasıyla Micromeritics TriStar II ve Micromeritics ASAP 2020 cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. XRD analizleri, Gebze Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Laboratuvarı'nda BRUKER D8 Advance X-Işını Difraktometresi cihazları ile 3°/dk tarama hızında ve 2θ= 5-90° aralığında tarama yapılarak elde edilmiştir. SEM analizleri, Gebze Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Laboratuvarı'nda Philips XL 30 SFEG model taramalı elektron mikroskoplarında gerçekleştirilmiştir. XRF analizleri, Bursa Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Laboratuvarı'nda Rigaku Supermini 200 XRF cihazı ile vakum altında 50 kV, 4 mA X ışını enerjisi altında yapılmıştır. Yarı karbonize materyallerin ve karbon katalizörlerin Raman spektroskopisi analizleri

Marmara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde Compact Confocal STEX-100 Raman haritalama cihazı ile CDD dedektör kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1 Biyokütle Materyallerinin Karakterizasyonu

3.1.1 Kül, nem miktarı analizi ve elementel analiz

Biyokütle türevli karbon katalizörün başlangıç maddesi olan buğday samanı ve diğer biyokütle materyallerinin içerdikleri nem, kül ve elementel analiz sonuçları (C,H,N,S) Çizelge 3.1’de verilmiştir. Lignoselülozik biyoküteller olan buğday samanı ve mısır samanının kül ve nem içerikleri birbirine benzer sonuçlar verirken, selülozik biyoküteller olan hav ve linterin kül ve nem içeriklerinin nispeten daha düşük olduğu görülmektedir. Elementel analiz sonuçlarında ise lignoselülozik biyokütellerin içerdiği karbon miktarı diğerlerine göre daha yüksek iken, selülozik biyoküteller içerdikleri oksijen miktarlarına göre öne çıkmaktadır. Hav, atık bir tekstil ürünü olduğundan ve bu aşamaya gelene dek boyama, yıkama gibi bir çok procesten geçtiğinden sülfür içeriği diğer biyokütellere göre yaklaşık iki kat daha fazladır.

Çizelge 3.1 : Biyokütle materyallerinin nem, kül ve elementel analiz sonuçları.

Biyokütle	Kül (%)	Nem (%)	Elementel Analiz (%)				
			C	H	O*	N	S
Buğday Samanı	6,87±1,03	6,63±0,23	46,48	5,45	40,46	0,33	0,41
Mısır Samanı	8,06±1,91	8,10±0,14	47,8	6,89	34,76	2,01	0,48
Lintir	2,66±0,35	4,54±0,29	43,82	6,95	44,92	1,25	0,4
Hav	1,10±0,17	4,80±0	44,97	6,27	46,74	0,09	0,83

*(% O)= 100- [% S+% C+% N+% H+% Kuru bazda kül)

3.1.2 Biyokütellerin lignin, selüloz ve hemiselüloz içerikleri

Biyokütellerin monosakkaritlerine parçalanması ve değerli kimyasallara dönüşüm prosesinde içerdiği lignin, selüloz ve hemiselüloz oranları önemlidir. Biyokütle içerikleri Çizelge 3.2’de verilmiştir. Kullanılan biyokütle materyallerinin genel olarak

selüloz içeriklerinin yüksek olduğu görülmektedir. Selülozik biyokütle olarak değerlendirilen linterde % 82 oranında selüloz bulunurken, havda % 55 oranında selüloz bulunmaktadır. Her iki biyokütle materyali de % 3'den daha az oranda lignin içermektedir. Buğday samanı ve mısır samanı ise lignoselülozik biyokütller olduğundan % 50'ye yakın selüloz içermektedir. Buğday samanında lignin ve hemiselüloz miktarı mısır samanına göre daha fazladır.

Çizelge 3.2 : Biyokütllerin lignin, selüloz ve hemiselüloz içerikleri.

Biyokütle	Lignin (%)	Selüloz (%)	Hemiselüloz (%)
Buğday Samanı	19,97±1,01	48,13±0,02	24,72±2,61
Mısır Samanı	15,09±0,11	49,96±0,6	15,47±0,64
Linter	3,0±0,19	82,20±0,79	4,19±0,42
Hav	2,30±0,58	55,11±1,27	21,01±0,05

3.1.3 Biyokütllerin inorganik bileşen analizi

Biyokütle materyallerinin inorganik bileşen içeriği dönüşüm reaksiyonlarında katalitik etki gösterebilmektedir [48]. Bu nedenle biyokütle materyallerinin inorganik bileşen içeriğini ve kompozisyonunu belirlemek amacıyla XRF analizi yapılmıştır. 600 °C 'deki fırınında kül haline getirilen biyokütle materyalleri bağlayıcı (selüloz) ile birlikte homojen hale getirmek için havanda dövülmüştür. Hazırlanan toz karışımı peletleme cihazında 8 ton yük altında pelet haline getirilmiştir. Pelet haline getirilen örneklerin % inorganik bileşenleri belirlenmek üzere XRF cihazında analizi gerçekleştirilmiştir.

Biyokütle materyallerinin yanması sırasında içerdikleri organik bileşenler uzaklaşırken, inorganik bileşenler ortamda kalır. Biyokütllerin çeşidine göre içerdikleri inorganik bileşenler farklılık göstermektedir [49]. Genellikle biyokütle külünde ağırlıklı olarak K, Ca, Si, Mg, Cl bileşenleri bulunurken; Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd ve Pb gibi diğer bazı metaller eser miktarda da olsa bulunmaktadır. Biyokütle türevli katı asit katalizör hazırlarken kullanılan buğday samanının ve diğer biyokütle materyallerinin içerdiği inorganik bileşenler Çizelge 3.3'te verilmiştir. Biyokütle dönüşümünde alkali metaller katalitik etki göstermektedirler. Bu nedenle karbon bazlı katı asit katalizörler buğday samanından hazırlandığı için içerdiği CaO, K₂O, MgO ve Na₂O bileşenlerinin miktarları önemlidir. Çizelgede selülozik biyokütle olan linterin CaO, K₂O ve MgO içerikleri en yüksek seviyede iken lignoselülozik biyokütle olan buğday samanının CaO, K₂O ve MgO

içerikleri düşüktür. Buğday samanı ve mısır samanında SiO₂ içeriği yüksek iken selülozik biyokütle olan linter ve havda SiO₂ içeriği nispeten daha düşüktür. Ayrıca tekstil endüstrisinde kumaşların boyama gibi işleminden geçmesi nedeniyle atık olan havanın Fe₂O₃ içeriğinin % 19,9 gibi yüksek bir değerde olduğu görülmektedir.

Çizelge 3.3 : Biyokütle materyallerinin küllerinde yapılan XRF analizi sonuçları.

Biyokütle	CaO(%)	K ₂ O(%)	SiO ₂ (%)	MgO(%)	Na ₂ O(%)	MnO(%)	Fe ₂ O ₃ (%)	ZnO(%)
Buğday samanı	12,60	23,00	49,20	4,12	1,01	0,24	0,80	-
Mısır samanı	21,40	17,00	41,40	7,28	-	0,21	3,07	0,55
Linter	22,50	34,60	10,30	11,30	-	-	3,50	0,94
Hav	15,70	23,30	20,30	4,14	-	-	19,90	3,57

3.2 Biyokütle Dönüşümünde Kullanılan Katalizörlerin Karakterizasyonu

3.2.1 Elementel ve ICP-OES analizleri

Laboratuvar ortamında hazırlanan katı asit katalizörlerin elementel analiz ve ICP-OES analiz sonuçları Çizelge 3.4’de verilmiştir. Elementel analiz sonuçlarından elde edilen % S miktarından karbon yüzeyine bağlanan -SO₃H yoğunluğu hesaplanmıştır. Çizelge incelendiğinde sülfolama işlemi sonucu en fazla % S içeriğinin ve -SO₃H yoğunluğunun BT300S katalizöründe bulunduğu görülmektedir. Termal karbonizasyon ile hazırlanan karbon katalizörlerde sıcaklık arttıkça % C miktarı artarken -SO₃H yoğunluğu azalmaktadır.

Çizelge 3.4 : Katalizörlerin elementel ve ICP-OES analiz sonuçları.

Katalizör	%C	%H	%N	% S	%O*	SO ₃ H Yoğunluğu (mmol/g)	%Fe
BT300S	47,12	3,44	0,45	5,65	43,34	1,76	-
BT400S	49,30	3,32	0,43	5,47	41,48	1,71	-
BT500S	55,29	2,89	0,47	4,14	37,21	1,29	-
BH250S	50,5	3,4	0,48	5,46	40,16	1,70	-
BT300S-Fe ₃ O ₄	40,95	1,26	3,01	1,54	53,24	0,48	14,27
S-MWCNT- Fe ₃ O ₄	75,32	0,2	0,08	0,07	24,33	0,02	16,7
S-HNT- Fe ₃ O ₄	2,31	0,73	0,01	0,11	-	0,03	22,9

Katalizörler arasında en yüksek % Fe içeriği S-HNT-Fe₃O₄ katalizörüne aittir. Magnetit yüklenen diğer iki katalizör karbon bazlı olduğundan içerdikleri Fe miktarları benzerlik göstermektedir.

3.2.2 Yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu analizi

Hazırlanan katalizörlerin toplam yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu analizleri BET cihazı kullanılarak yapılmıştır. BET cihazı numune yüzeyine tek bir moleküler tabaka halinde adsorplanabilecek gaz miktarını tayin etmektedir. Katı veya toz numunelerde fiziksel adsorpsiyon yöntemiyle, Brunauer Emmett ve Teller teorisini kullanarak yüzey alanını hesaplamaktadır. Laboratuvar ortamında hazırlanan katalizörlerin BET analizi sonuçları Çizelge 3.5'te verilmiştir.

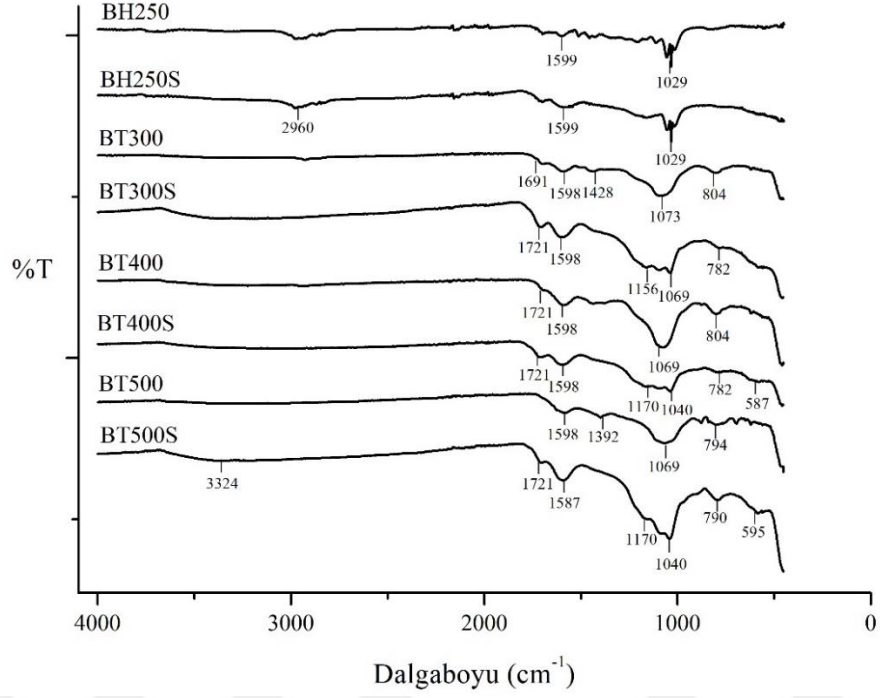
Çizelge 3.5 : Katalizörlerin BET analizi sonuçları.

Katalizör	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Gözenek Boyutu (Å)
BT300S	36,39	0,01	12,28
BT400S	167,41	0,06	14,93
BT500S	306,33	0,13	17,24
BH250S	1,14	0,001	55,16
BT300S-Fe ₃ O ₄	27,32	0,07	107,80
S-MWCNT-Fe ₃ O ₄	180,53	0,90	199,43
S-HNT-Fe ₃ O ₄	219,52	0,58	105,98
WO ₃ -ZrO ₂	2,34	0,01	183,83

Karbon bazlı katalizörler için karbonizasyon sıcaklığı arttıkça yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu artmaktadır. Termal karbonizasyon ile hazırlanan katalizörler ve hidrotermal karbonizasyon ile hazırlanan katalizör karşılaştırıldığında BH250S katalizörü en düşük yüzey alanına sahiptir ve gözenek boyutu en yüksek olan katalizördür. Suganuma ve ark. 2008 yılında yaptığı çalışmada mikrokristalin selülozdan sülfolanmış karbon katalizör elde etmişlerdir. Karbon materyalin yüzeyini H₂SO₄ ile fonksiyonelleştirildikten sonra yüzey alanının 2,0 m²/g olduğunu ve katalitik aktivitesinin yüksek olduğunu bildirmişlerdir [50]. Beklenildiği üzere BT300S katalizörünün yüzey alanı, magnetit nanopartikülleri yüklendikten sonra azalmıştır. Katalizörlerin yüzey alanı büyüklük sıralaması BT500S > S-HNT- Fe₃O₄ > S-MWCNT-Fe₃O₄ > BT400S > BT300 > BT300S-Fe₃O₄ > BH250S şeklindedir.

3.2.3 FTIR analizi

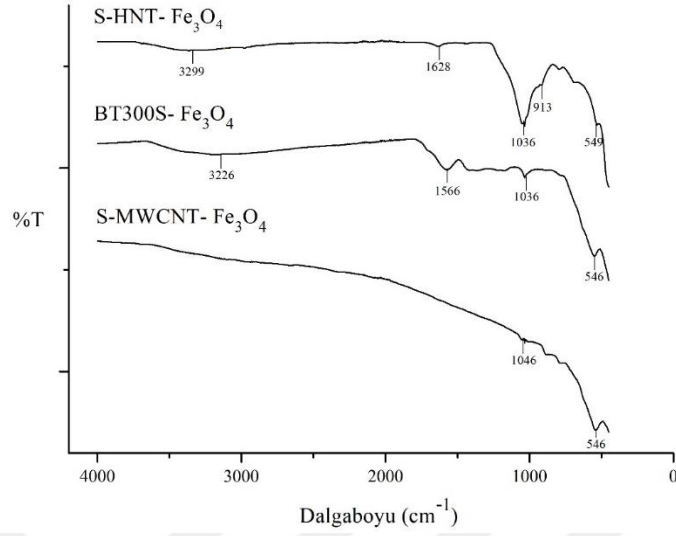
Termal ve hidrotermal karbonizasyon yöntemleri ile elde edilen karbon materyaller ve bunların sülfolanması ile elde edilen karbon katı asit katalizörlerin FTIR spektrumlarının Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1 : Biyokütle türevli sülfolanmış karbon katı asit katalizörlerin FTIR spektrumları.

Spektrumlar incelendiğinde 3324 cm^{-1} civarındaki -OH piklerinin sülfolama prosesi etkisiyle arttığı görülmektedir. $1040\text{-}1170\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pikler O=S=O simetrik gerilmelerden kaynaklanmaktadır ve karbon yapıya -SO₃H fonksiyonel gruplarının bağlandığını göstermektedir. 1721 cm^{-1} civarındaki pik ise sülfolama prosesinden sonra oluşan -COOH fonksiyonel gruplarındaki gerilme titreşimlerine ait piklerdir. BH250 yarı karbonize materyal ve BH250S katalizörüne ait spektrumda 2922 cm^{-1} civarındaki pik alifatik -CH₂- birimindeki asimetric C-H gerilme titreşimine aittir. 1598 cm^{-1} civarındaki bant aromatik yapıdaki doymamış C=C bağlarına aittir. 782 cm^{-1} ile 804 cm^{-1} civarında bulunan pikler S-O gerilmelerine ait iken [44], 595 cm^{-1} deki pikler ise -SO₃H içerisindeki oksijen ve hidrojen gerilmelerine ait piklerdir [44]. Biyokütle türevli sülfolanmış karbon katı asit katalizörlerin ve sülfolama işlemi görmemiş yarı karbonize materyallerin FTIR spektrumları karşılaştırıldığında oluşan kükürt piklerinin yanı sıra karboksil gruplarına atfedilen karakteristik piklerdeki artış

da gözlenmektedir [51]. Magnetit özellik kazandırılmış katı asit katalizörlerin yapılarındaki farklılıklar Şekil 3.2'deki FTIR spektrumunda gösterilmiştir.



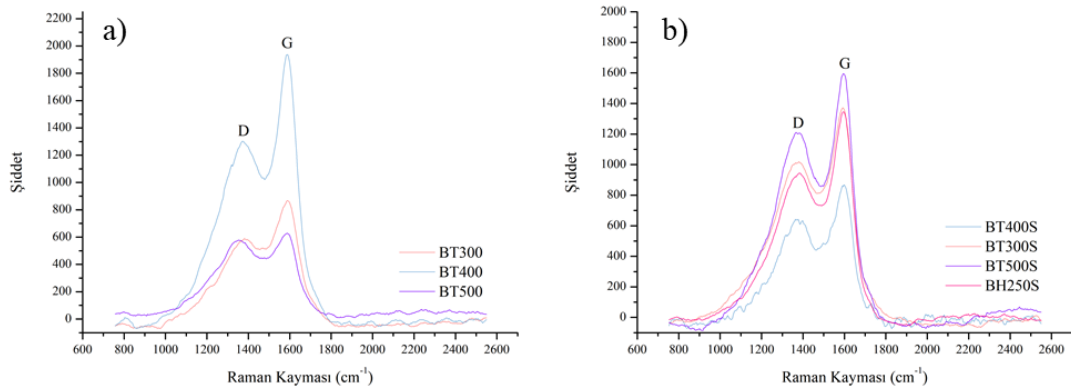
Şekil 3.2 : Sülfolanmış magnetit katı asit katalizörlerin FTIR spektrumları.

Magnetit nanopartiküllerine ait karakteristik pikler parmak izi bölgesinde yer alan 546 cm⁻¹ civarında görülmektedir. FTIR spektrumlarından her bir katalizör yüzeyine magnetit nanopartiküllerinin yüklendiği anlaşılmaktadır. S-HNT-Fe₃O₄ ve B300S-Fe₃O₄ katalizörlerinde 3299-3226 cm⁻¹ civarında -OH gerilme titreşimlerine ait bantlar ve 1036 cm⁻¹'de -SO₃H gruplarının simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerine ait pikler görülmektedir.

3.2.4 Raman analizleri

Raman spektroskopisi, doğal dipol momenti az olan veya hiç olmayan yüksek oranda simetrik kovalent bağlara duyarlıdır. Karbon-karbon bağları bu kriterlere mükemmel bir şekilde uymaktadır. Raman spektroskopisi, karbon nanomalzemelerinin karakterizasyonunda yapıdaki küçük değişiklikleri bile ayırt edebilmektedir [52]. Tuistra ve Kooeing, Raman spektroskopisini kullanarak karbon materyali olan örneklerini analiz etmiş ve spektrumda iki tepe noktası (G tepe noktası ve D tepe noktası) olduğunu tespit etmişlerdir. Amorf yapıdaki karbondaki halkadaki ve zincirlerdeki sp² atomlarının tüm çiftlerindeki bağ gerilmesini temsil eden G piki 1600 cm⁻¹ civarında bulunmaktadır. D piki ise 1360 cm⁻¹'de görülür ve halkalardaki sp² atomlarının yapısal kusurlardan kaynaklanan gevşemeleri temsil eder. I_D/I_G iki pik alanının oranıdır ve düzensiz yapının artmasıyla bu değer artar [53]. Şekil 3.3'te

buğday samanından elde edilen yarı karbonize materyallerin ve bunların sülfolanmış hallerinin Raman spektrumları verilmiştir.

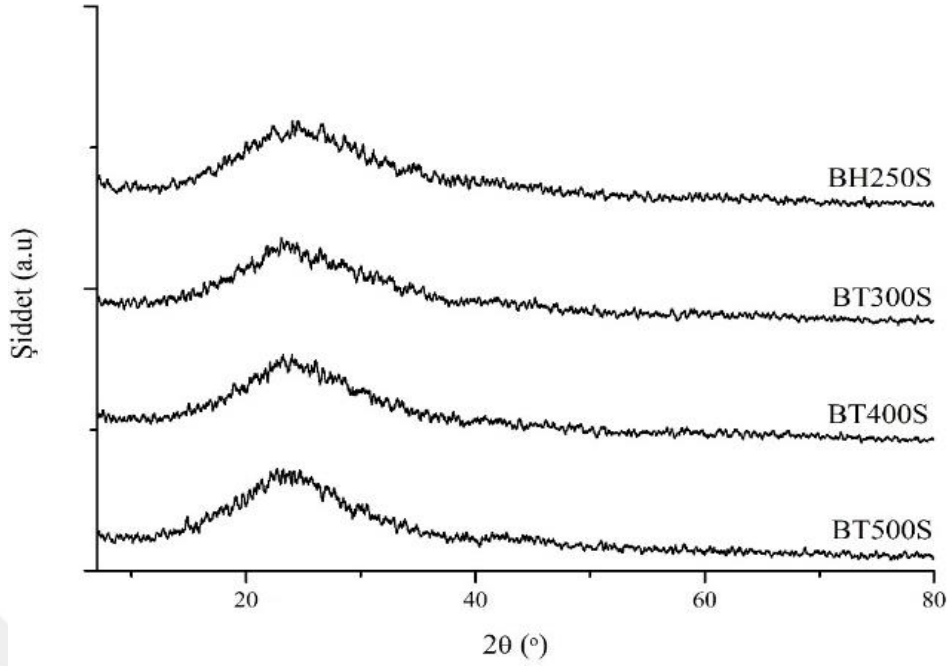


Şekil 3.3 : Biyokütle türevli karbon katı asit katalizörlerin a) sülfolanmamış ve b) sülfolanmış yapılarının Raman spektrumları.

Karbonize materyaller amorf yapıda olup genellikle düzensiz çapraz bağlanmış konjuge aromatik tabakalardır. Karbon ağ düzlemi artan sıcaklık ile arttığı için ID/IG değerinde de azalış gözlenir ve yapı daha düzenli hale gelir. Spektrum a'da 500°C olan en yüksek karbonizasyon sıcaklığında en düşük ID/IG oranı olduğu görülmektedir. 300°C'de G bandı daha yüksek olduğundan nispeten bu oran artmaktadır. 400°C'de yapılan karbonizasyonda ise tam olarak karbonize bir yapı elde edilemediğinden ID/IG oranı çok yüksektir. Spektrum b'de ise ID/IG oranındaki artış, sülfolama prosesinden sonra karbon yapının düzensiz hale geldiğini (çöktüğünü) gösterir. BT300S ve BT500S için artan D ve G pikleri, sülfolama prosesinden sonra karbon yapının bozulduğu kanıtlanmıştır. Hidrotermal yöntemle elde edilen BH250S katalizörü BT300S katalizörüne benzer pik oranlarına sahiptir. BT400S katalizöründe ise D ve G piklerinde azalma mevcuttur, bu da karbonizasyon sıcaklığı için 400°C'nin karbon yapısı üzerinde farklı bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Sülfolama prosesinden sonra bu yarı karbonize yapı daha kararlı hale gelerek I_D/I_G oranı düşmüştür [53].

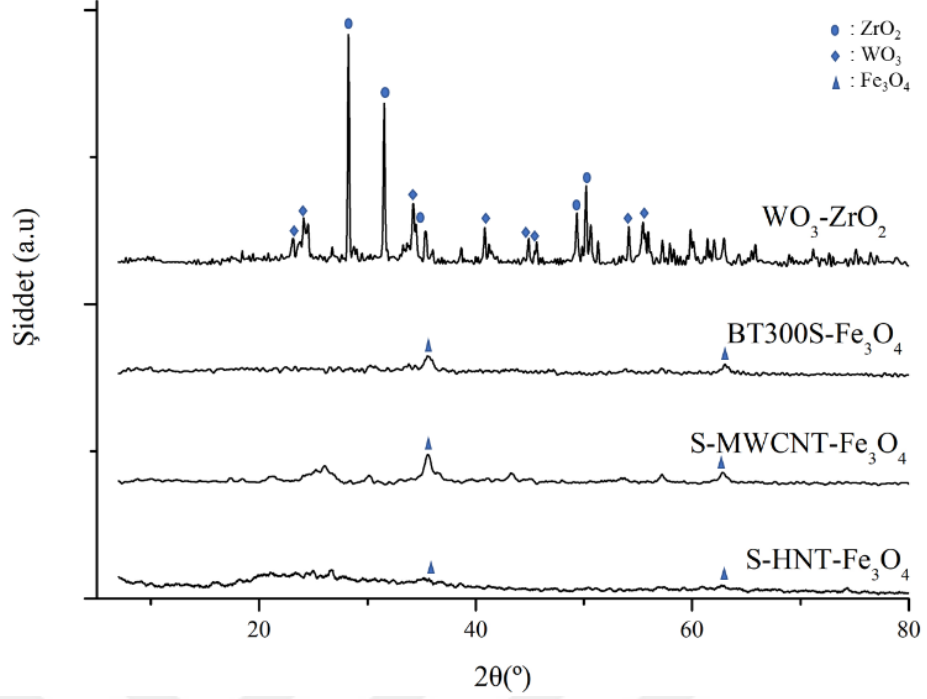
3.2.5 XRD analizleri

Malzemelerin iskelet yapıları hakkında bilgi sahibi olmak için XRD spektrumlarından faydalanılmaktadır. Her bir kristal faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlamaktadır. Farklı koşullarda karbonizasyonu sağlanan (termal ve hidrotermal) sülfolanmış karbon katalizörlerin XRD spektrumları Şekil 3.4'te gösterilmiştir.



Şekil 3.4 : Biyokütle türevli sülfolanmış karbon bazlı katı asit katalizörlerinin XRD spektrumları a) BH250S b) BT300S c) BT400S d) BT500S.

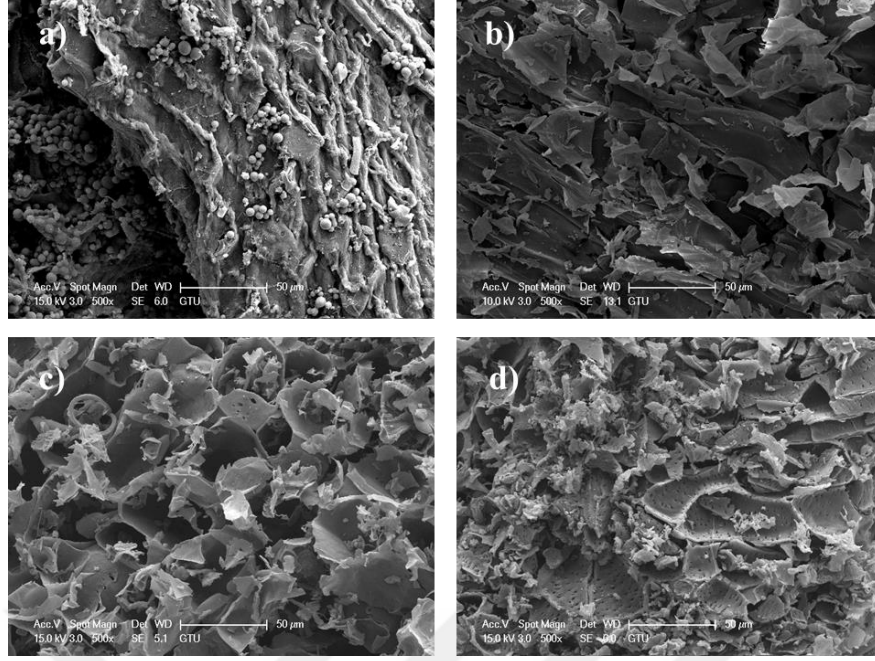
XRD spektrumunda, $2\theta=25^\circ$ 'lik açıda zayıf ve geniş bir kırınım tepesi görülmektedir, burada elde edilen pikler (002) amorf yapıdaki karbon düzlemlerine atfedilir. Bu düzlemlerin sülfolama prosesinden sonra kristal yapısında değişiklikler meydana gelmesiyle 2θ 'lık açıda 25° 'deki pikin yayvan bir şekilde elde edilmesine neden olur [54]. Laboratuvar ortamında hazırlanan katalizörlerin XRD spektrumları Şekil 3.5'te verilmiştir. WO_3 - ZrO_2 katalizörüne ait spektrumda tetragonal ZrO_2 fazlarına ait pikler sırasıyla (011), (112), (121) düzlemlerine karşılık gelen $2\theta = 30,3^\circ, 50,1^\circ$ ve $60,2^\circ$ açısında ve monoklinik WO_3 yapısına ait pikler sırasıyla (001), (200) düzlemlerine karşılık gelen $2\theta = 23,1^\circ$ ve $24,1^\circ$ açısında gözlenmektedir [55]. BT300S- Fe_3O_4 katalizörlerine ait XRD spektrumunda $2\theta = 30,3^\circ, 35,7^\circ, 57,1^\circ$ ve $62,9^\circ$ açısında magnetit nanopartiküllerinin karakteristik pikleri gözlenmektedir. S-MWCNT- Fe_3O_4 katalizörünün spektrumunda $2\theta = 30,3^\circ, 35,7^\circ, 43,3^\circ, 53,6^\circ, 57,2^\circ$ ve $62,9^\circ$ açılara karşılık gelen pikler sırasıyla (220), (311), (400), (422), (511) ve (440) kafes düzlemlerine ait magnetit yapının karakteristik pikleridir. $2\theta = 25^\circ$ civarındaki pik ise (002) kafes düzlemine ait MWCNT yapısını işaret eden karbon pikidir [56]. S-HNT- Fe_3O_4 katalizörüne ait spektrumda sırasıyla (001), (020), (004) düzlemlerine karşılık gelen $2\theta = 12,1^\circ, 19,8^\circ$ ve $24,6^\circ$ 'deki pikler halloysit nanotüpe ait karakteristik piklerdir [57].



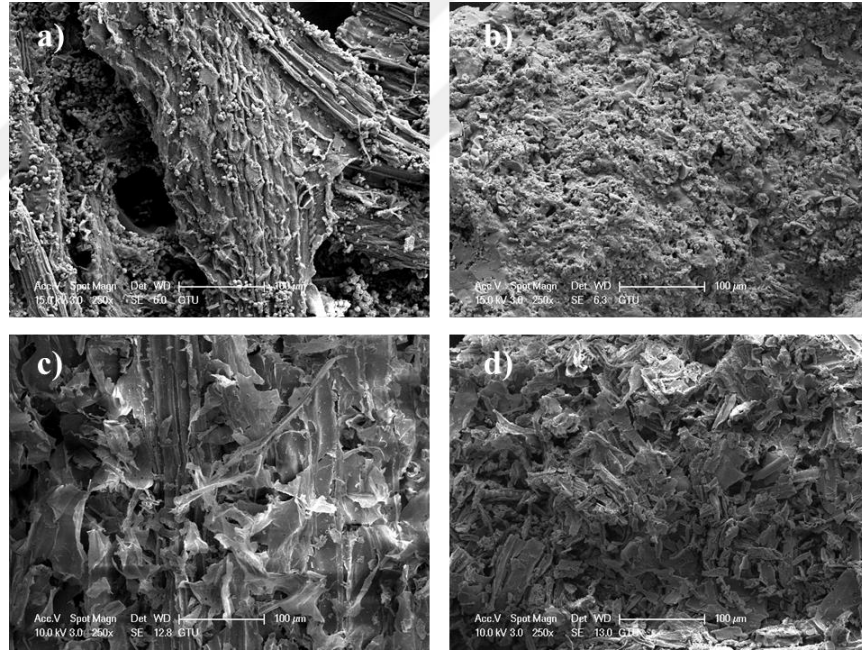
Şekil 3.5 : Diğer katalizörlerin XRD spektrumları a) $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ b) $\text{BT300S-Fe}_3\text{O}_4$ c) $\text{S-MWCNT-Fe}_3\text{O}_4$ d) $\text{S-HNT-Fe}_3\text{O}_4$.

3.2.6 SEM analizi

SEM görüntüsü malzemelerin morfolojisi, yüzey alanı ve gözenekliliği hakkında bilgi vermektedir. Şekil 3.6’da farklı termal karbonizasyon sıcaklıkları uygulanarak elde edilen ve hidrotermal karbonizasyon ile hazırlanan biyokütle türevli sülfolanmış karbon katalizörlerin SEM görüntüleri verilmiştir. Karbonizasyon yönteminin değişmesi ile birbirinden farklı karbon yapıların elde edildiği görülmektedir. Hidrotermal yarı-karbonizasyon işlemi sonrası yüzeyde oluşan damlacıklar sulu ortam ve yüksek sıcaklıkta hidrolize olmaya başlayan lignoselülozik yapıdan kaynaklı yüzeyde lignin birikimini işaret etmektedir [58]. Termal karbonizasyon yönteminde ise artan sıcaklık ile karbon yapısının morfolojisi değiştiği, yüzey alanı ve gözenekliliği arttığı görülmektedir. Şekil 3.7’de ise hidrotermal ve termal yöntemlerle elde edilen yarı karbonize materyallerin sülfolanması ile elde edilen katalizörlerin SEM görüntüleri verilmiştir.



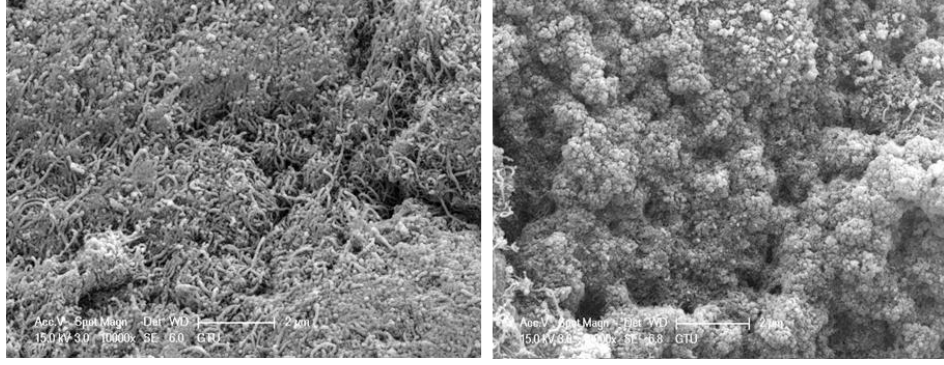
Şekil 3.6 : a) BH250 b) BT300 c) BT400 d) BT500 yarı karbonize buğday samanlarının SEM görüntüsü.



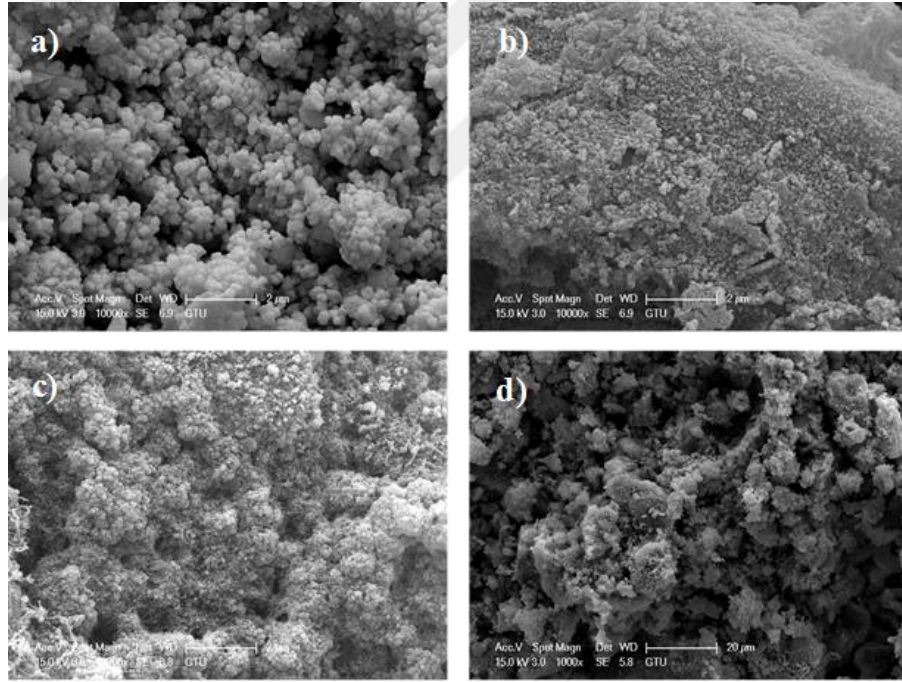
Şekil 3.7 : a) 250°C hidrotermal yarı-karbonize, b) 250°C hidrotermal yarı-karbonizasyon sonrası sülfolanmış, c) 300°C'de termal yarı-karbonize, d) 300°C'de termal yarı-karbonizasyon sonrası sülfolanmış biyokütle yapısının SEM görüntüleri.

Sülfolanmış karbon katalizörlere bakıldığında yüzeylerinin deforme olduğu gözlenmektedir. Bu deforme olmuş yapı, malzeme yapısındaki alifatik grupların azaldığını, aromatik halkaların ve yükseltgenen grupların (-SO₃H, -COOH, -OH) sülfolama işleminden sonra arttığını göstermektedir [59].

Sülfolanmış çok duvarlı karbon nanotüp ve üzerine Fe_3O_4 nanopartikülleri yüklenen katalizörün SEM görüntüleri Şekil 3.8’de verilmiştir. Çok duvarlı karbon nanotüp yapısının magnetit yüklendikten sonra yüzey morfolojisinde gözeneklerin kaplandığı görülmektedir.



Şekil 3.8 : a) S-MWCNT ve b) S-MWCNT- Fe_3O_4 katalizörünün SEM görüntüsü. WO_3 - ZrO_2 ve magnetit nanopartiküller yüklenmiş katalizörlere ait SEM görüntüleri Şekil 3.9’da verilmiştir.



Şekil 3.9 : a) WO_3 - ZrO_2 b) BT300S- Fe_3O_4 c) S-MWCNT- Fe_3O_4 d) S-HNT- Fe_3O_4 katalizörünün SEM görüntüsü.

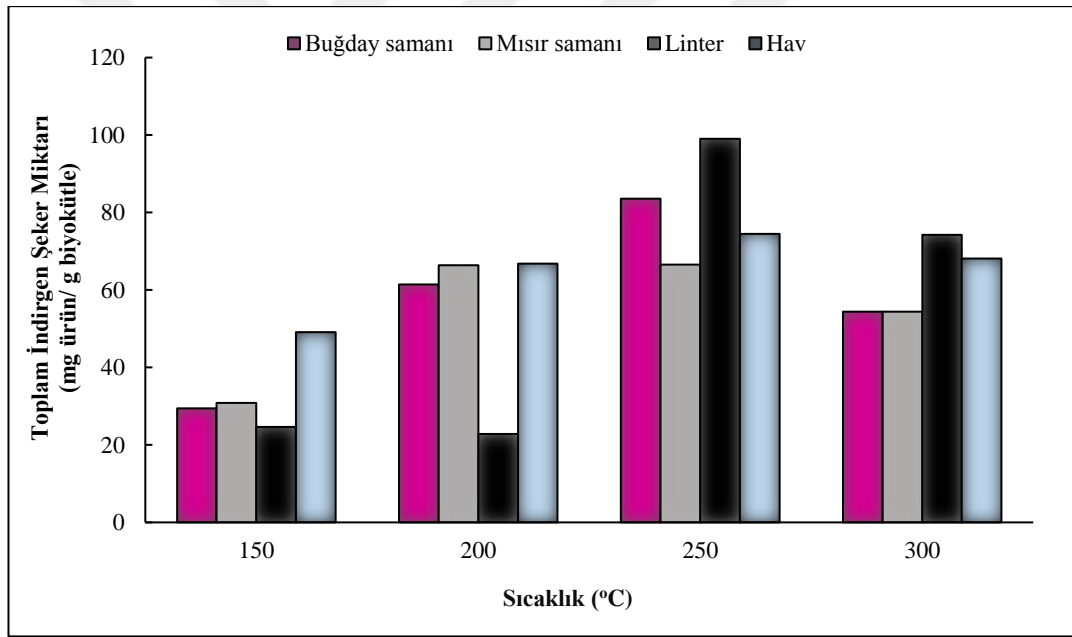
WO_3 - ZrO_2 katalizörünün SEM görüntüsüne bakıldığında ZrO_2 destek materyali üzerine WO_3 partiküllerinin yüklendiği görülmektedir. Magnetit yüklenmiş diğer katalizörlerin görüntülerine bakıldığında ise yüzeylere Fe_3O_4 nanopartiküllerinin yüklendiği, yapılarındaki gözeneklerin kapandığı yüzey morfolojilerinden görülmektedir. Chen ve ark.’nın yaptığı çalışmada indirgenmiş grafen oksite Fe_3O_4

nanopartikülleri yükleyerek elde ettikleri kompozitin SEM görüntüleri benzer şekillerde görülmektedir [60].

3.3 Hidroliz Basamağında Yapılan Optimizasyon İşlemleri

3.3.1 Hidroliz sıcaklığı ve süresinin etkisi

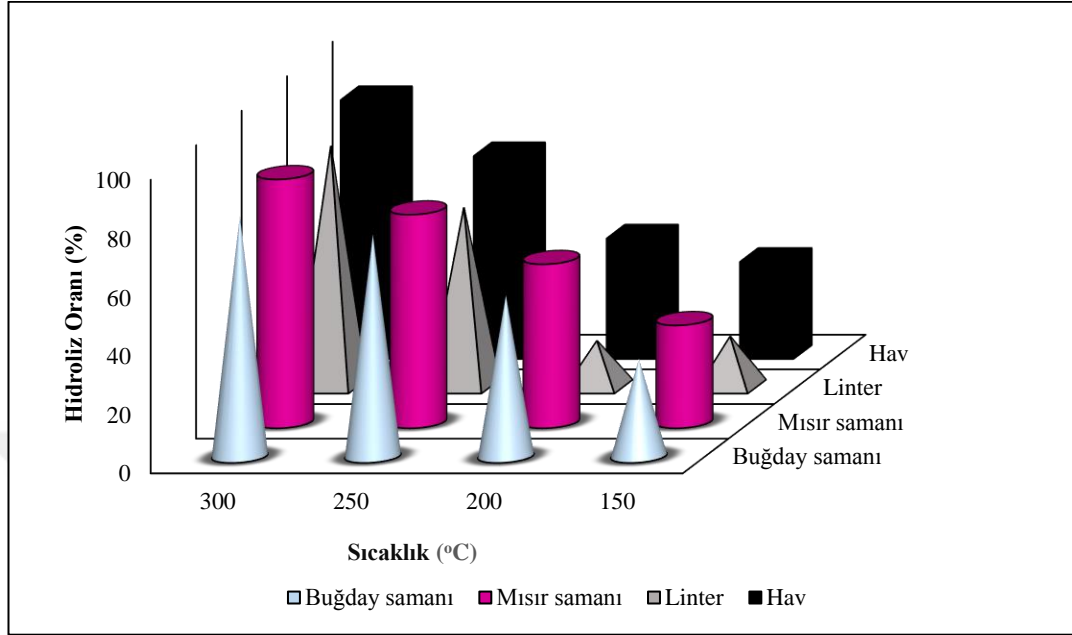
İki basamaklı dönüşümün ilk basamağı olan hidroliz işleminde biyokütelerin monomerlerine katalizör kullanmaksızın sıcaklık uygulayarak parçalanması ve suda çözünebilir karbonhidrat türevlerine yüksek oranda dönüşmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla ilk olarak sıcaklık optimizasyonu yapılmıştır. Optimizasyon işlemleri dört farklı biyokütle için de uygulanmış, 150, 200, 250 ve 300°C sıcaklıklarında hidrolizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen hidroliz çözeltilerinde bulunan toplam indirgen şeker miktarları Şekil 3.10'da verilmiştir



Şekil 3.10 : Hidroliz çözeltilerinde hidroliz sıcaklığının toplam indirgen şeker miktarları üzerine etkisi.

Buna göre selülozik ve lignoselülozik farketmeksizin her bir biyokütle için en yüksek toplam indirgen şeker içeriğinin 250°C'de elde edildiği görülmektedir. Ancak mısır samanında 200°C ile 250°C arasında anlamlı bir fark gözlenmemiştir. Diğer biyokütellere kıyasla en yüksek toplam indirgen şeker miktarı selülozik biyokütle olan linterden elde edilmiştir. Hidroliz sıcaklığı arttıkça toplam indirgen şeker içeriğinde doğrusal bir artış gözlenmemektedir. Bunun sebebi ise uygulanan sıcaklık arttıkça biyokütlenin karbonize olma eğiliminin artması ve gaz ürün oluşumunu arttıran

reaksiyonlarının gerçekleşmesinden dolayı toplam indirgen şeker içeriğinin düşmesidir [61]. Sıcaklığın biyokütle hidroliz yüzdesine etkisi Şekil 3.11’de verilmiştir.

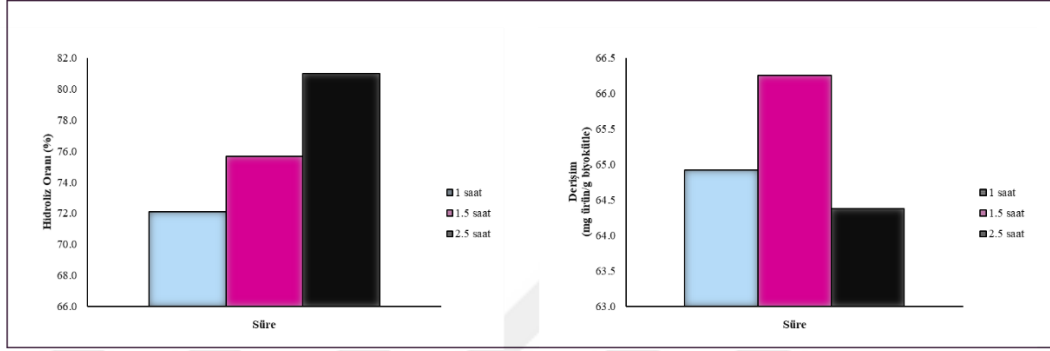


Şekil 3.11 : Sıcaklığın biyokütle materyallerinin hidroliz oranı üzerine etkisi.

Sıcaklık arttıkça biyokütellerin % hidroliz oranları artmaktadır. 300°C’de yapılan hidrolizlerde en yüksek hidroliz yüzdesine % 80 ve üzeri olarak ulaşılmıştır. Hidroliz yüzdesinin sıcaklık ile doğru orantılı olarak artmasının nedeni biyokütlenin yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça daha fazla karbonize olması ve oluşan gaz ürünlerin artmasından kaynaklanmaktadır. Fakat dönüşüm basamağı (ikinci basamak) için hidroliz çözeltisinin şeker içeriğinin yüksek olması arzu edildiğinden hidroliz sıcaklığı olarak 250°C tercih edilmiştir. Bu sıcaklıkta buğday samanı, mısır samanı, linter ve hav için sırasıyla hidroliz yüzdeleri % 75,4, % 72,7, % 61,2 ve % 69,2’dir. Sonuçlara bakıldığında lignoselülozik biyoküteller olan buğday samanı ve mısır samanının, selülozik biyoküteller olan linter ve hava kıyasla daha fazla hidroliz olduğu görülmektedir. Selülozik biyokütellerin rijit yapıya sahip olmaları nedeniyle katalizör kullanmaksızın sadece sıcaklık uygulayarak monomerlerine parçalanması zordur [62].

Her biyokütle için hidroliz sıcaklığı 250°C olarak belirlendikten sonra hidroliz süresi optimize edilmiştir. Bu amaçla lignoselülozik biyokütle olan mısır samanı kullanılarak 250°C’de 1, 1,5 ve 2,5 saat sürelerde hidroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.12’de hidroliz süresinin toplam indirgen şeker içerikleri ve hidroliz yüzdeleri üzerine etkisi gösterilmektedir. Hidroliz oranı sıcaklıkta olduğu gibi sürenin artmasıyla artış

göstermektedir. Buna göre 1, 1,5 ve 2,5 saat sürelerde yapılan hidrolizin sırasıyla % 72,1, % 75,7 ve % 81,0 hidroliz yüzdelere sahip olduğu görülmektedir. 1, 1,5 ve 2,5 saat süreler için gram biyokütle başına 64,9, 66,3 ve 64,4 mg toplam indirgen şeker elde edilmiştir. Bu değerler arasında anlamlı bir fark bulunmadığından ve hidroliz yüzdesi 1 saate göre daha yüksek olduğundan, enerji, maliyet ve zaman tasarrufu göz önünde bulundurularak hidroliz süresinin 1,5 saat olması uygun görülmüştür.

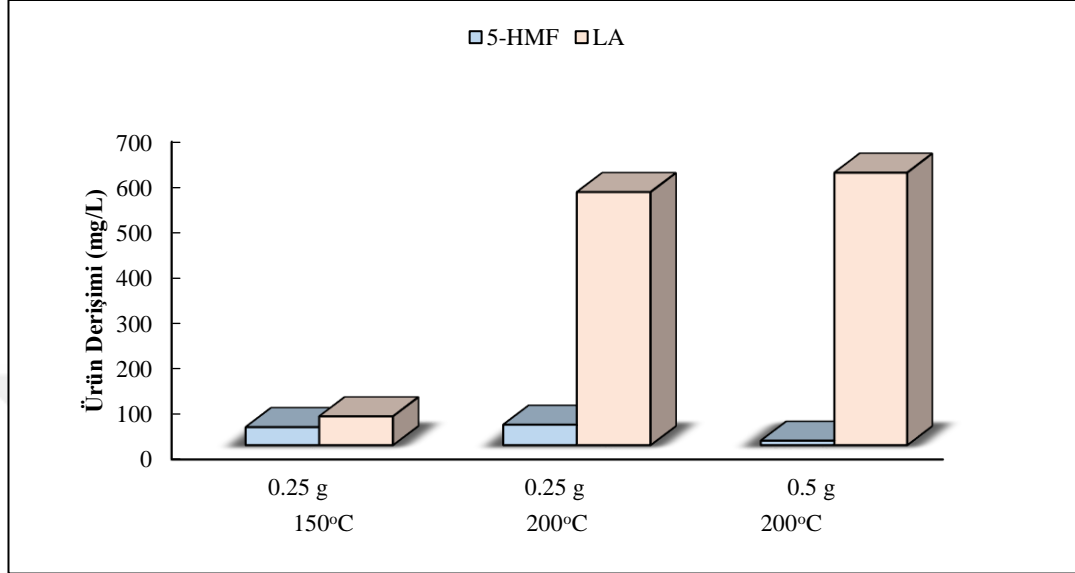


Şekil 3.12 : Mısır samanının 250°C sıcaklıkta farklı sürelerde hidrolizi sonucu elde edilen toplam indirgen şeker miktarı ve hidroliz oranı.

3.3.2 Dönüşüm sıcaklığı ve katalizör miktarının etkisi

Biyokütleler farklı oranlarda selüloz, hemiselüloz ve lignin içerdiği için katalizör miktarının etkisinin belirlendiği denemelerde model bileşik olarak glukoz kullanılmıştır. Biyokütlelerin 250°C'de 1,5 saat hidrolizi sonrası elde edilen hidroliz çözeltilerinin yaklaşık 4000 ppm toplam organik karbon içerdiği TOC analizi ile belirlenmiştir. Buna eşdeğer olması için 4000 ppm C içeren glukoz çözeltisi kullanılmıştır. 150°C ve 200°C sıcaklıklarında, 0,25 g ve 0,5 g BT300S katalizörü kullanılarak 2 saat boyunca dönüşüm yapılmıştır. Şekil 3.13'te hidroliz çözeltisi için dönüşüm (ikinci basamak) üzerine sıcaklık ve katalizör miktarının etkisi verilmiştir. Dönüşüm sonuçları incelendiğinde 0,25 g katalizör kullanımı ile 150°C'de 39,7 ppm 5-HMF ve 63,4 ppm LA elde edilirken, 200°C'de 45,0 ppm 5-HMF ve 557,8 ppm LA elde edilmiştir. Buna göre 5-HMF derişimi için anlamlı bir artış olmazken, LA derişiminde sıcaklık 200°C'ye çıkarıldığında 9 katlık bir artış elde edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının artması ile LA'ya dönüşüm desteklenirken, reaksiyon sisteminde viskozite azalmakta, reaksiyon hızı ve kütle transfer oranı artmaktadır [63]. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde dönüşüm sıcaklığı olarak 200°C' de çalışılması uygun görülmüştür. Dönüşümde kullanılan katalizör miktarı iki katına çıkarıldığında ise 5-HMF derişimi 9,7 ppm'e düşerken, LA derişimi 600,6 ppm'e ulaşmıştır. Elde

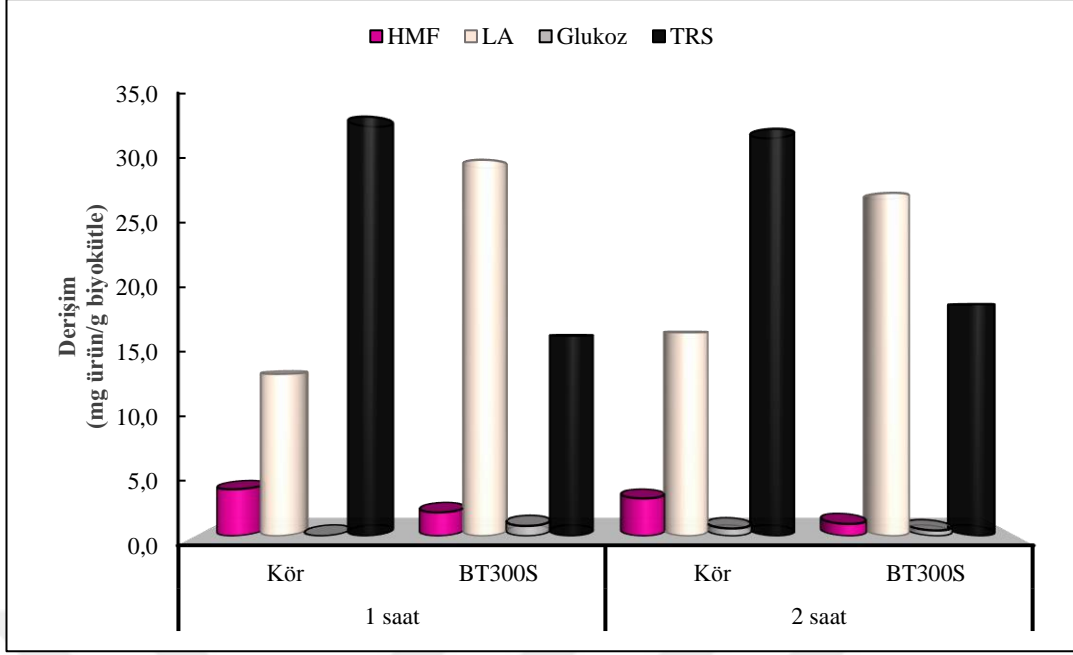
edilen sonuçlara bakıldığında katalizör miktarını arttırmanın 5-HMF miktarını düşürmesi ve LA miktarını önemli derecede arttırmaması gibi dezavantajarı bulunmaktadır. Bununla birlikte katalizör kullanımının ekonomik açıdan minimum seviyede tutulması istendiğinden 0,25 g katalizör kullanılmasına karar verilmiştir.



Şekil 3.13 : Hidroliz çözeltisine dönüşüm sıcaklığı ve katalizör miktarının etkisi.

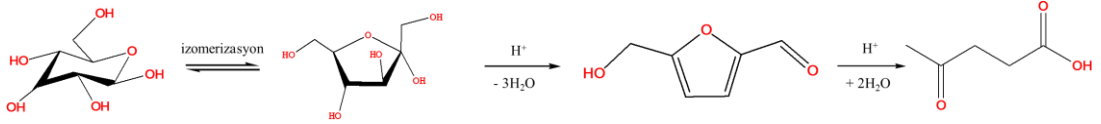
3.3.3 Dönüşüm süresi ve hidroliz derişiminin etkisi

Biyokütleleri hidroliz yöntemiyle parçalayarak içerdiği karbonhidrat bileşenlerini çözünebilir halde sulu ortama geçirmek için optimum koşullar olarak belirlenen 250°C’de 1,5 saat hidroliz işleminden sonra elde edilen hidroliz çözeltileri, 1 saat ve 2 saat olmak üzere dönüşüm işlemine tabii tutulmuştur. Şekil 3.14’te hidroliz çözeltilerinin 0,25 g BT300S katalizörü eşliğinde 1 ve 2 saatlik dönüşüm sonuçları verilmiştir. Yapılan dönüşümlerde kör deneme sonuçlarına bakıldığında 5-HMF ve toplam indirgen şeker miktarı katalizör kullanılan dönüşümlere kıyasla daha fazladır. Katalizör kullanımıyla birlikte 5-HMF ve toplam indirgen şeker miktarları azalırken LA miktarında artış gözlenmektedir.



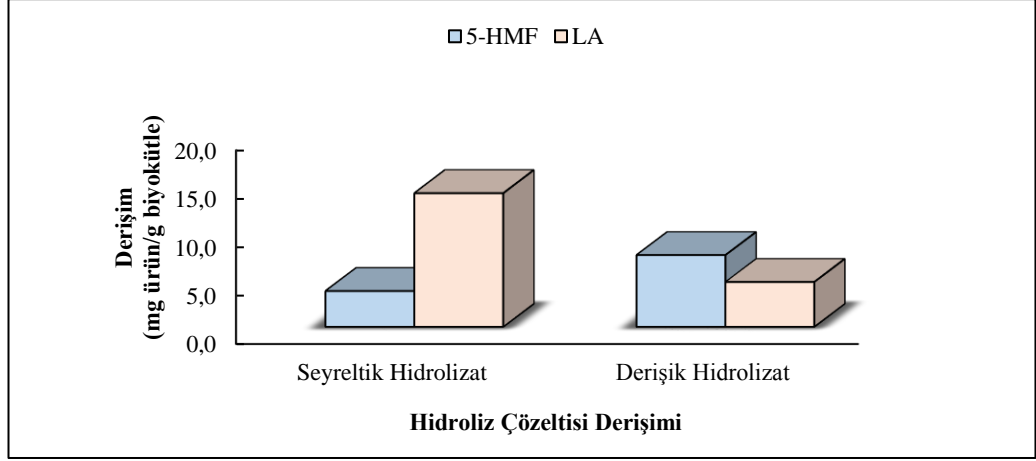
Şekil 3.14 : Hidroliz çözeltilerinde ürün oluşumu ve toplam indirgen şeker miktarı üzerine dönüşüm süresinin etkisi.

Şekil 3.15'ten de görüleceği gibi biyokütleden elde edilen monosakkarit ve polisakkarit türevi bileşiklerin izomerisasyonu ve bunların 5-HMF'ye dönüşmesi, ilerleyen reaksiyon ortamında ise 5-HMF'nin rehidrasyonu ile LA oluşumu gerçekleşmektedir [64].



Şekil 3.15 : Biyokütle türevi bileşiklerin levulinik asite dönüşümü.

Dönüşüm sonucunda 5-HMF ve toplam indirgen şeker miktarlarındaki azalma LA'nın miktarında artış meydana getirmektedir. Bunun nedeni katı asit katalizör varlığında ortamda bulunan monosakkarit ve polisakkaritlerin dehidrasyon reaksiyonları ile 5-HMF'ye dönüşmesi ve oluşan 5-HMF'nin rehidrasyon reaksiyonu sonucu LA'ya dönüşmesidir. Elde edilen sonuçlara bakıldığında 1 saat ve 2 saat dönüşüm süreleri arasında ürün oluşumu açısından anlamlı bir fark olmadığı için enerji tasarrufu, maliyet ve zaman parametreleri düşünüldüğünde dönüşüm reaksiyonları için sürenin 1 saat olmasına karar verilmiştir. Hidroliz derişiminin oluşacak ürünler üzerine etkisini incelemek için seyreltik ve derişik hidroliz çözeltileri kullanılarak 200°C'de 1 saat boyunca BT300S katalizörü eşliğinde dönüşüm yapılmış, sonuçları Şekil 3.16'da verilmiştir.

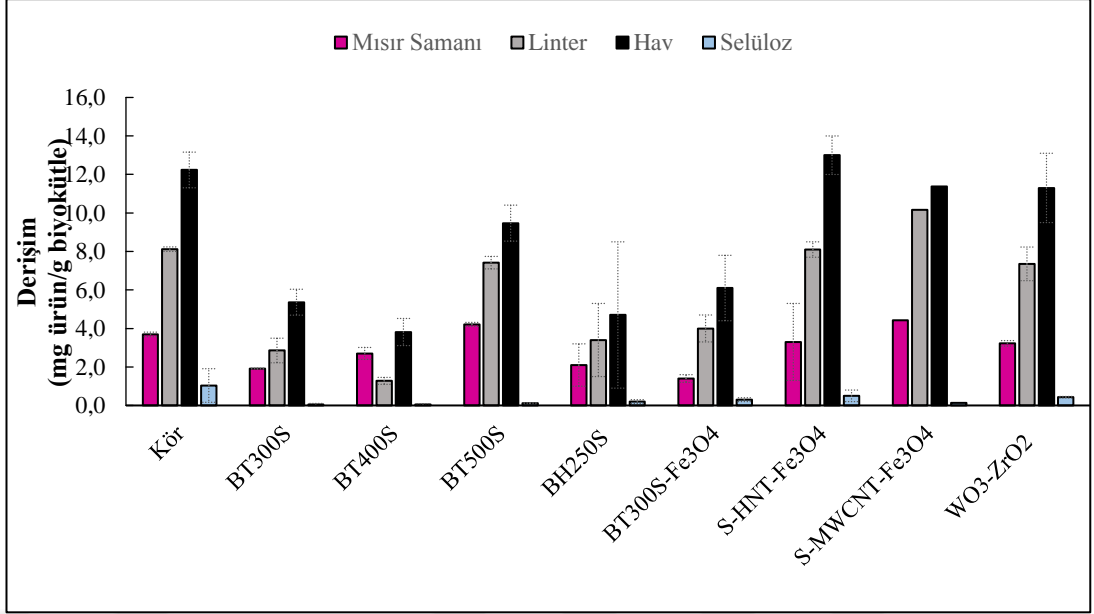


Şekil 3.16 : Hidroliz derişiminin 5-HMF ve LA eldesi üzerine etkisi.

Sonuçlara bakıldığında seyreltik hidroliz ile derişik hidroliz arasında 5-HMF derişimi bakımından artış olmadığı, LA derişiminin ise derişik hidroliz çözeltisi kullanıldığında düştüğü görülmektedir. Biyokütlenin içerdiği lignin düşük sıcaklıklarda daha esnek bir yapıya sahip iken, yüksek sıcaklıklarda yoğunlaşarak polimerizasyon reaksiyonları gerçekleştirmektedir. Reaksiyon ortamında giren maddelerin derişimi arttığında ortamda bulunan lignin derişimi de artacağından ve ligninin yüksek sıcaklıklarda yoğunlaşarak polimerizasyon reaksiyonları sonucu yan ürünler (katı birikimi) oluşturacağından LA'ya dönüşüm azalmaktadır [65]. Tüm bu sonuçlar değerlendirildiğinde çalışmanın bundan sonraki basamaklarında hidroliz çözeltilerinin seyreltik olarak kullanılması gerektiği belirlenmiştir.

3.3.4 Biyokütle materyallerinin iki basamaklı dönüşüm sonuçları

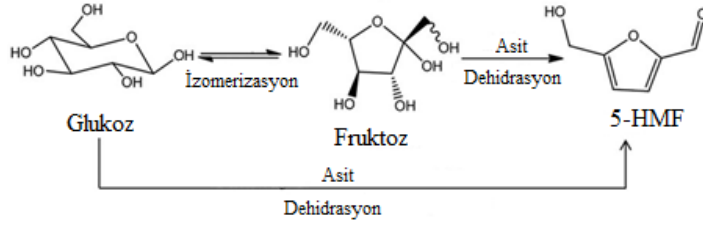
Lignoselülozik ve selülozik biyokütle çeşitlerinin laboratuvar ortamında hazırlanan farklı fonksiyonel özellikler kazandırılmış katalizörler ile iki basamaklı dönüşüm sonuçlarının 5-HMF oluşumu üzerine etkileri Şekil 3.17'de gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere kör denemede 5-HMF miktarı katalizör kullanılan denemelere kıyasla daha yüksek verim ile elde edilmiştir. Biyokütle ve katalizör çeşidine göre 5-HMF oluşumu farklılık göstermektedir. Karbon katalizörler kullanıldığında (BT300S, BT400S, BT500S, BH250S ve BT300S-Fe₃O₄) selülozik biyokütlelerde ve model bileşik olan selülozda katalizörün etkisiyle 5-HMF derişiminde azalma gözlenmektedir.



Şekil 3.17 : Lignoselülozik ve selülozik biyokütlelerin iki basamaklı dönüşümünde farklı katalizörlerin 5-HMF oluşumu üzerine etkisi.

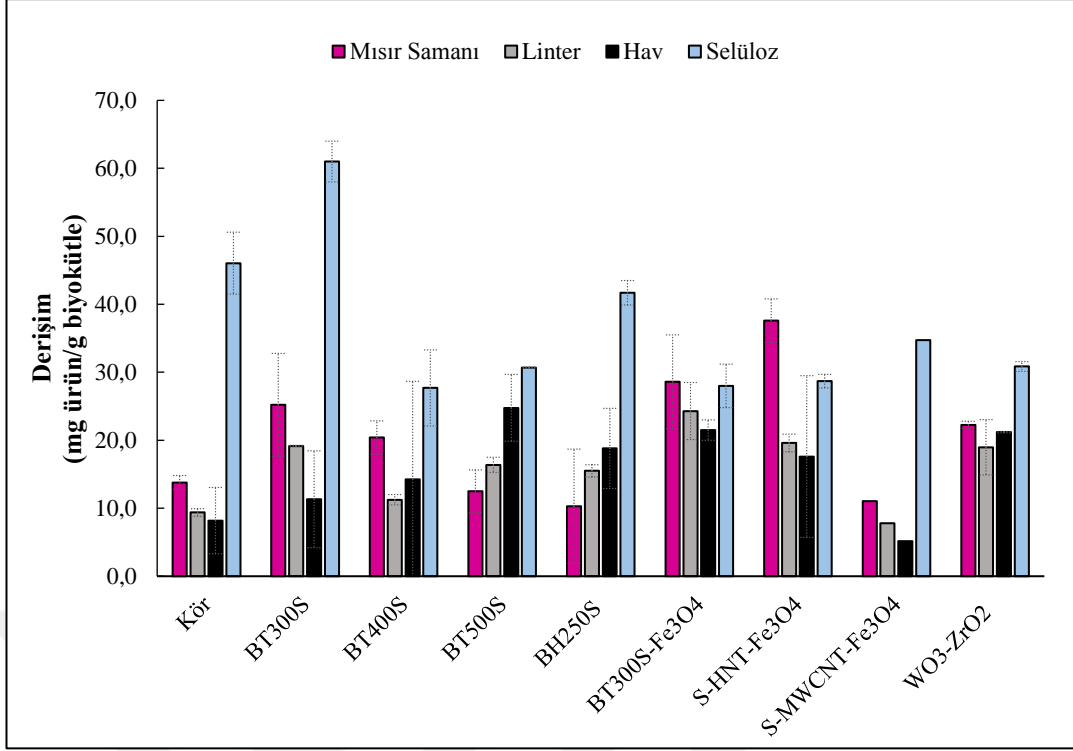
Genel olarak karşılaştırma yapıldığında karbon katalizörler içerisinde termal yöntemle elde edilen ve 500°C karbonizasyon sıcaklığına sahip olan BT500S katalizörünün etkinliğinin daha az olduğu görülmektedir. Lignoselülozik biyokütle olan mısır samanından BT500S ve S-MWCNT-Fe₃O₄ katalizörleri kullanıldığında elde edilen 5-HMF'nin derişiminde artış gözlenmektedir. Model bileşik olan selüloz kullanıldığında ise katalizörlerin 5-HMF oluşumu üzerine etkisi olmadığı görülmektedir. Sonuç olarak, katalizör kullanılmadığında sadece sıcaklık ve ortamda oluşan basınç (~10 bar) etkisiyle hidroliz çözeltisinde bulunan karbonhidratlar (glukoz, fruktoz, gibi) 5-HMF'ye dönüşmektedir.

Reaksiyon ortamında su bulunduğu takdirde reaksiyon çift yönlü olarak gerçekleştiği için 5-HMF verimini düşürebilmektedir. Ancak yüksek sıcaklık ve basınç kullanıldığında glukozun dehidrasyon, retro-aldol, hidrasyon ve tautomerleşme reaksiyonları gerçekleşmektedir. Bu reaksiyonlar sonucu çeşitli fonksiyonu bulunan düz zincirli bileşikler (laktik asit, levulinik asit, gliseraldehitler, glikoldehid vb.) ve halka yapısındaki bileşikler (5-hidroksimetilfurfural, furfural, 1,2,4-benzentriol, vb.) elde edilmektedir[67]. Şekil 3.18'de glukoz molekülünün 5-HMF'ye dönüşümünün reaksiyon mekanizması görülmektedir.



Şekil 3.18 : Glukozun 5-HMF'ye dönüşümü [67].

Basıncın dehidrasyon ve hidroliz reaksiyonları üzerindeki etkisi için tahmini geçiş durumları söz konusu olabilmektedir. Ortamda bulunan su molekülleri, “su köprüsü” olarak adlandırılan geçiş durumuna (transition state) katılarak geçiş enerjisini azaltır ve kimyasal reaksiyonların ilerlemesini sağlar. Hidroliz reaksiyonlarında ise, basıncın artmasıyla su ve 5-HMF moleküllerinin çarpışmalarının artması sonucu bir miktar daha 5-HMF artışı sağlanabilmektedir. Dehidrasyon ve hidroliz reaksiyonları üzerindeki basınç etkisinin başka bir açıklaması da suyun iyonik ürünlerindeki değişimden kaynaklanmaktadır [67]. Savage ve ark. yüksek K_{su} değerlerinin asidik katalizörün aktivitesini artırarak dehidrasyon ve hidrasyon reaksiyonlarını arttırdığını bildirmişlerdir [68]. Şekil 3.19’da biyokütelerin iki basamaklı dönüşümünde kullanılan farklı katalizörlerin levulinik asit oluşumu üzerine etkisi verilmiştir. Katalizör kullanılmadan sıcaklık ve basınç etkisiyle ortamda bir miktar LA oluştuğu görülmektedir. Şekil 3.15’te verilen reaksiyon mekanizmasından da görüleceği üzere 5-HMF yapısına 2 mol su girişi ile 5-HMF’nin LA’ya dönüşümü gerçekleşmektedir. Luijckx ve ark. sıcaklık ve basıncın etkisiyle 5-HMF’den LA oluşabileceğini bildirmişlerdir [69]. Her biyokütle için değerlendirme yapıldığında; mısır samanının iki basamaklı dönüşümünde en etkin S-HNT-Fe₃O₄ katalizörü olurken, diğer katalizörlerin etkinlik sıralamaları BT300S-Fe₃O₄ > BT300S > BT400S > WO₃-ZrO₂ şeklindedir.

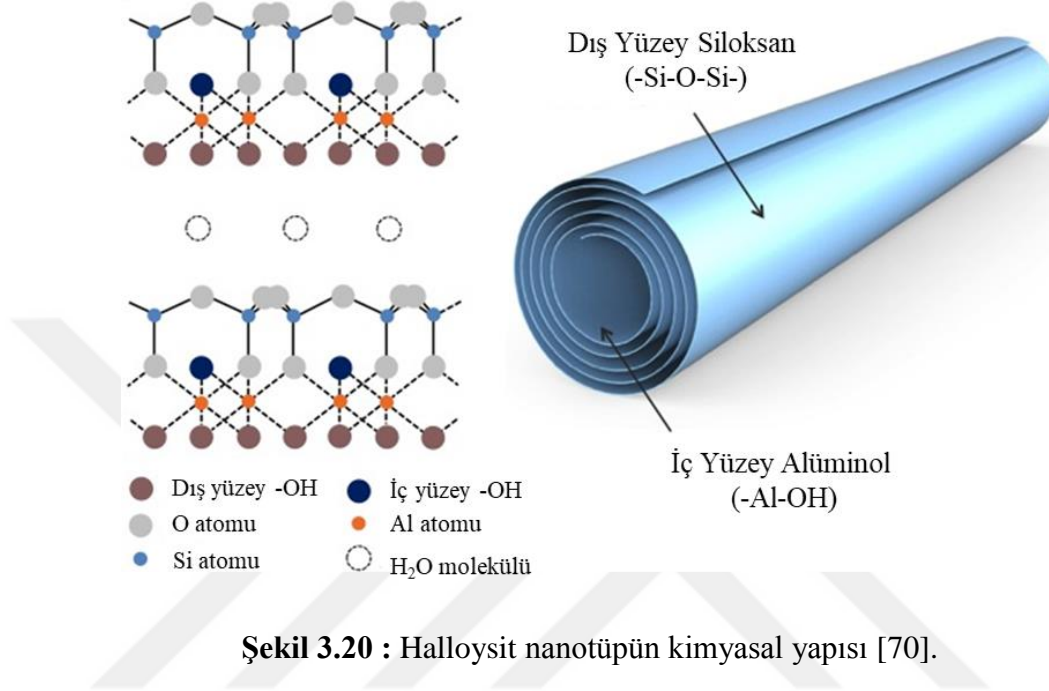


Şekil 3.19 : Lignoselülozik ve selülozik biyokütlelerin iki basamaklı dönüşümünde farklı katalizörlerin LA oluşumu üzerine etkisi.

Halloysit nanotüp (HNT), doğal birikintilerden çıkarılmış içi boş bir mikrotübüler yapıya sahip alüminosilikat bir kildir. Karmaşık bir gözenek yapısına (20-30 nm), yüksek yüzey alanına ve az miktarda hidroksil grubuna sahiptir. Bu özellikleri sayesinde selüloz gibi büyük moleküllerin yüzeylerine kolayca adsorbe edilmesini sağlar. Selülozun difüzyonu ve parçalanabilmesi için ortam oluşturan uygun bir katalizör destek malzemesidir [63]. Şekil 3.20’de halloysit nanotüpün kimyasal yapısı bulunmaktadır [70].

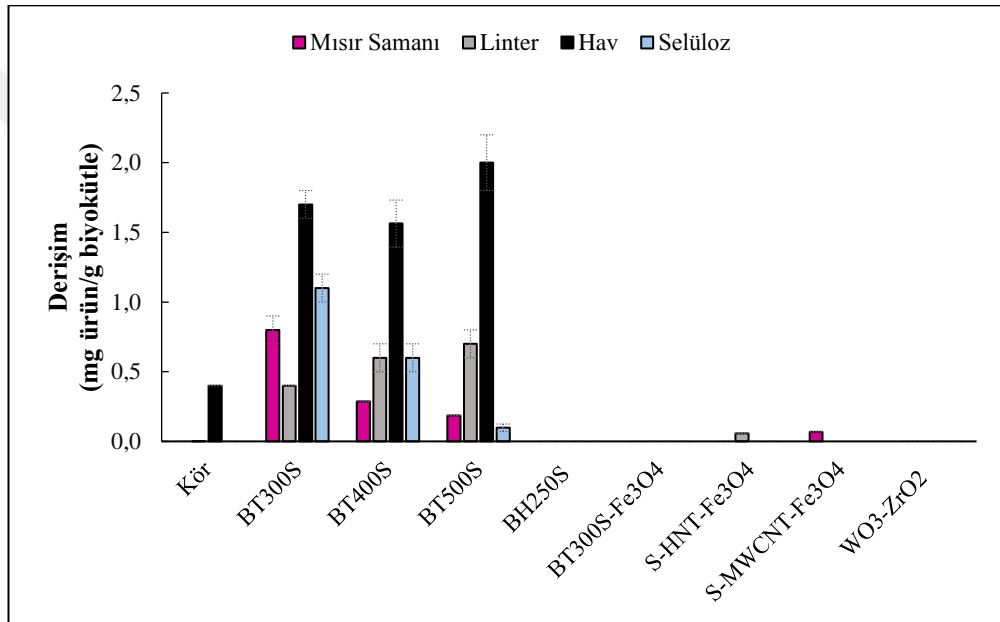
Model bileşik olan selülozun sonuçlarına bakıldığında LA üretimi için en etkili katalizörün BT300S olduğu görülmektedir. Selüloz yapısı itibariyle çok sayıda hidroksil grubu ve β -1,4-glikozidik bağları içerdiği için moleküller arası veya molekül içi hidrojen bağı oluşturması çok kolaydır, bu da kimyasal veya biyolojik proseslerde selülozun yapısının kararlı olmasını açıklar. Diğer asidik karakterli katalizörlerin LA oluşumu üzerine etkisinin olmadığı görülmektedir. Şeker miktarındaki azalma ise bu moleküllerin LA yerine farklı ürünlere (süksinik asit, laktik asit, acetic acid, vb.) dönüşümünden kaynaklanmaktadır [71]. Tarımsal atık olarak değerlendirilen ve selülozik biyokütle olan linter için en etkin katalizör BT300S-Fe₃O₄’ tir. Reaksiyon ortamından kolay ayrılabilmesi için BT300S katalizörü üzerine magnetit

nanopartiküllerinin yüklenmesi sonucu katalitik etkinin arttığı görülmektedir. Benzer şekilde literatürde yer alan Huang ve ark.'nın yaptığı çalışmada selülozun hidrolizi için $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SBA-SO}_3\text{H}$ (silika bazlı, mezo-gözenekli katalizör) katalizörü kullandıklarında % 50 verimle glukoz elde ederken, sülfolanmış aktif karbon ve Amberlist-15 kullandıklarında ise verimin daha düşük olduğu görülmüştür [72].



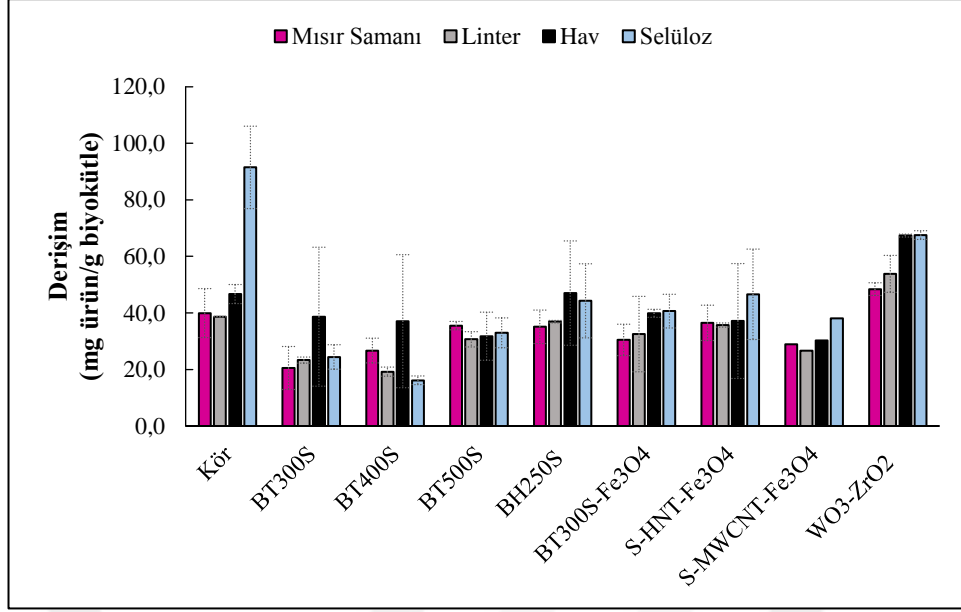
$\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$, S-HNT- Fe_3O_4 ve BT300S katalizörleri ise LA oluşumu üzerine benzer katalitik aktiviteler göstermişlerdir. Tekstil endüstri atığı olarak değerlendirilen ve selüloz içeriği yüksek olan havın LA'ya dönüşüm sonuçları incelendiğinde en yüksek katalitik aktiviteyi gösteren BT500S katalizörüdür. Şekil 3.21'de farklı katalizörlerin iki basamaklı dönüşümü sonrası ortamda bulunan glukoz miktarı üzerine etkisi verilmiştir. Elde edilen glukoz miktarları değerli kimyasallara dönüşmeden kalan ya da hidroliz çözeltilerinde bulunan karbonhidrat türevi olan sellobiyoz, selüloz, sukroz, maltoz, vb. gibi bileşiklerin glukozla dönüşümü sonucu ortamda bulunmaktadır. Sonuçlara bakıldığında genel olarak ortamda gram biyokütle başına ortalama 1 mg glukoz elde edilmiştir. Bu düşük glukoz miktarı katalizörlerin dönüşümde etkili olduğunun göstergesidir. Karbon katalizörler hidroliz çözeltilerinde bulunan polisakkaritlerin glukozla parçalanmasında ve dönüşümünde etkili olmuşlardır. su ortamında yapılan dönüşüm reaksiyonlarında karbonhidratlar ve hidrofobik karbon yüzeyi arasındaki absorpsiyon etkileşimleri çok önemlidir ve bu etkileşimlerde iki muhtemel kuvvet etkili olmaktadır. Birincisi küçük karbonhidrat moleküllerinin -OH

grupları ve karbon yapısındaki oksijenli (-COOH, -OH) fonksiyonel gruplar arasındaki hidrojen bağlarıdır. İkincisi ise glukoz birimlerinin ekstenel düzlemlerindeki -CH grupları ve karbon yapının aromatik halkaları arasında CH – π hidrojen bağları ile van der Waals kuvvetleridir. BT500S katalizörü en yüksek aktiviteyi havda göstermiştir. Diğer selülozik biyokütle olan linter için de BT500S katalizörü diğer karbon katalizörler arasında biyokütlenin glukoz hidrolizinde en aktif olanıdır. Model bileşik olan mikrokristalin selüloz hidroliz çözeltisinden yapılan dönüşümde ise BT300S katalizörü etkindir. Aynı şekilde lignoselülozik biyokütle olan mısır samanı hidroliz çözeltisinin içerdiği karbonhidrat türevi bileşiklerin dönüşümünde ve hidrolizinde BT300S katalizörü en etkili katalizördür.



Şekil 3.21 : Lignoselülozik ve selülozik biyokütlelerin iki basamaklı dönüşümünde farklı katalizörlerin glukoz oluşumu üzerine etkisi.

Biyokütle materyallerinin dönüşüm reaksiyonları sonucu ortamda dönüşüme uğramadan kalan karbonhidrat bileşikleri toplam indirgen şeker tayini ile belirlenmiştir. Şekil 3.22’de dönüşüm sonrası elde edilen hidroliz çözeltilerinde belirlenen toplam indirgen şeker miktarları verilmiştir. Katalizör kullanılarak yapılan denemelerde toplam indirgen şeker miktarı katalizörsüz denemelere göre beklenildiği gibi düşüş göstermektedir. BT300S katalizörü dönüşümü katalizleyerek ortamda bulunan şeker türevi bileşiklerin miktarını azaltırken, WO₃-ZrO₂ katalizörü diğerlerinin aksine ortamdaki farklı türdeki karbonhidrat miktarını arttırmıştır.

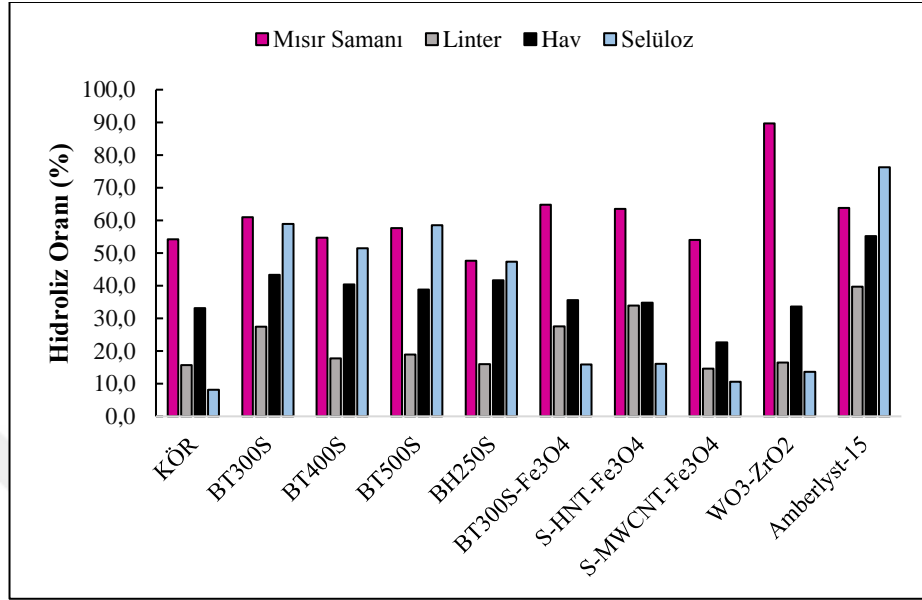


Şekil 3.22 : Lignoselülozik ve selülozik biyokütlelerin iki basamaklı dönüşümünde farklı katalizörlerin toplam indirgen şeker miktarı üzerine etkisi.

3.3.5 Biyokütle materyallerinin tek basamaklı dönüşüm sonuçları

Biyokütlelerin iki basamaklı dönüşümü gerçekleştirildikten sonra hidroliz ve elde edilen ürün verimini arttırmak amacıyla katalizörlerin ve biyokütlelerin aynı ortama konulup tek basamakta dönüşümü gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.23’de farklı katalizörler varlığında gerçekleştirilen reaksiyon sonrası biyokütlelerin hidroliz verimi sonuçları verilmiştir. Lignoselülozik biyokütle olan mısır samanı için BT300S, BT500S, BT300S-Fe₃O₄, WO₃-ZrO₂ ve Amberlist-15 katalizörlerinin hidroliz verimini arttırdığı görülmektedir. WO₃-ZrO₂ katalizörünün yaklaşık % 90’ a yakın hidroliz verimine ulaşması, biyokütlenin büyük oranda kendisini oluşturan monomerlerine parçalandığını göstermektedir. Selülozik biyokütle olan linter için BT300S, BT300S-Fe₃O₄, S-HNT-Fe₃O₄ ve Amberlist-15 katalizörleri kullanıldığında sırasıyla % 27,4, % 27,5, % 33,4 ve % 39,7 hidroliz oranları elde edilmiştir. Katalizör kullanıldığında, hidroliz oranında kör denemeye (% 15,6) kıyasla yaklaşık 2 katlık bir artış meydana gelmiştir. Diğer selülozik biyokütle olan hav için hidroliz verimleri karşılaştırıldığında laboratuvar ortamında hazırlanan biyokütle türevli sülfolanmış karbon bazlı katı asit katalizörler içerdikleri fonksiyonel gruplar sayesinde sinerjik etki oluşturarak katalizörsüz denemelere kıyasla yaklaşık olarak % 10 oranında hidroliz verimini arttırmışlardır. Bunlar dışında Amberlist-15 hidroliz verimini % 22 oranda arttırmıştır. Model bileşik olan selülozun kullanıldığı tek basamakta dönüşüm deneylerinde

katalizörsüz denemeye kıyasla en yüksek hidroliz verimi Amberlist-15 ticari katalizörü ile % 68 oranında elde edilirken, biyokütle türevli sülfolanmış karbon bazlı katı asit katalizörler ile ortalama % 50 oranında hidroliz veriminde artış meydana getirmiştir.



Şekil 3.23 : Biyokütlerin tek basamaklı dönüşümünde farklı katalizörlerin hidroliz verimi üzerine etkileri.

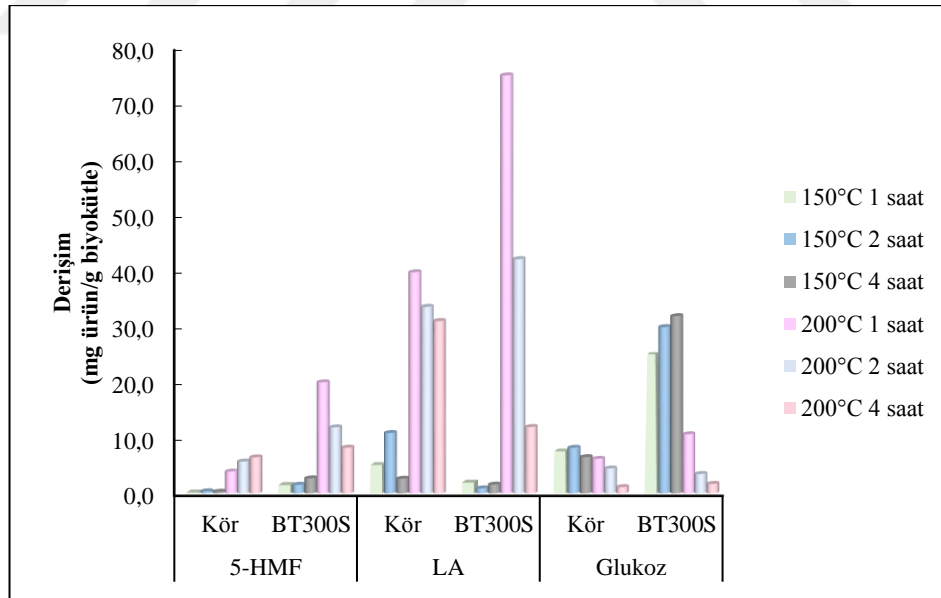
Diğer katı asit katalizörler hidroliz veriminde anlamlı bir artış sergilememişlerdir. Biyokütlenin lignoselülozik veya selülozik olması, kullanılan katalizörlerin farklı yapıda olması ve katalizörlerin oluşturacağı katalitik etkinin farklılaşmasından dolayı biyokütlerin hidroliz verimleri değişmektedir. S-MWCNT-Fe₃O₄ katalizörü düşük asiditeye sahip olması ve üzerindeki -SO₃H, -COOH ve -OH fonksiyonel grupların yoğunluğunun diğer katalizörlere göre daha az olması nedeniyle etkin hidroliz ve dönüşüm aktivitesi gösterememiştir. Ayrıca biyokütlerin polimerizasyon dereceleri ve kristal indeks oranları hidroliz verimi üzerine etkilidir. Çizelge 3.6'da selüloz, pamuk linteri ve mısır koçanının polimerizasyon dereceleri ve kristal indeks değerleri verilmiştir [73]. Buna göre selülozik yapıdaki pamuk linteri, mikrokristalin selüloz ile benzer kristal indeks değerlerine sahip olmasına rağmen, en yüksek polimerizasyon derecesine sahiptir. Bu nedenle iki yöntemde de diğer biyokütlere göre en düşük hidroliz verimine sahiptir.

Çizelge 3.6 : Selüloz, pamuk linteri ve mısır koçanının polimerizasyon dereceleri ve kristal index değerleri [73].

Biyokütle	Dp	CI
Mikrokristalin selüloz	90	74
Pamuk linteri	600	73
Mısır koçanı	170	50

*Dp: Polimerizasyon derecesi, CI: Kristal indeks değeri

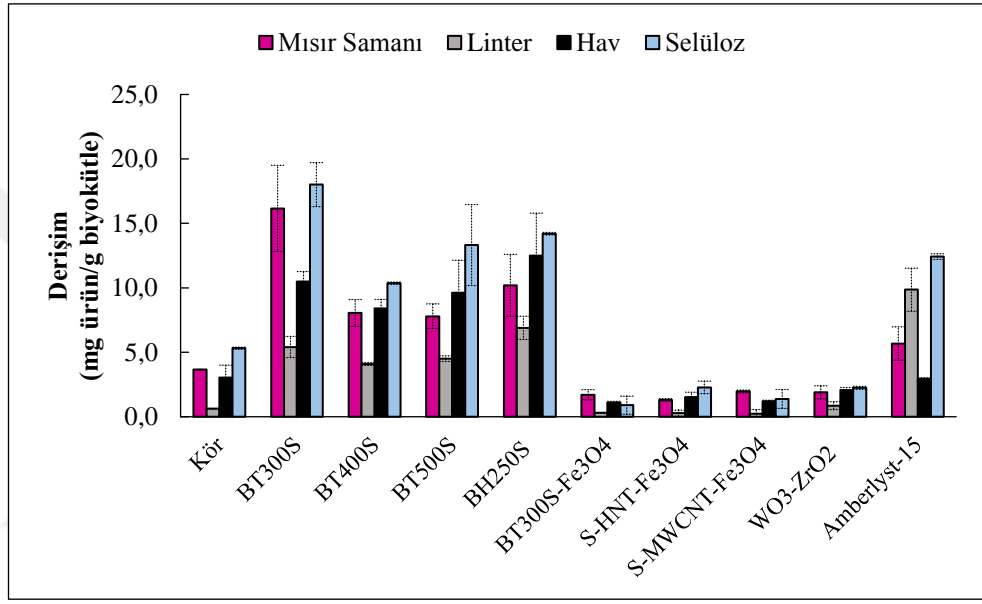
Şekil 3.24'te tek basamaklı dönüşüm için sıcaklık ve süre optimizasyonu sonuçları verilmiştir. Optimizasyonda 150 ve 200°C olarak iki farklı sıcaklık ve 1, 2 ve 4 saat olmak üzere üç farklı süre denenmiştir. Şekil incelendiğinde 150°C sıcaklıkta 5-HMF ve LA verimleri çok düşük olurken, elde edilen glukoz miktarları değerli kimyasallara göre çok daha fazladır. En yüksek glukoz miktarına BT300S katalizörü kullanılarak 150°C sıcaklıkta 4 saat dönüşüm sonucunda gram biyokütle başına 31,9 mg glukoz elde edilerek ulaşılmıştır. Bu koşullarda katalizör kullanılmadan yalnızca 6,5 mg glukoz elde edilmiştir. Burada katalizörün biyokütlenin hidrolizinde yaklaşık beş katlık bir artış sağlayarak önemli bir rol oynadığı görülmektedir. Reaksiyon süresi uzadıkça oluşan glukoz miktarı da artmaktadır.



Şekil 3.24 : Tek basamaklı dönüşümde sıcaklık ve süre optimizasyon sonuçları.

200°C dönüşüm sıcaklığında katalizörün etkisi ile 5-HMF ve LA miktarları artmaktadır. Fakat bu aşamada reaksiyon süresi arttırıldıkça, ürün verimleri düşmektedir. Bunun sebebi ise artan reaksiyon süresi ile yan ürün oluşumu ve

polimerizasyon reaksiyonlarının gerçekleşmesidir [74]. Bütün bu sonuçlar değerlendirildiğinde tek basamaklı dönüşümde koşullar 200°C reaksiyon sıcaklığı ve 1 saat reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir. Selülozik ve lignoselülozik biyokütlelerin tek basamaklı dönüşümünde laboratuvar ortamında hazırlanan asidik karakterli katalizörlerin aktiviteleri ticari katalizör olan Amberlist-15 ile karşılaştırılarak, 5-HMF, LA ve glukoz oluşumu üzerine etkileri incelenmiştir. Şekil 3.25'te tek basamaklı dönüşümde farklı katalizörlerin 5-HMF oluşumu üzerine etkileri verilmiştir.

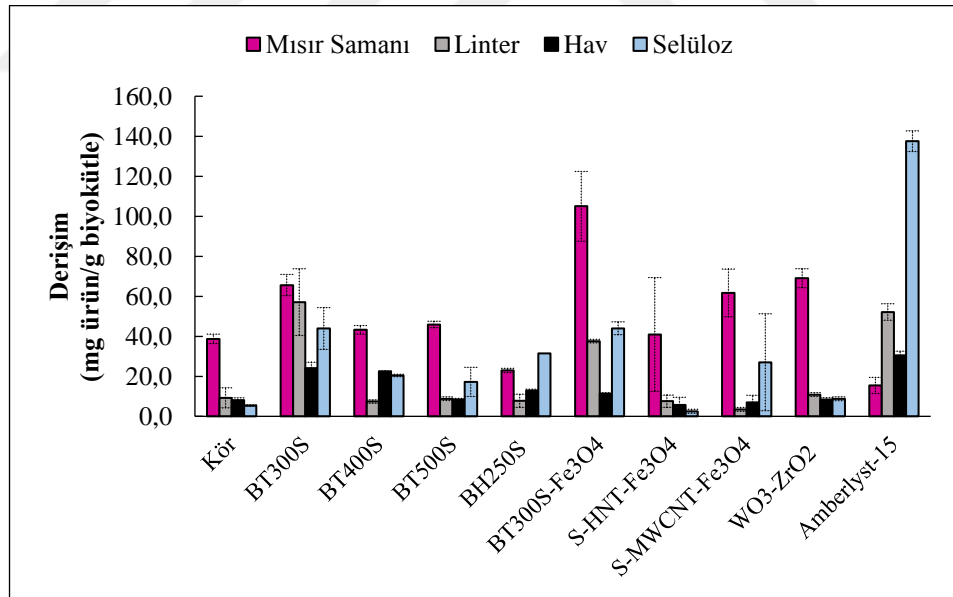


Şekil 3.25 : Biyokütlelerin tek basamaklı dönüşümünde farklı katalizörlerin 5-HMF oluşumu üzerine etkisi.

Buna göre en aktif katalizörlerin karbon katalizörler olduğu ve mikrokristalin selüloz ve linter biyokütleleri için ticari katalizör olan Amberlist-15' e benzer sonuçlar verdiği görülmektedir. Lignoselülozik biyokütle olan mısır samanının dönüşümde en etkin katalizör BT300S katalizörüdür ve katalitik aktivite açısından ticari katalizörün önüne geçmektedir. BT400S, BT500S ve BH250S katalizörlerinin de 5-HMF oluşumu üzerine etkisi bulunmaktadır. Linterde ise karbon katalizörlerin katalitik aktiviteleri ticari katalizöre yakındır ve kör denemede 0,6 mg 5-HMF oluşurken, BH250S katalizörü kullanıldığında 6,9 mg 5-HMF oluşmuştur. Literatürde yer alan Yan ve ark. yaptığı çalışmada BH250S katalizörüne benzer yöntemle katı asit katalizör hazırlamışlar ve çözücü ortamı olarak iyonik sıvı kullanarak mısır samanından % 44,1 verimle 5-HMF elde etmişlerdir [35]. Elde ettikleri sonuca göre bir gram biyokütleden 158,8 mg 5-HMF üretimi ile yaklaşık 10 katlık üstünlük sağlamışlardır. Kullandıkları

iyonik sıvı hem çözücü hem de katalizör görevi gördüğünden ürün verimini pozitif yönde arttırmıştır fakat iyonik sıvının toksik etkileri göz önünde bulundurulduğunda, çözücü olarak suyun kullanılması daha idealdir. Amberlist-15 kullanıldığında ise 9,9 mg 5-HMF oluşmuştur. Diğer bir selülozik biyokütle olan hav kullanıldığında, linter ile benzer olarak en yüksek 5-HMF miktarı (12,5 mg/g biyokütle) BH250S katalizörü eşliğinde elde edilmiştir. Mikrokristalin selülozun tek basamaklı dönüşümünde BT300S katalizörü kullanılarak en yüksek 5-HMF (18,0 mg/g biyokütle) miktarı elde edilmiştir. Magnetitli katalizörlerin (BT300S-Fe₃O₄, S-HNT-Fe₃O₄, S-MWCNT-Fe₃O₄) ve WO₃-ZrO₂ katalizörünün 5-HMF oluşumu üzerine olumlu etkileri bulunmadığı gözlenmektedir. Bunun sebebi olarak, magnetitli katalizörlerin Fe₃O₄ nanopartiküllerinin katalizörlerin asidik bölgelerini inaktif ederek etkinliğini azalttığı ve karbon yapıda olduğu gibi molekülleri absorbe ederek, büyük moleküllerin (selüloz, sakkaritler, vs.) hidroliz olmalarına katkı sağlayamadıkları ön görülmektedir [50].

Şekil 3.26'da biyokütellerin tek basamaklı dönüşümde farklı katalizörlerin LA oluşumu üzerine etkileri verilmiştir.

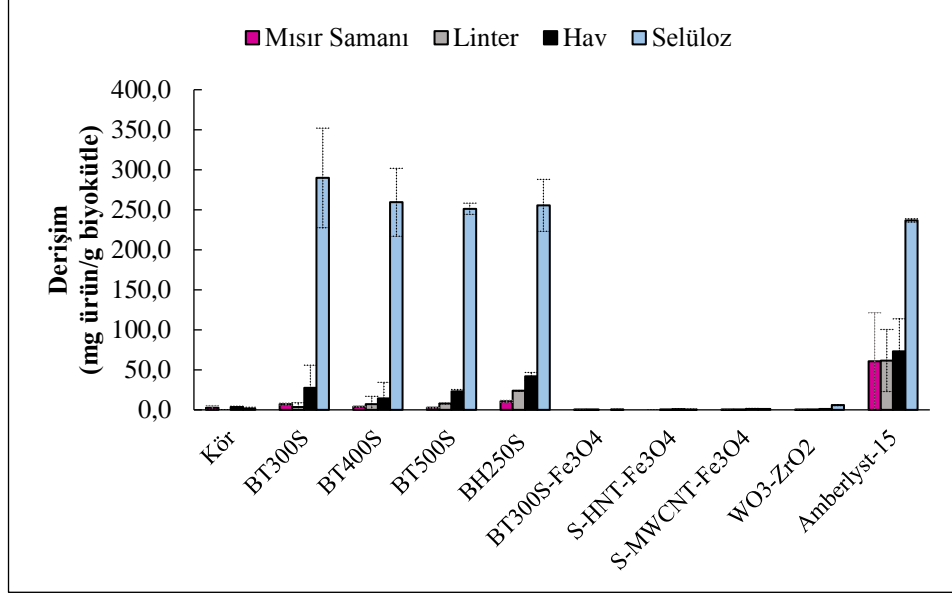


Şekil 3.26 : Biyokütellerin tek basamaklı dönüşümünde farklı katalizörlerin LA oluşumu üzerine etkisi.

Mısır samanında BT300S-Fe₃O₄ katalizörü en etkin katalizördür ve gram biyokütle başına 105,4 mg LA elde edilmiştir. Farklı kimyasal yapıları olmasına rağmen BT300S, S-MWCNT-Fe₃O₄ ve WO₃-ZrO₂ katalizörleri ile benzer miktarlarda LA elde

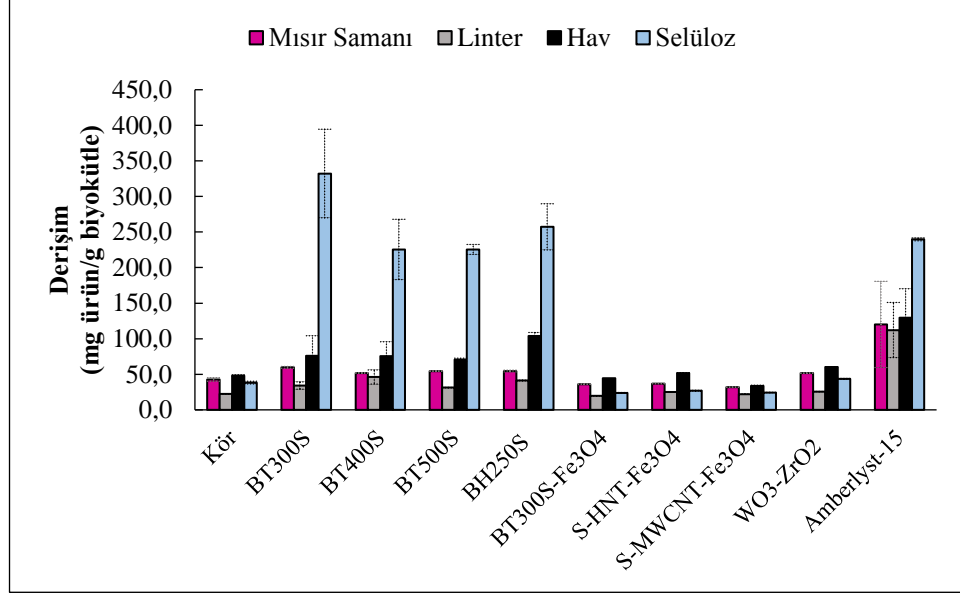
edilmiştir. Bu sonuçlar ile ticari katalizör Amberlist-15'in etkinliği karşılaştırıldığında laboratuvar ortamında hazırlanan katalizörlerin etkinliklerinin daha fazla olduğu görülmektedir. Yi ve ark. hidrotermal yöntem ile mısır samanından 160°C sıcaklıkta $AlCl_3$ katalizörü kullanarak yaptığı dönüşümde çözücü ortamı olarak sadece su kullandıklarında % 2,09 verimle LA elde etmişlerdir. Bu sonuçlar 1 gram biyokütleden 20,9 mg LA elde edildiğini göstermektedir [18].

Mısır samanı için bu sonuçlar kıyaslandığında BT300S- Fe_3O_4 katalizörü literatürdeki çalışmaya göre üstünlük göstermektedir. Linter için sonuçlar değerlendirildiğinde katalizör kullanılmadan 9,2 mg LA elde edilirken, BT300S katalizörü ile 57,1 mg olarak en yüksek LA miktarına ulaşılmıştır. Bu biyokütle için Amberlist-15 katalizörünün etkinliği BT300S'e yakın sonuçlar vermiştir. BT300S- Fe_3O_4 katalizörü ile yapılan dönüşümde 37,6 mg LA elde edilmiştir. Burada Fe_3O_4 nanopartiküllerinin asidik bölgelerin etkinliğini azaltması sebebiyle BT300S katalizörü kadar etkinlik gösterememiş, fakat yine de kör denemeye kıyasla LA üretimine yaklaşık 3.5 katlık bir artış ile katkı sağlamıştır. Diğer bir selülozik biyokütle olan havın dönüşüm sonuçlarına bakıldığında, BT300S, BT400S katalizörleri ile en yüksek LA miktarlarına ulaşılmış, Amberlist-15 katalizörü ile benzer sonuçlar elde edilmiştir. Genel olarak biyoküteller arasında değerlendirme yapıldığında levulinik asit eldesinde en düşük dönüşüm aktivitesi gösteren biyokütle hav olmuştur. Model bileşik olan selüloz kullanıldığında en yüksek LA miktarına 137,5 mg olarak Amberlist-15 katalizörü eşliğinde ulaşılmıştır. Katalizör kullanılmadan 5,4 mg LA elde edilmesiyle sadece sıcaklık ve basınç ile mikrokristalin selülozun en küçük birimlerine parçalanması ve dönüşümünün yüksek verimle gerçekleşmesinin mümkün olmadığı belirlenmiştir. BT300S ve BT300S- Fe_3O_4 katalizörleri de Amberlist-15 kadar etkili olmasa da LA oluşumunda yaklaşık 8 katlık bir artış (43,9 ve 44,0 mg LA) sağlamışlardır. Biyokütellerin tek basamaklı dönüşümünde laboratuvar ortamında hazırlanan katalizörlerin glukoz oluşumu üzerine etkileri Şekil 3.27'de verilmiştir.



Şekil 3.27 : Biyokütlelerin tek basamaklı dönüşümünde farklı katalizörlerin glukoz oluşumu üzerine etkisi.

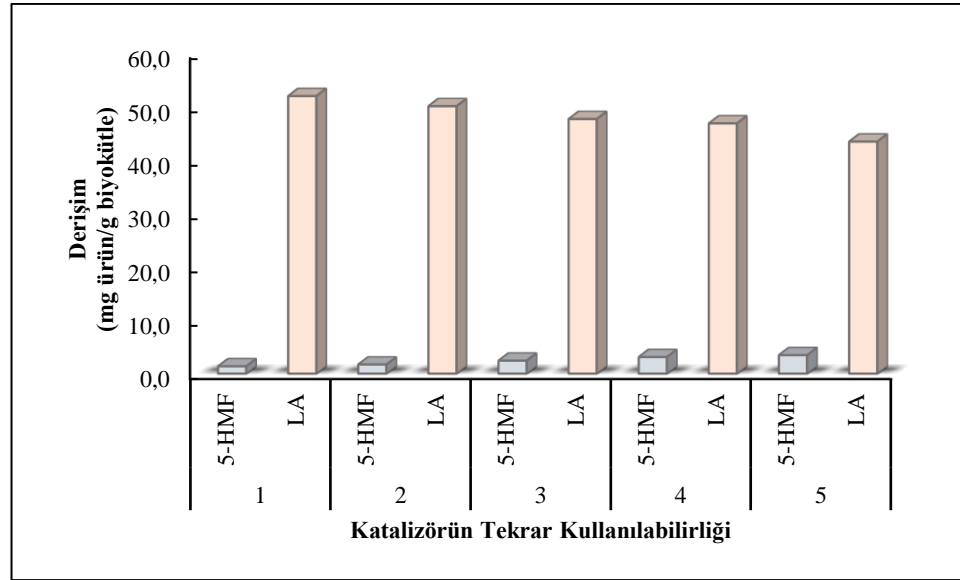
Genel olarak şekil incelendiğinde karbon katalizörlerin selülozun hidrolizi üzerinde etkin bir rol oynadığı, ticari katalizör olan Amberlist-15 katalizörünün hidroliz aktivitesine yakın sonuçlar elde edildiği, hatta BT300S katalizörünün Amberlist-15'ten daha iyi sonuç verdiği görülmektedir. Biyokütle materyallerinin tek basamakta katma değeri yüksek kimyasallara dönüşümlerinde ortamda dönüşmeden kalan şeker bileşiklerinin miktarları Şekil 3.28'de verilmiştir. İki basamaklı dönüşümde ortamda bulunan şekerler katalizör kullanımıyla azalırken, tek basamaklı dönüşümde 5-HMF ve LA verimlerinin yüksek olmasına rağmen ortamda dönüşmeden kalan şekerlerin miktarı oldukça fazladır. Reaksiyon başladığında katalizörler ilk önce çözünen şeker moleküllerini dönüştürmede etkili olurken, ilerleyen reaksiyon ortamında dönüşüm yerine biyokütle materyallerinin hidrolizinin devam ettiği ön görülmektedir. Fakat bu etki glukoz kadar parçalamada değil, daha büyük yapıları şeker moleküllerine (disakkaritler, polisakkaritler, vb.) parçalamada söz konusu olabilir. Mikrokristalin selülozun hidroliz olmasında biyokütle türevli sülfolanmış karbon katalizörlerin ticari katalizörden çok daha etkili olduğu görülmektedir. BT300S katalizörü kullanıldığında 332,3 mg toplam indirgen şeker elde edilirken, Amberlist-15 kullanıldığında 239,6 mg toplam indirgen şeker elde edilmiştir.



Şekil 3.28 : Biyokütlelerin tek basamaklı dönüşümünde farklı katalizörlerin toplam indirgen şeker miktarı üzerine etkisi.

3.3.6 Katalizörün tekrar kullanılabilirliği

Laboratuvar ortamında hazırlanan BT300S-Fe₃O₄ katalizörünün reaksiyon ortamından magnetit özelliği sayesinde kolay ayrılması nedeniyle tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir. Şekil 3.29’da iki basamaklı dönüşüm sonuçları verilmiştir.



Şekil 3.29 : BT300S-Fe₃O₄ katalizörünün tekrar kullanılabilirliği.

Sonuçlara bakıldığında katalizörün 5 kez dönüşümde kullanıldığı ve her kullanım sonrasında asitlik özelliğini kaybederek etkinliğinin azaldığı görülmektedir. Orantılı bir şekilde ortamda oluşan 5-HMF miktarında artma olurken, LA miktarında ise azalma

meydana gelmektedir. Fakat LA oluşumundaki bu azalış 5 kez kullanımdan sonra yaklaşık 10 mg kadar olduğu için bu değer ihmal edilebilecek düzeydedir. Bu nedenle katalizörün tekrar aktiveştirilmeye ihtiyaç duyulmadan en az 5 kez kullanımı mümkündür.



4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Ülkemiz tarım ülkesi olması nedeniyle bol bulunan, atık olarak nitelendirilen ve ucuz olan tarımsal biyokütle kaynakları açısından zengindir. Bu bağlamda yapılan çalışmada lignoselülozik biyokütle çeşitleri olarak mısır samanı ve buğday samanı kullanılırken; selülozik biyokütle olarak linter kullanılmıştır. Ayrıca tekstil endüstrisinde pamuklu kumaş ön terbiye işlemleri (yakma, gaze) sırasında atık olarak ortaya çıkan ekonomik değeri olmayan selüloz esaslı diğer bir biyokütle materyali olarak hav kullanılmıştır. Bu biyokütle materyalleri biyobazlı kimyasallara dönüşümde; maliyet açısından ucuz ve çevre dostu olması, geri dönüştürülebilirlik, toplama ve taşıma işlemlerinin kolaylığı gibi birçok avantajı nedeniyle tercih edilmiştir.

Tarımsal ve endüstriyel atık olarak değerlendirilen lignoselülozik ve selülozik olan dört farklı biyokütle materyalinin sulu ortamda asit katalizli dehidrasyon reaksiyonları ile 5-HMF ve LA'ya dönüşümü amaçlanan bu çalışmada, laboratuvar ortamında hazırlanan farklı kimyasal özelliklere sahip katalizörler kullanılarak kesikli reaktörde hidrotermal yöntemle dönüşümleri gerçekleştirilmiştir. Biyokütle materyallerinin dönüşüm verimleri model bileşik olarak mikrokristalin selüloz ile kıyaslanmıştır. Çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde verilmiştir;

- Biyokütle materyallerinin hidrolizi ve biyobazlı değerli kimyasallara dönüşümünde tek basamaklı ve iki basamaklı (ön muamele olarak hidroliz işlemi) olmak üzere iki farklı yöntem izlenmiştir. İki basamaklı dönüşümde öncelikle biyokütlelere hidroliz işlemi uygulanarak, biyokütle yapısının parçalanması ve karbonhidrat türevi bileşiklerin yüksek oranda sulu ortama geçirilmesi hedeflenmiş, ardından elde edilen bu hidroliz çözeltisinin katalizör ile birlikte 5-HMF ve LA'ya dönüşümü gerçekleştirilmiştir. Ancak bu yöntemde 5-HMF ve LA verimlerinin düşük olması nedeniyle ikinci bir yöntem olarak biyokütle materyali ve katalizörün aynı ortama konulmasıyla

tek basamaklı dönüşüm gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar ürün verimliliği açısından değerlendirildiğinde tek basamakta dönüşüm yönteminin daha etkili olduğu belirlenmiştir.

- Lignoselülozik ve selülozik biyokütle türleri hidroliz verimleri açısından karşılaştırıldığında selülozik biyokütlelerin rijit bir yapıya sahip olması ve monomerlerine parçalanmasının zor olması nedeniyle lignoselülozik biyokütlenin öne çıktığı belirlenmiştir. İki basamaklı dönüşümde hidroliz basamağında yüksek sıcaklık (250°C) etkisiyle hidroliz oranı ortalama % 65-70 civarında iken, mısır samanının tek basamaklı dönüşümünde daha düşük sıcaklıkta (200°C) katalizörlerin etkisiyle % 55 olarak diğer yöntemin hidroliz verimine yakın sonuçlar elde edilmiştir. Selülozik biyokütleler olan hav ve linterde ise hidroliz verimi ortalama % 30 civarındadır.
- Genel olarak hazırlanan katalizörler ile yapılan dönüşümlerde her iki yöntemde de reaksiyon ortamında en çok oluşan ürün levulinik asittir. İki basamaklı yöntemde LA verimi tek basamaklı dönüşüm yöntemine göre daha düşük miktarlardadır. Bunun nedeni tek basamaklı dönüşümlerde katalizörün direk olarak biyokütle ile etkileşmesi sonucu hidrotermal parçalamanın yanında katalizör yardımıyla parçalamanın da etkili olmasıdır.
- Tek basamaklı dönüşümlerde en yüksek 5-HMF verimleri; mısır samanı ve mikrokristalin selülozda BT300S, havda BH250S ve linterde Amberlist-15 katalizörü ile elde edilmiştir. En yüksek LA verimlerine ise lignoselülozik biyokütle olan mısır samanında BT300S-Fe₃O₄, hav ve linterde BT300S ve mikrokristalin selülozda Amberlist-15 katalizörlerinin kullanımı ile ulaşılmıştır.
- Model bileşik olarak selüloz kullanıldığında iki basamaklı dönüşümlerde genellikle LA üretimi gerçekleşirken, tek basamaklı dönüşümlerde hem değerli kimyasallara dönüşüm hem de glukoza parçalanma etkin olmuştur.
- Laboratuvar ortamında her biri farklı aktivite gösteren sekiz farklı katı asit katalizör hazırlanmıştır. Katalizörler arasında ilk kez buğday samanının yarı karbonizasyonu ile hazırlanan BT300S en etkin katalizör olmuştur. Yüzey alanı düşük olmasına rağmen içerdiği fonksiyonel gruplar (-SO₃H, COOH, -OH) sayesinde oluşturduğu sinerjik etki ile biyokütlelerin hem hidrolizinde

hem de değerli kimyasallara dönüşümünde etkili bir rol oynamıştır. Bu bağlamda literatürde yer alan sıklıkla kullanılan Amberlist-15 ticari katalizörünün önüne geçmiş ve benzer amaçlarla kullanılabilen katalizörlerde çeşitlilik sağlamıştır. Ayrıca ucuz, bol bulunan, yenilenebilir enerji kaynaklarından olan buğday samanına da yeni bir uygulama alanı açmıştır.

- Heterojen katalizör olarak hazırlanan magnetit özelliği bulunan katalizörler bir magnet yardımıyla reaksiyon ortamından kolaylıkla ayrılmış ve geri kazanımı sağlanmıştır.
- Biyokütle türevli sülfolanmış karbon bazlı katı asit katalizörün yüzeyine magnetit nanopartikülleri yüklenmesi ile elde edilen BT300S-Fe₃O₄ katalizörünün tekrar kullanılabilirliği test edilmiş ve yeniden aktifleştirmeye gerek kalmadan en az 5 kez katalitik aktivite gösterebildiği belirlenmiştir.

Sonuç olarak bu çalışmada katma değeri yüksek değerli kimyasallar (5-HMF, LA) ucuz, basit, kolay ve her ölçekte uygulanabilir yöntemlerle elde edilmiştir. İki farklı etkin hidroliz ve dönüşüm yöntemi uygulanmıştır. Ayrıca bu çalışma dokuz farklı özellikte katalizör ve hem endüstriyel hem de tarım atığı olarak nitelendirilen dört farklı çeşitte biyokütle kullanılması ile pilot uygulamaların öncüsü niteliğindedir.

Laboratuvar ortamında hazırlanan farklı kimyasal özelliklere sahip katalizörler organik çözücü, iyonik sıvı, iki fazlı sistemler, süperkritik akışkan, vb. ortamlarda kullanılarak hidroliz ve dönüşüm üzerine etkileri incelenebilir.

Katalizörlere asidik özellik kazandırabilecek farklı fonksiyonel gruplar (fosfat, halojenler, vs.) ilave edilebilir veya grafen, grafen oksit, SBA, alümina, hidroksiapatit gibi farklı materyallerin yüzeyleri -SO₃H, -COOH ve -OH grupları ile modifiye edilebilir, biyokütle hidrolizi ve değerli kimyasallara dönüşümünde kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Boussie, T. R., Diamond, G. M., Dias, E., & Murphy, V.** (2016). Chemicals and Fuels from Bio-Based Building Blocks, *Focus Catal.*, 151-172.
- [2] **Kumar, P., Varkolu, M., Mailaram, S., Kunamalla, A., & Maity, S. K.** (2019). Biorefinery Polyutilization Systems: Production of Green Transportation Fuels from Biomass, *In Polygeneration with Polystorage for Chemical and Energy Hubs*, Academic Press, 373-407.
- [3] **Hassan, S. S., Williams, G. A., & Jaiswal, A. K.** (2019). Moving towards the second generation of lignocellulosic biorefineries in the EU: Drivers, challenges, and opportunities. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 101, 590-599.
- [4] **Nishimura, H., Kamiya, A., Nagata, T., Katahira, M., & Watanabe, T.** (2018). Direct evidence for α ether linkage between lignin and carbohydrates in wood cell walls, *Scientific Reports*, 8.
- [5] **Kupiainen, L.** (2012). Dilute acid catalysed hydrolysis of cellulose-extension to formic acid, *Acta Univ. Oul., C Technica*, 438.
- [6] **Gozaydin, G., & Yuksel, A.** (2017). Valorization of hazelnut shell waste in hot compressed water, *Fuel Processing Technology*, 166, 96-106.
- [7] **Chuck, C. J., Parker, H. J., Jenkins, R. W., & Donnelly, J.** (2013). Renewable biofuel additives from the ozonolysis of lignin, *Bioresource Technology*, 143, 549-554.
- [8] **Galbe, M., & Zacchi, G.** (2002). A review of the production of ethanol from softwood, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 59(6), 618-628.
- [9] **Iqbal, H. M. N., Kyazze, G., & Keshavarz, T.** (2013). Advances in the valorization of lignocellulosic materials by biotechnology: an overview, *BioResources*, 8(2), 3157-3176.
- [10] **Kim, M., Han, K. J., Jeong, Y., & Day, D. F.** (2012). Utilization of whole sweet sorghum containing juice, leaves, and bagasse for bio-ethanol production, *Food Science and Biotechnology*, 21(4), 1075-1080.
- [11] **Kim, M., & Day, D. F.** (2011). Composition of sugar cane, energy cane, and sweet sorghum suitable for ethanol production at Louisiana sugar mills, *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 38(7), 803-807.
- [12] **Malherbe, S., & Cloete, T. E.** (2002). Lignocellulose biodegradation: fundamentals and applications, *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 1(2), 105-114.
- [13] **Zhu, Y., Lee, Y. Y., & Elander, R. T.** (2005). Optimization of dilute-acid pretreatment of corn stover using a high-solids percolation reactor, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 124(1-3), 1045-1054.
- [14] **Prasad, S., Singh, A., & Joshi, H. C.** (2007). Ethanol as an alternative fuel

from agricultural, industrial and urban residues, *Resources, Conservation and Recycling*, 50(1), 1-39.

- [15] **Abbasi, T., & Abbasi, S. A.** (2010). Biomass energy and the environmental impacts associated with its production and utilization, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(3), 919-937.
- [16] **Howard, R. L., Abotsi, E. L. J. R., Van Rensburg, E. J., & Howard, S.** (2003). Lignocellulose biotechnology: issues of bioconversion and enzyme production, *African Journal of Biotechnology*, 2(12), 602-619.
- [17] **McKendry, P.** (2002). Energy production from biomass (part 1): overview of biomass, *Bioresource Technology*, 83(1), 37-46.
- [18] **Guimarães, J. L., Frollini, E., Da Silva, C. G., Wypych, F., & Satyanarayana, K. G.** (2009). Characterization of banana, sugarcane bagasse and sponge gourd fibers of Brazil, *Industrial Crops and Products*, 30(3), 407-415.
- [19] **McKendry, P.** (2002). Energy production from biomass (part 2): conversion technologies, *Bioresource Technology*, 83(1), 47-54.
- [20] **Yi, J., He, T., Jiang, Z., Li, J., & Hu, C.** (2013). AlCl₃ catalyzed conversion of hemicellulose in corn stover, *Chinese Journal of Catalysis*, 34(11), 2146-2152.
- [21] **Clark, J. H., & Deswarte, F. (Eds.)**. (2015). Introduction to chemicals from biomass. *John Wiley & Sons* Hoboken, USA.
- [22] **Coşkan, A., Gök, M., Onaç, I., İnal, İ., & Sağlamtimur, T.** (2002). The effect of wheat straw, corn straw and tobacco residues on denitrification losses in a field planted with wheat, *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 26(6), 349-353.
- [23] **Szczostak, A.** (2009). Cotton linters: an alternative cellulosic raw material, *In Macromolecular Symposia Weinheim: Wiley- Vch Verlag.*, 80(1), 45-53.
- [24] **Maitra, K. K.** (2007). Encyclopaedic Dictionary of Clothing and Textiles, *Mittal Publications*.
- [25] **van der Waal, J. C., & de Jong, E.** (2016). Avantium chemicals: the high potential for the levulinic product tree, *In Industrial Biorenewables: A Practical Viewpoint*, John Wiley & Sons Hoboken, USA, 97-120.
- [26] **Rosatella, A. A., Simeonov, S. P., Frade, R. F., & Afonso, C. A.** (2011). 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications, *Green Chemistry*, 13(4), 754-793.
- [27] **Rackemann, D. W., & Doherty, W. O.** (2011). The conversion of lignocellulosics to levulinic acid. Biofuels, *Bioproducts and Biorefining*, 5(2), 198-214.
- [28] **Girisuta, B., & Heeres, H. J.** (2017). Levulinic acid from biomass: Synthesis and applications, *In Production of Platform Chemicals from Sustainable Resources*, Springer, Singapore, 143-169.
- [29] **Beerthuis, R., Rothenberg, G., & Shiju, N. R.** (2015). Catalytic routes

towards acrylic acid, adipic acid and ϵ -caprolactam starting from biorenewables, *Green Chemistry*, 17(3), 1341-1361.

- [30] **Tong, X., Chen, H., Hu, J., Bi, Y., Sun, Z., & Fan, W.** (2015). The efficient and sustainable pyrolysis and gasification of biomass by catalytic processes, *Chem. BioEng. Reviews*, 2(3), 157-174.
- [31] **Antonetti, C., Licursi, D., Fulignati, S., Valentini, G., & Raspolli Galletti, A.** (2016). New frontiers in the catalytic synthesis of levulinic acid: From sugars to raw and waste biomass as starting feedstock, *Catalysts*, 6(12), 196.
- [32] **Dhawane, S. H., Kumar, T., & Halder, G.** (2018). Recent advancement and prospective of heterogeneous carbonaceous catalysts in chemical and enzymatic transformation of biodiesel, *Energy Conversion and Management*, 167, 176-202.
- [33] **Siddiqui, M. T. H., Nizamuddin, S., Baloch, H. A., Mubarak, N. M., Al-Ali, M., Mazari, S. A., & Griffin, G.** (2018). Fabrication of advance magnetic carbon nano-materials and their potential applications: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*.
- [34] **Daengprasert, W., Boonnoun, P., Laosiripojana, N., Goto, M., & Shotipruk, A.** (2011). Application of sulfonated carbon-based catalyst for solvothermal conversion of cassava waste to hydroxymethylfurfural and furfural, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(13), 7903-7910.
- [35] **Yan, L., Liu, N., Wang, Y., Machida, H., & Qi, X.** (2014). Production of 5-hydroxymethylfurfural from corn stalk catalyzed by corn stalk-derived carbonaceous solid acid catalyst, *Bioresource Technology*, 173, 462-466.
- [36] **Lai, D. M., Deng, L., Guo, Q. X., & Fu, Y.** (2011). Hydrolysis of biomass by magnetic solid acid, *Energy & Environmental Science*, 4(9), 3552-3557.
- [37] **Wataniyakul, P., Boonnoun, P., Quitain, A. T., Sasaki, M., Kida, T., Laosiripojana, N., & Shotipruk, A.** (2018). Preparation of hydrothermal carbon as catalyst support for conversion of biomass to 5-hydroxymethylfurfural, *Catalysis Communications*, 104, 41-47.
- [38] **Kim, B., Antonyraj, C. A., Kim, Y. J., Kim, B., Shin, S., Kim, S., & Cho, J. K.** (2014). Facile production of 5-hydroxymethyl-2-furfural from industrially supplied fructose syrup using a wood powder-derived carbon catalyst in an ethylene glycol-based solvent, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(12), 4633-4641.
- [39] **Jeong, J., Antonyraj, C. A., Shin, S., Kim, S., Kim, B., Lee, K. Y., & Cho, J. K.** (2013). Commercially attractive process for production of 5-hydroxymethyl-2-furfural from high fructose corn syrup, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(4), 1106-1111.
- [40] **Hu, L., Li, Z., Wu, Z., Lin, L., & Zhou, S.** (2016). Catalytic hydrolysis of microcrystalline and rice straw-derived cellulose over a chlorine-doped magnetic carbonaceous solid acid, *Industrial Crops and Products*, 84, 408-417.
- [41] **ASTM** (2009). Standard Test Method for Determination of Acid-Insoluble Residue in Biomass, Pennsylvania United States: ASTM.
- [42] **Foyle, T., Jennings, L., & Mulcahy, P.** (2007). Compositional analysis of

- lignocellulosic materials: Evaluation of methods used for sugar analysis of waste paper and straw, *Bioresource Technology*, 98(16), 3026-3036.
- [43] **Sun, Y., & Cheng, J.** (2002). Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review, *Bioresource Technology*, 83(1), 1-11.
- [44] **Li, Y., & Zeng, D.** (2017). Synthesis and characterization of flower-like carbon spheres solid acid from glucose for esterification, *Materials Letters*, 193, 172-175.
- [45] **Dedsuksophon, W., Faungnawakij, K., Champreda, V., & Laosiripojana, N.** (2011). Hydrolysis/dehydration/aldol-condensation/hydrogenation of lignocellulosic biomass and biomass-derived carbohydrates in the presence of Pd/WO₃-ZrO₂ in a single reactor, *Bioresource Technology*, 102(2), 2040-2046.
- [46] **Xie, Y., Qian, D., Wu, D., & Ma, X.** (2011). Magnetic halloysite nanotubes/iron oxide composites for the adsorption of dyes, *Chemical Engineering Journal*, 168(2), 959-963.
- [47] **Ramli, N. A. S., Amin, N. A. S., & Ware, I.** (2014). Optimization of oil palm fronds pretreatment using ionic liquid for levulinic acid production, *Jurnal Teknologi*, 71(1).
- [48] **Abdullah, S. H. Y. S., Hanapi, N. H. M., Azid, A., Umar, R., Juahir, H., Khatoon, H., & Endut, A.** (2017). A review of biomass-derived heterogeneous catalyst for a sustainable biodiesel production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 70, 1040-1051.
- [49] **Xing, P., Mason, P. E., Chilton, S., Lloyd, S., Jones, J. M., Williams, A., & Pourkashanian, M.** (2016). A comparative assessment of biomass ash preparation methods using X-ray fluorescence and wet chemical analysis, *Fuel*, 182, 161-165.
- [50] **Suganuma, S., Nakajima, K., Kitano, M., Yamaguchi, D., Kato, H., Hayashi, S., & Hara, M.** (2008). Hydrolysis of cellulose by amorphous carbon bearing SO₃H, COOH, and OH groups, *Journal of the American Chemical Society*, 130(38), 12787-12793.
- [51] **Tan, H. W., Aziz, A. A., & Aroua, M. K.** (2013). Glycerol production and its applications as a raw material: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 27, 118-127.
- [52] **Hodkiewicz, J., & Scientific, T. F.** (2010). Characterizing carbon materials with Raman spectroscopy, *Application Note*, 51946.
- [53] **Lin, Q. X., Zhang, C. H., Wang, X. H., Cheng, B. G., Mai, N., & Ren, J. L.** (2019). Impact of activation on properties of carbon-based solid acid catalysts for the hydrothermal conversion of xylose and hemicelluloses, *Catalysis Today*, 319, 31-40.
- [54] **Wang, Q., Hao, J., & Zhao, Z.** (2018). Microwave-assisted conversion of fructose to 5-Hydroxymethylfurfural using sulfonated porous carbon derived from biomass, *Australian Journal of Chemistry*, 71(1), 24-31.
- [55] **Hong, E., Sim, H. I., & Shin, C. H.** (2016). The effect of Brønsted acidity of WO₃/ZrO₂ catalysts in dehydration reactions of C3 and C4 alcohols, *Chemical*

- [56] **Baker, A. M., Wang, L., Advani, S. G., & Prasad, A. K.** (2012). Nafion membranes reinforced with magnetically controlled Fe₃O₄-MWCNTs for PEMFCs, *Journal of Materials Chemistry*, 22(28), 14008-14012.
- [57] **Abhinayaa, R., Jeevitha, G., Mangalaraj, D., Ponpandian, N., Vidhya, K., & Angayarkanni, J.** (2018). Cytotoxic consequences of Halloysite nanotube/iron oxide nanocomposite and iron oxide nanoparticles upon interaction with bacterial, non-cancerous and cancerous cells, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 169, 395-403.
- [58] **Irmak, S., Meryemoglu, B., Sandip, A., Subbiah, J., Mitchell, R. B., & Sarath, G.** (2018). Microwave pretreatment effects on switchgrass and miscanthus solubilization in subcritical water and hydrolysate utilization for hydrogen production, *Biomass and Bioenergy*, 108, 48-54.
- [59] **Ngaosuwan, K., Goodwin Jr, J. G., & Prasertdham, P.** (2016). A green sulfonated carbon-based catalyst derived from coffee residue for esterification, *Renewable Energy*, 86, 262-269.
- [60] **Chen, L., He, F., Zhao, N., & Guo, R.** (2017). Fabrication of 3D quasi-hierarchical Z-scheme RGO-Fe₂O₃-MoS₂ nanoheterostructures for highly enhanced visible-light-driven photocatalytic degradation, *Applied Surface Science*, 420, 669-680.
- [61] **Davda, R. R., Shabaker, J. W., Huber, G. W., Cortright, R. D., & Dumesic, J. A.** (2005). A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 56(1-2), 171-186.
- [62] **Chang, J. K. W., Duret, X., Berberi, V., Zahedi-Niaki, H., & Lavoie, J. M.** (2018). Two-step thermochemical cellulose hydrolysis with partial neutralization for glucose production, *Frontiers in Chemistry*, 6.
- [63] **Zhang, Y., Pan, J., Gan, M., Ou, H., Yan, Y., Shi, W., & Yu, L.** (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.
- [64] **Pileidis, F. D., & Titirici, M. M.** (2016). Levulinic acid biorefineries: new challenges for efficient utilization of biomass, *Chem. Sus. Chem.*, 9(6), 562-582.
- [65] **Yuan, Z., Long, J., Xia, Y., Zhang, X., Wang, T., & Ma, L.** (2016). Production of levulinic acid from *Pennisetum alopecuroides* in the presence of an acid catalyst, *BioResources*, 11(2), 3511-3523.
- [66] **Wang, C., Zhang, L., Zhou, T., Chen, J., & Xu, F.** (2017). Synergy of Lewis and Brønsted acids on catalytic hydrothermal decomposition of carbohydrates and corncob acid hydrolysis residues to 5-hydroxymethylfurfural, *Scientific Reports*, 7, 40908.
- [67] **Aida, T. M., Sato, Y., Watanabe, M., Tajima, K., Nonaka, T., Hattori, H., & Arai, K.** (2007). Dehydration of D-glucose in high temperature water at pressures up to 80 MPa, *The Journal of Supercritical Fluids*, 40(3), 381-388.

- [68] **Savage, P. E.** (1999). Organic chemical reactions in supercritical water, *Chemical Reviews*, 99(2), 603-622.
- [69] **Luijckx, G. C., van Rantwijk, F., & van Bekkum, H.** (1993). Hydrothermal formation of 1, 2, 4-benzenetriol from 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde and D-fructose, *Carbohydrate Research*, 242, 131-139.
- [70] **de Oliveira, A. D., & Beatrice, C. A. G.** (2018). Polymer Nanocomposites with Different types of nanofiller, *In Nanocomposites-Recent Evolutions*, IntechOpen.
- [71] **Kobayashi, H., Ohta, H., & Fukuoka, A.** (2012). Conversion of lignocellulose into renewable chemicals by heterogeneous catalysis, *Catalysis Science & Technology*, 2(5), 869-883.
- [72] **Huang, Y. B., & Fu, Y.** (2013). Hydrolysis of cellulose to glucose by solid acid catalysts, *Green Chemistry*, 15(5), 1095-1111.
- [73] **Mittal, A., Katahira, R., Himmel, M. E., & Johnson, D. K.** (2011). Effects of alkaline or liquid-ammonia treatment on crystalline cellulose: changes in crystalline structure and effects on enzymatic digestibility, *Biotechnology for Biofuels*, 4(1), 41.
- [74] **Fachri, B. A., Abdilla, R. M., Rasrendra, C. B., & Heeres, H. J.** (2016). Experimental and modeling studies on the acid-catalyzed conversion of inulin to 5-hydroxymethylfurfural in water, *Chemical Engineering Research and Design*, 109, 65-75.

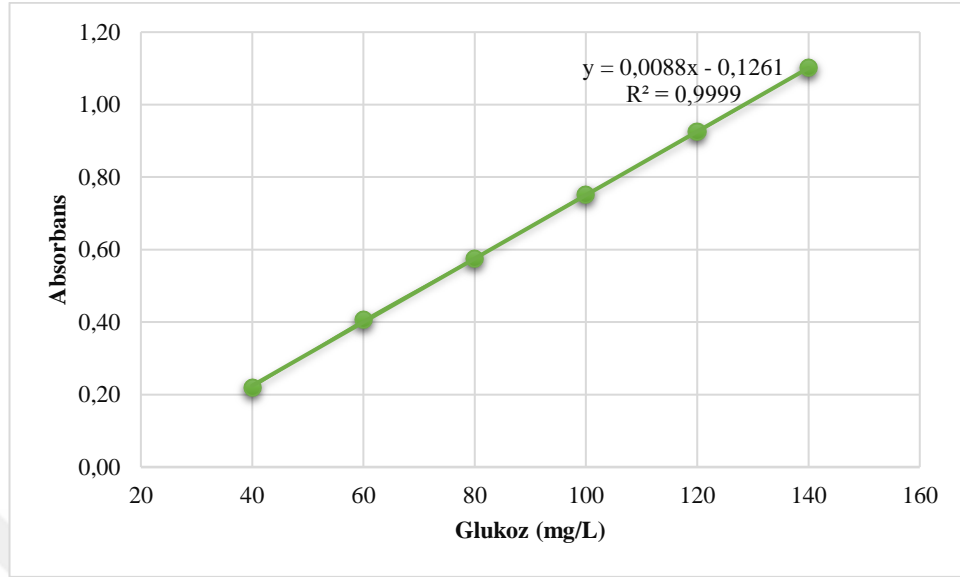
EKLER

EK A: Analizlere ait kalibrasyon grafikleri

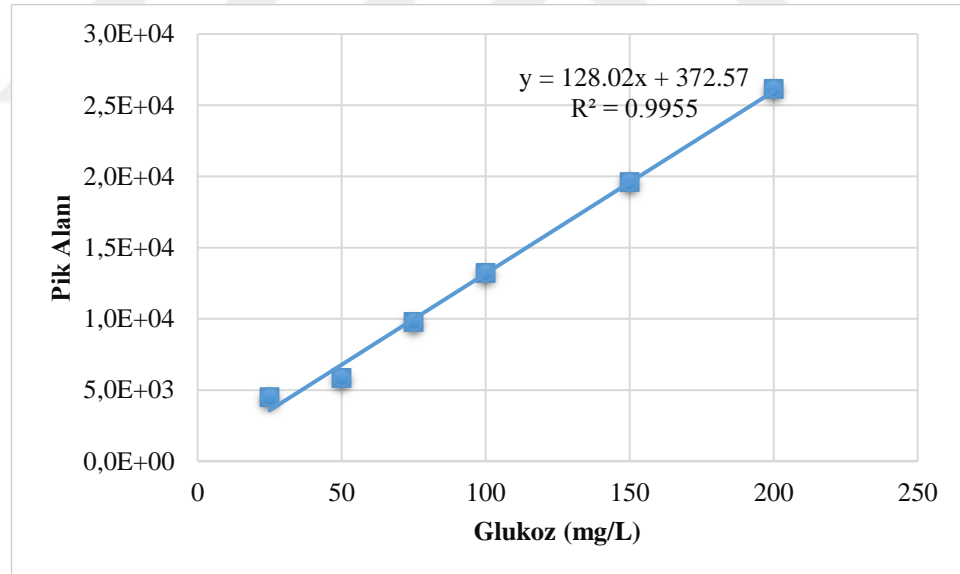
EK B: Analizlere ait HPLC kromatogramları



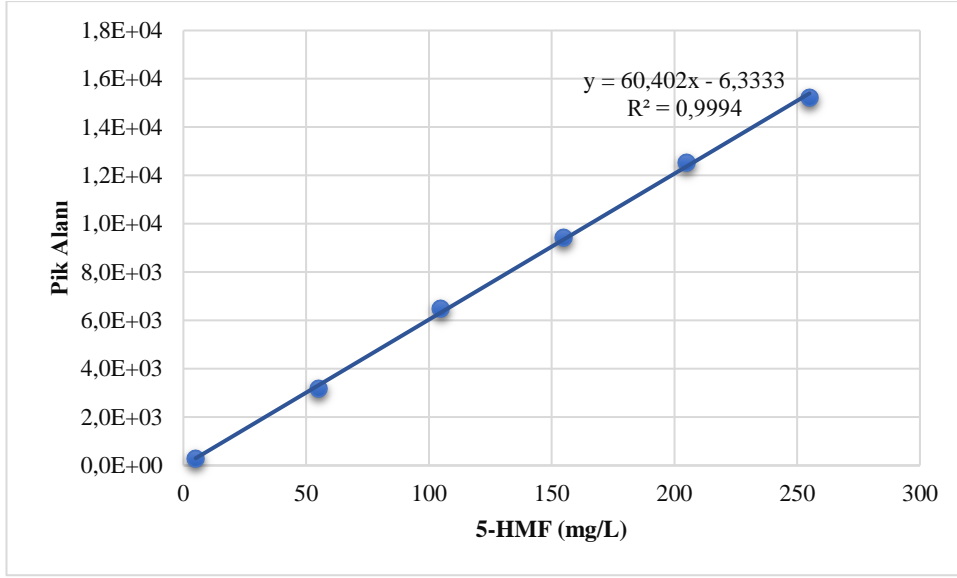
EK A



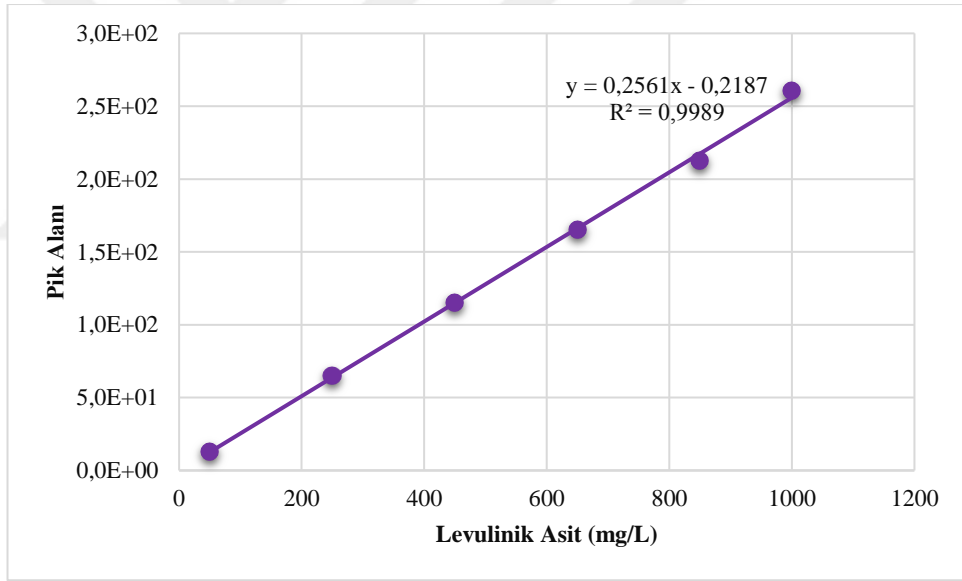
Şekil A.1 : Toplam indirgen şeker miktarı kalibrasyon grafiği



Şekil A.2 : Glukoz kalibrasyon grafiği

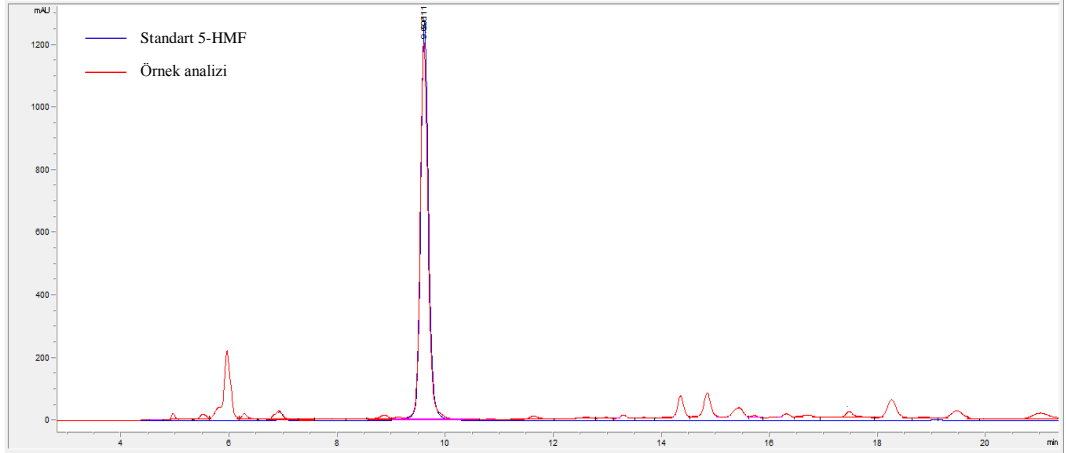


Şekil A.3 : 5-HMF kalibrasyon grafiği

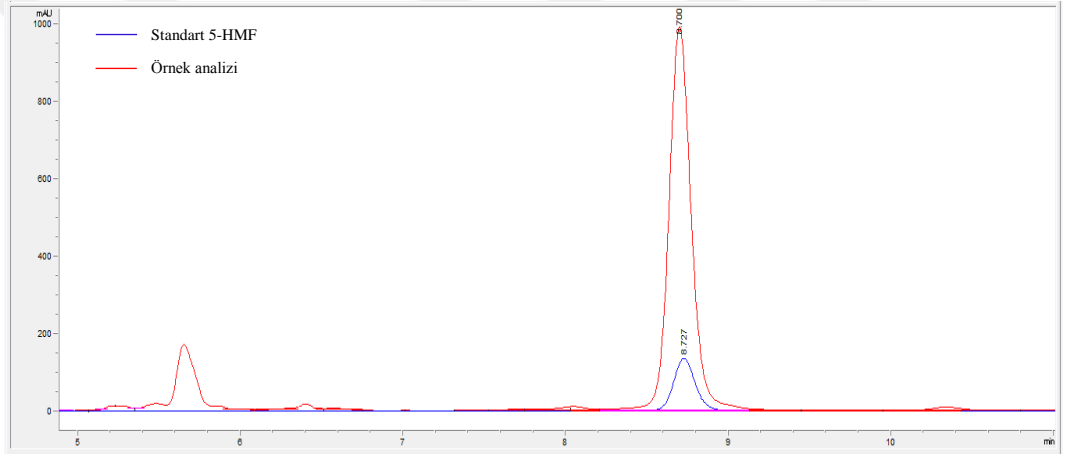


Şekil A.4 : Levulinik asit kalibrasyon grafiği

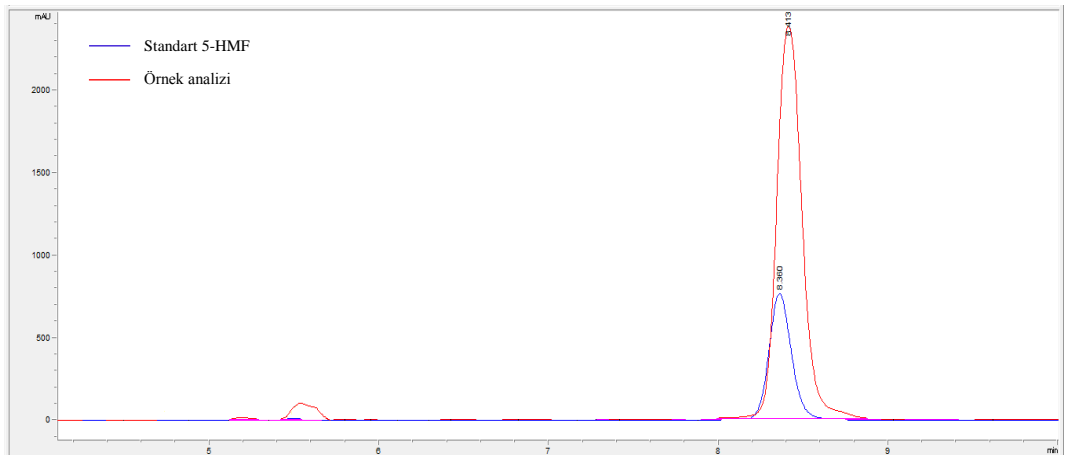
EK B



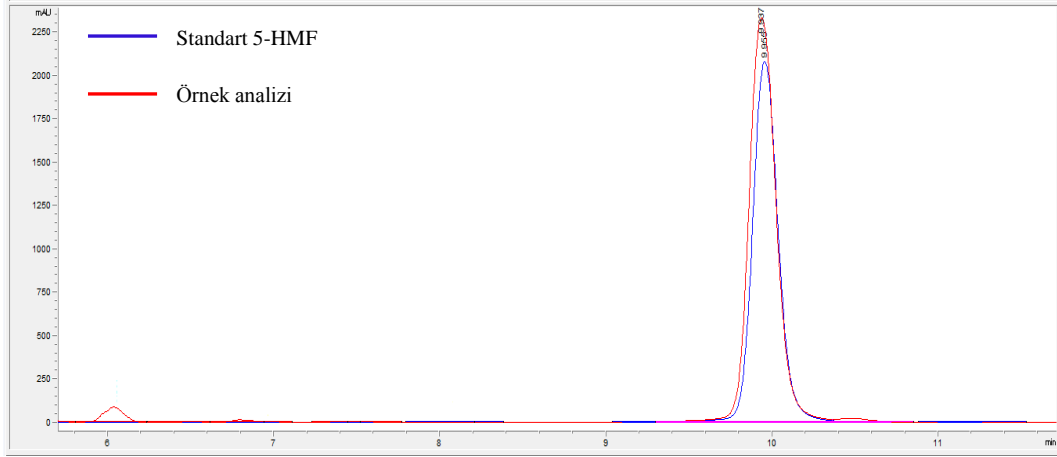
Şekil B.1 : Mısır samanının iki basamaklı dönüşümünde kör deneme sonuçlarına ait 5-HMF içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



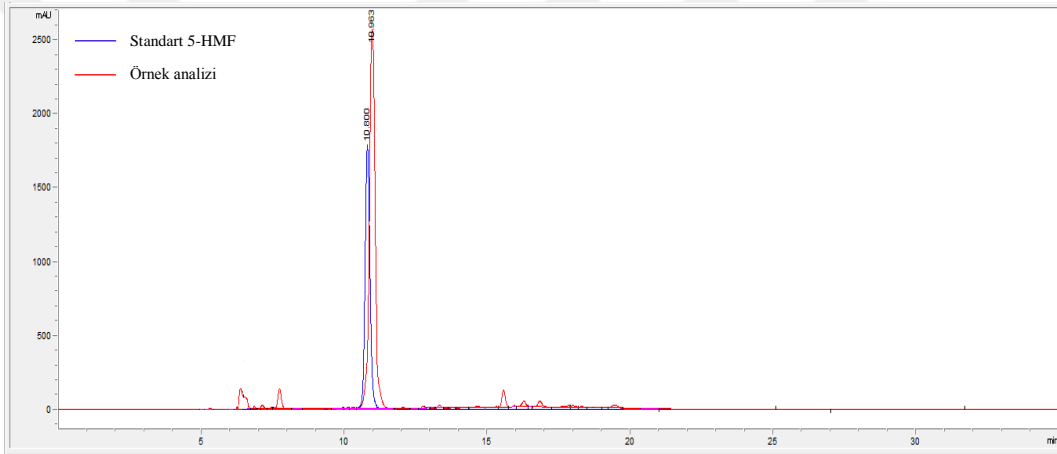
Şekil B.2 : Mısır samanının S-MWCNT-Fe₃O₄ katalizörü ile iki basamaklı dönüşüm sonuçlarına ait 5-HMF içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



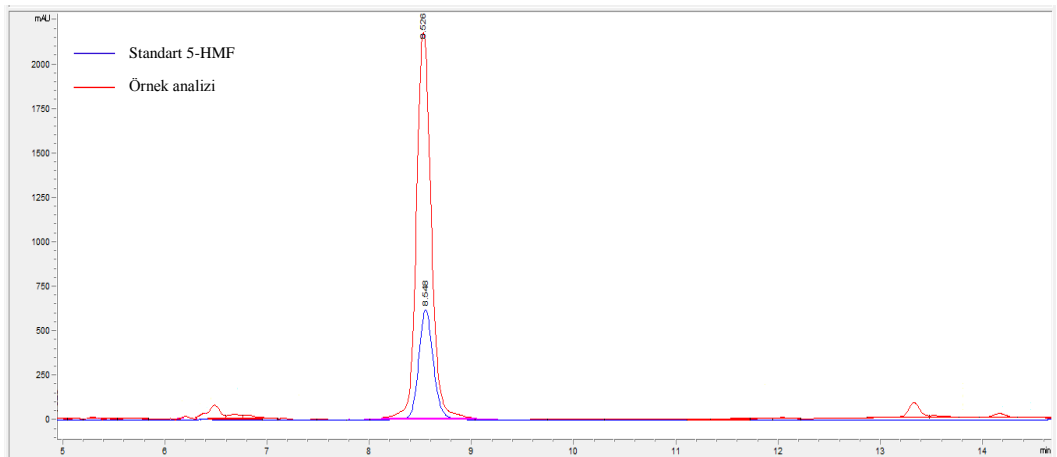
Şekil B.3 : Havın iki basamaklı dönüşümünde kör deneme sonuçlarına ait 5-HMF içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



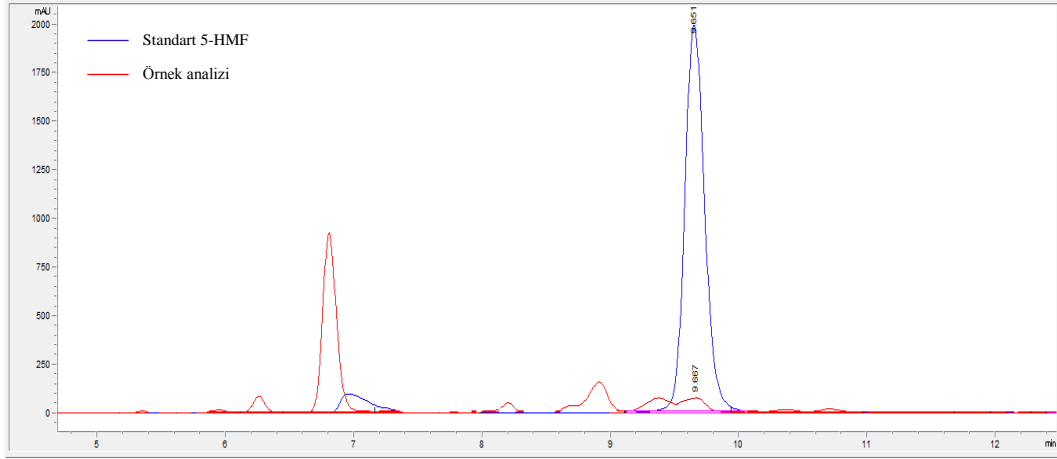
Şekil B.4 : Havın S-HNT-Fe₃O₄ katalizörü ile iki basamaklı dönüşüm sonuçlarına ait 5-HMF içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



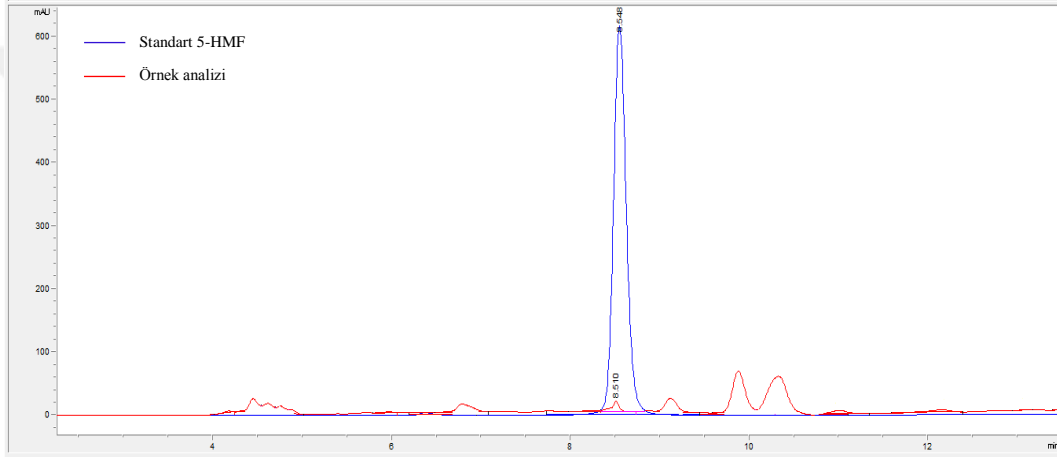
Şekil B.5 : Linterin iki basamaklı dönüşümünde kör deneme sonuçlarına ait 5-HMF içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



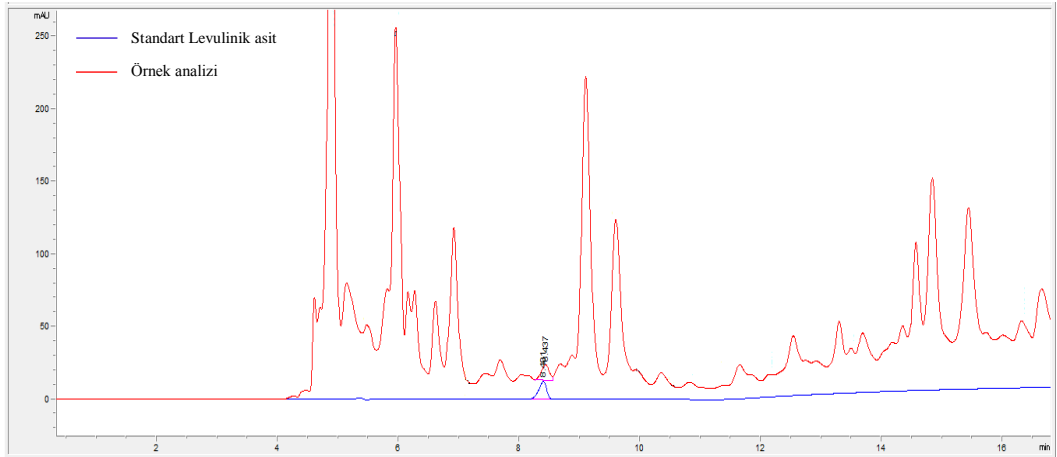
Şekil B.6 : Linterin S-MWCNT-Fe₃O₄ katalizörü ile iki basamaklı dönüşüm sonuçlarına ait 5-HMF içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



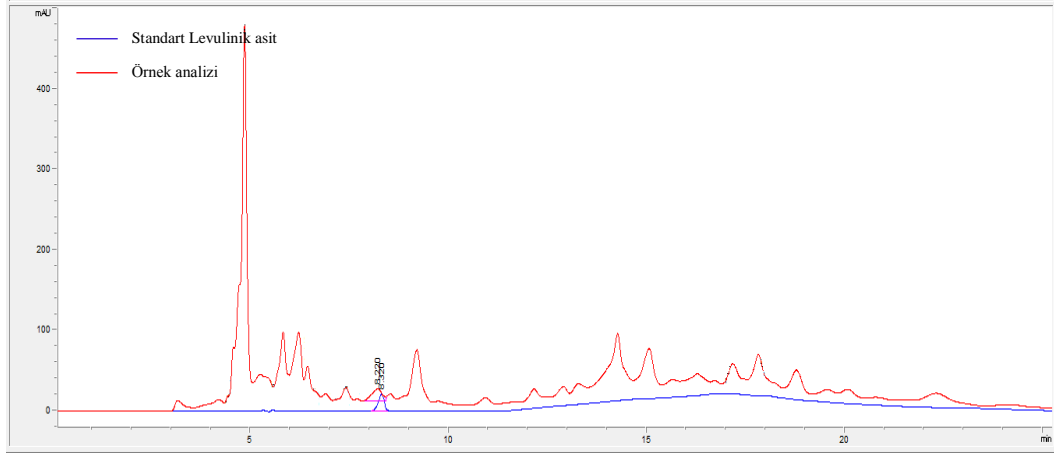
Şekil B.7 : Selülozun iki basamaklı dönüşümünde kör deneme sonuçlarına ait 5-HMF içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



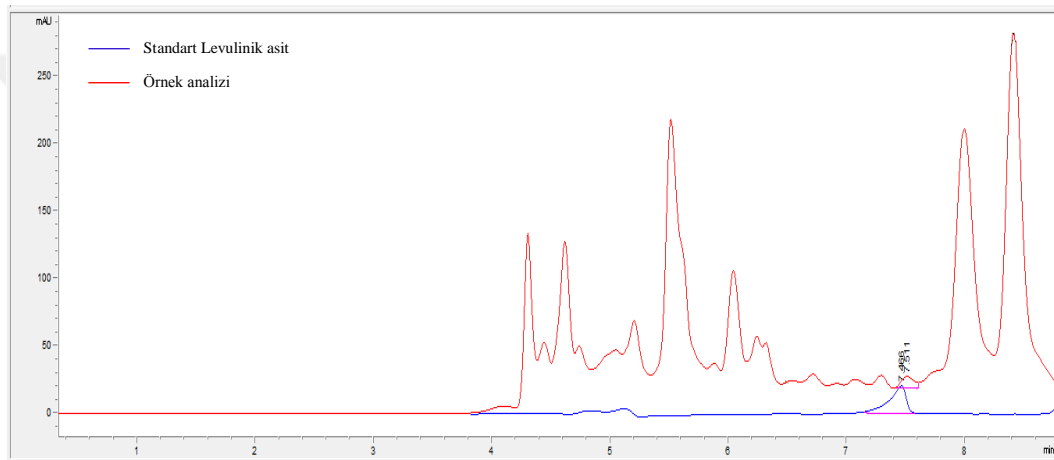
Şekil B.8 : Selülozun S-HNT-Fe₃O₄ katalizörü ile iki basamaklı dönüşüm sonuçlarına ait 5-HMF içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



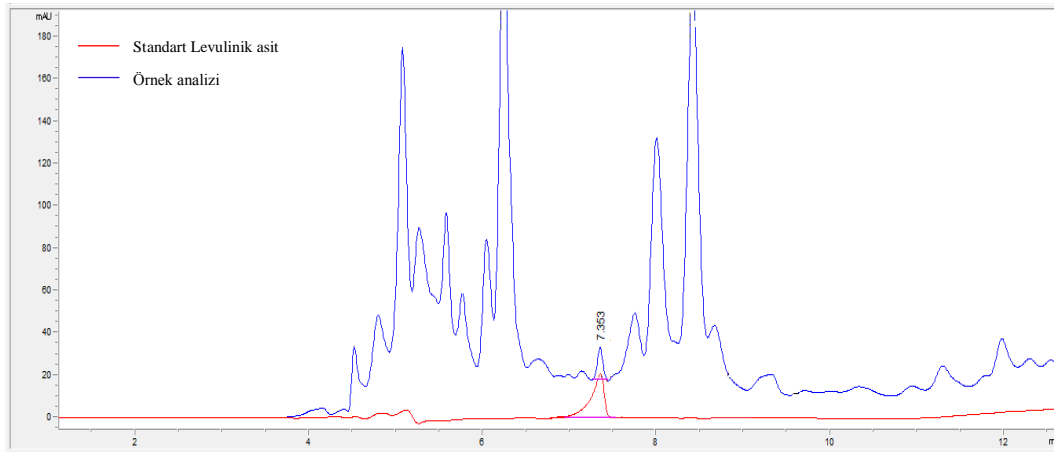
Şekil B.9 : Mısır samanının iki basamaklı dönüşümünde kör deneme sonuçlarına ait LA içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



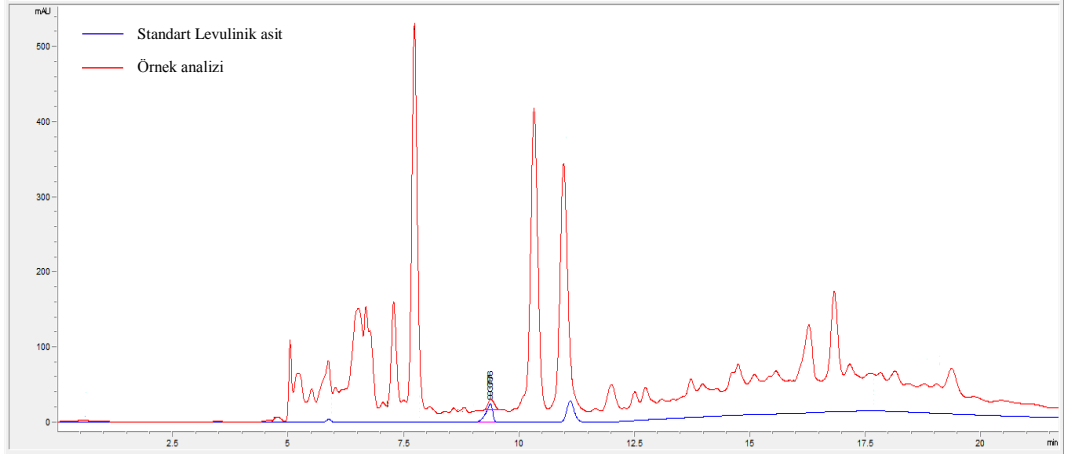
Şekil B.10 : Mısır samanının S-HNT-Fe₃O₄ katalizörü ile iki basamaklı dönüşüm sonuçlarına ait LA içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



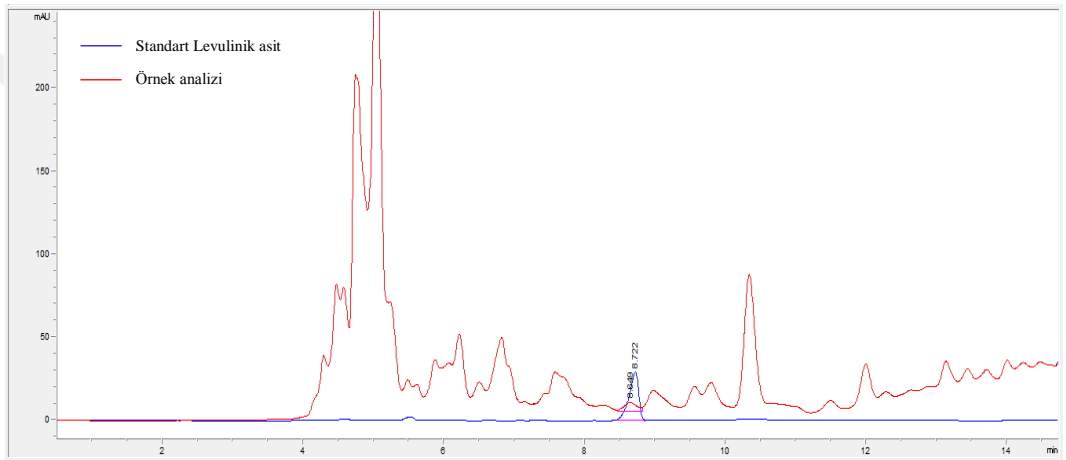
Şekil B.11 : Havın iki basamaklı dönüşümünde kör deneme sonuçlarına ait LA içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



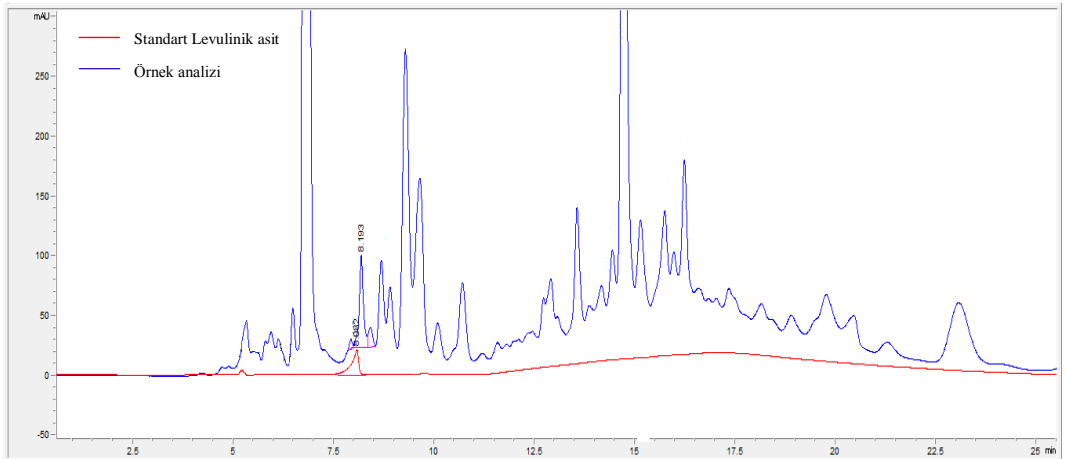
Şekil B.12 : Havın BT500S katalizörü ile iki basamaklı dönüşüm sonuçlarına ait LA içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



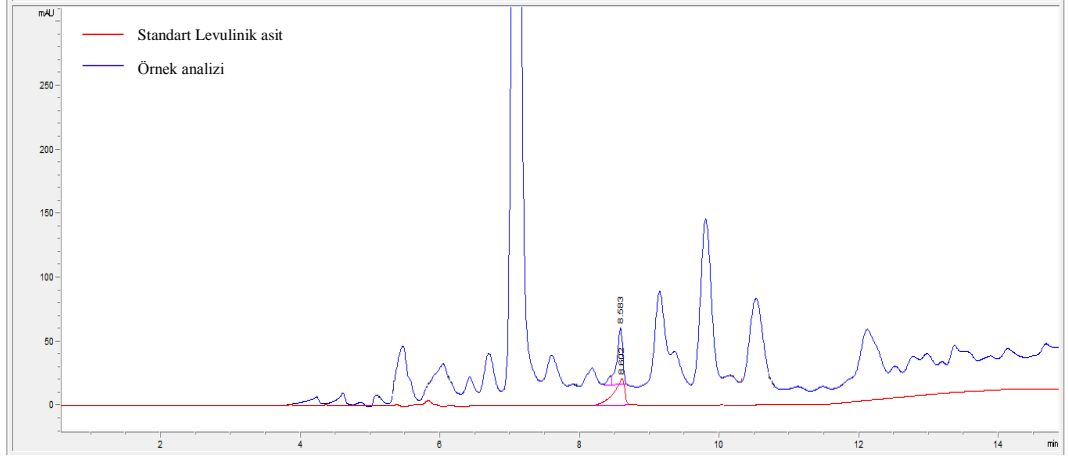
Şekil B.13 : Linterin iki basamaklı dönüşümünde kör deneme sonuçlarına ait LA içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



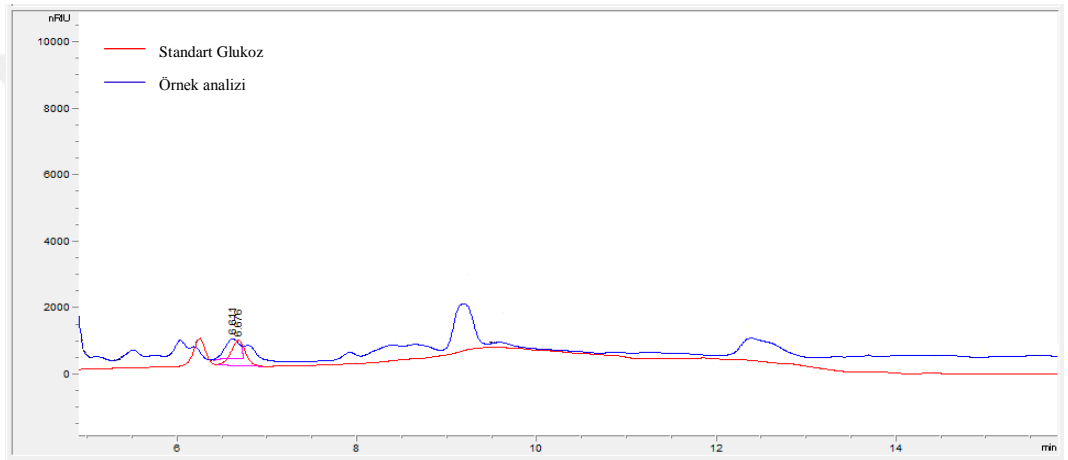
Şekil B.14 : Linterin BT300S-Fe₃O₄ katalizörü ile iki basamaklı dönüşüm sonuçlarına ait LA içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



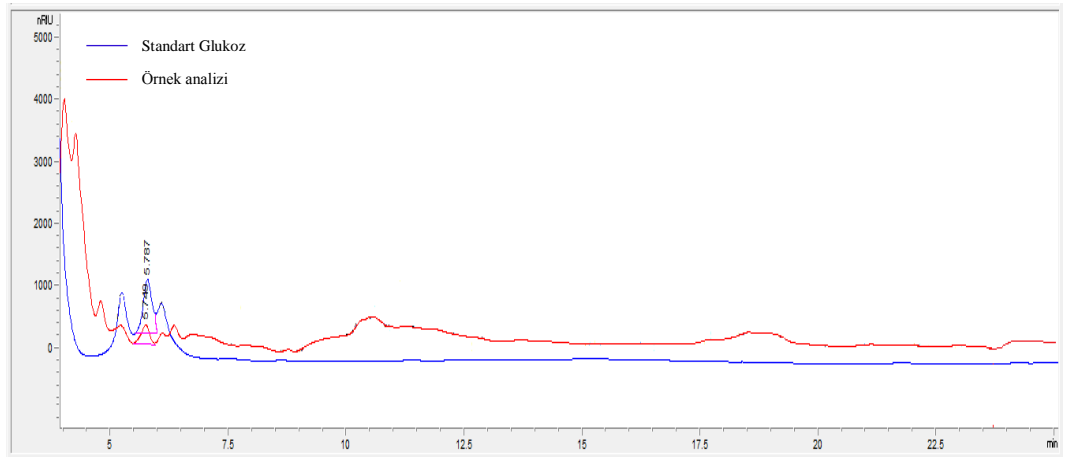
Şekil B.15 : Selülozun iki basamaklı dönüşümünde kör deneme sonuçlarına ait LA içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



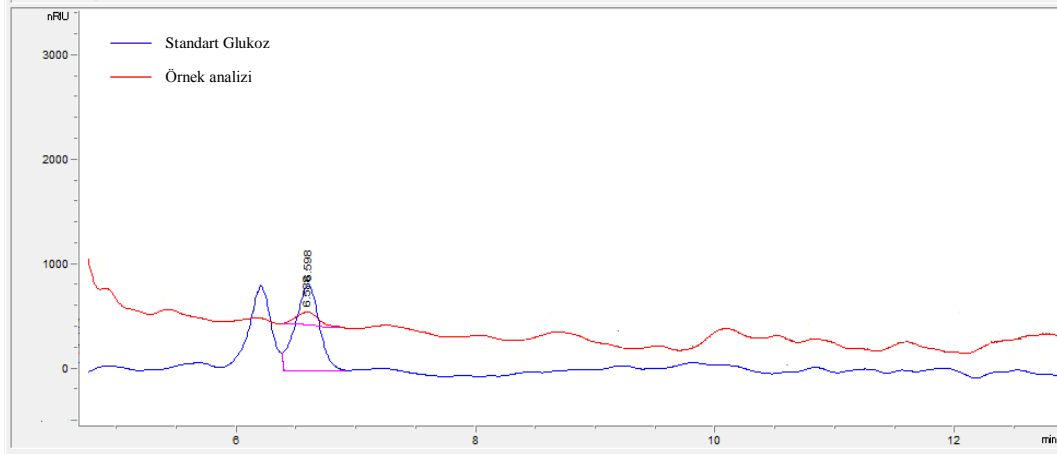
Şekil B.16 : Selülozun BT300S katalizörü ile iki basamaklı dönüşüm sonuçlarına ait LA içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



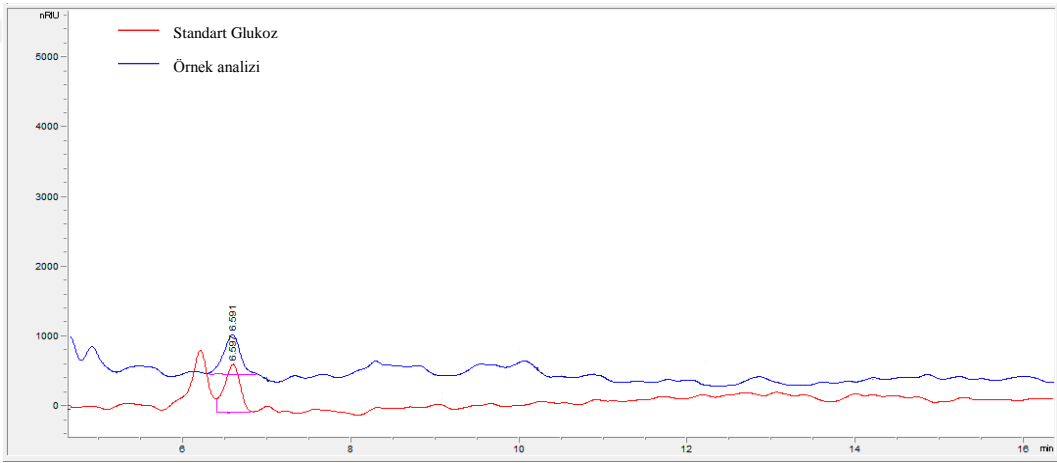
Şekil B.17 : Mısır samanının iki basamaklı dönüşümünde kör deneme sonuçlarına ait glukoz içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



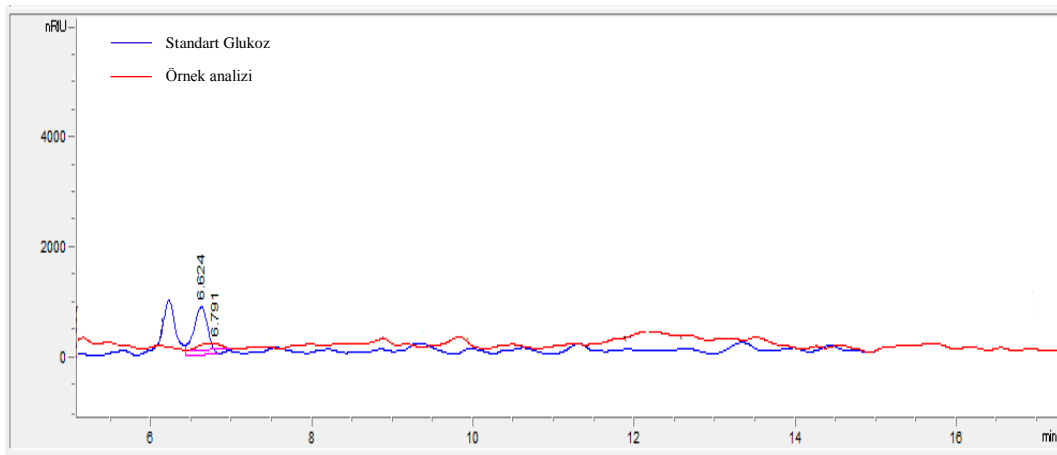
Şekil B.18 : Mısır samanının BT300S katalizörü ile iki basamaklı dönüşüm sonuçlarına ait glukoz içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



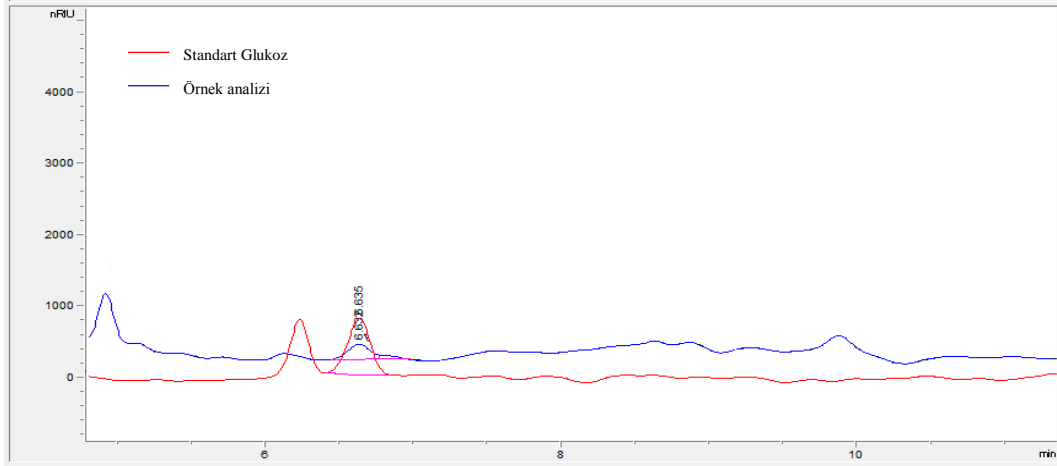
Şekil B.19 : Havin iki basamaklı dönüşümünde kör deneme sonuçlarına ait glukoz içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



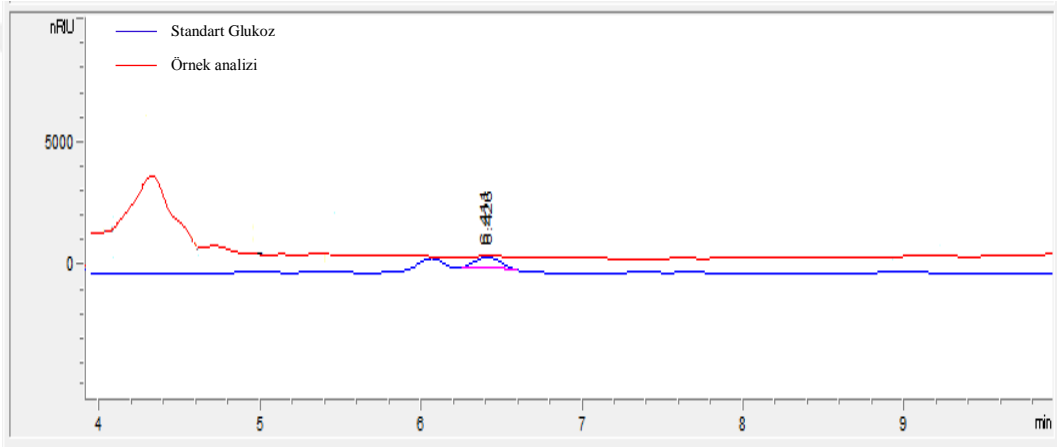
Şekil B.20 : Havin BT500S katalizörü ile iki basamaklı dönüşüm sonuçlarına ait glukoz içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



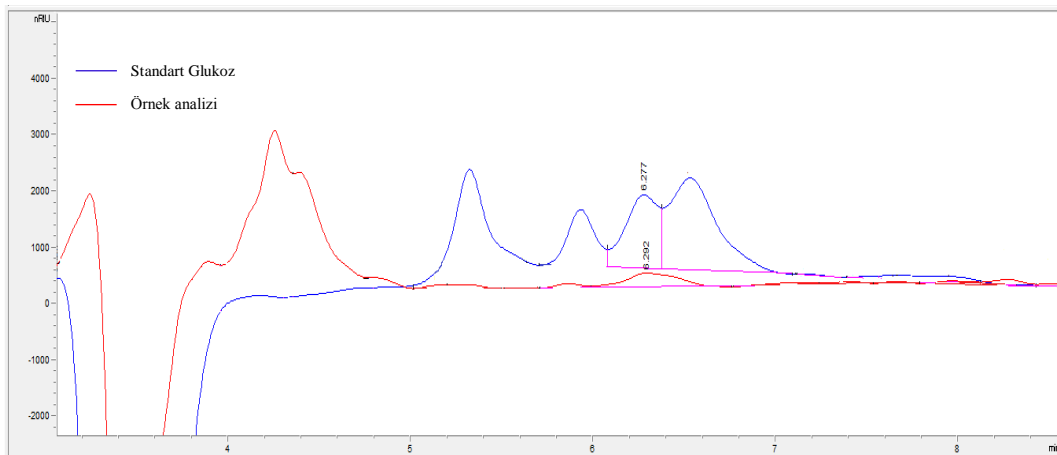
Şekil B.21 : Linterin iki basamaklı dönüşümünde kör deneme sonuçlarına ait glukoz içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



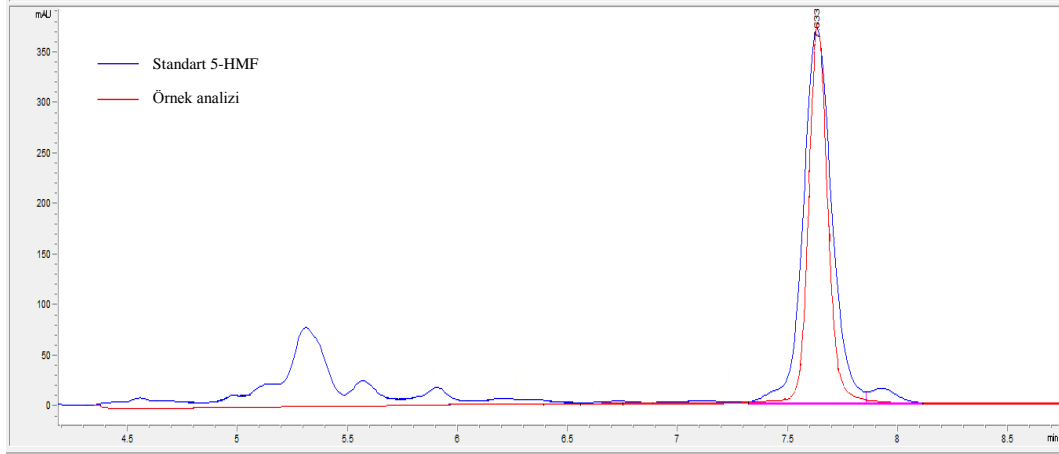
Şekil B.22 : Linterin BT500S katalizörü ile iki basamaklı dönüşüm sonuçlarına ait glukoz içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



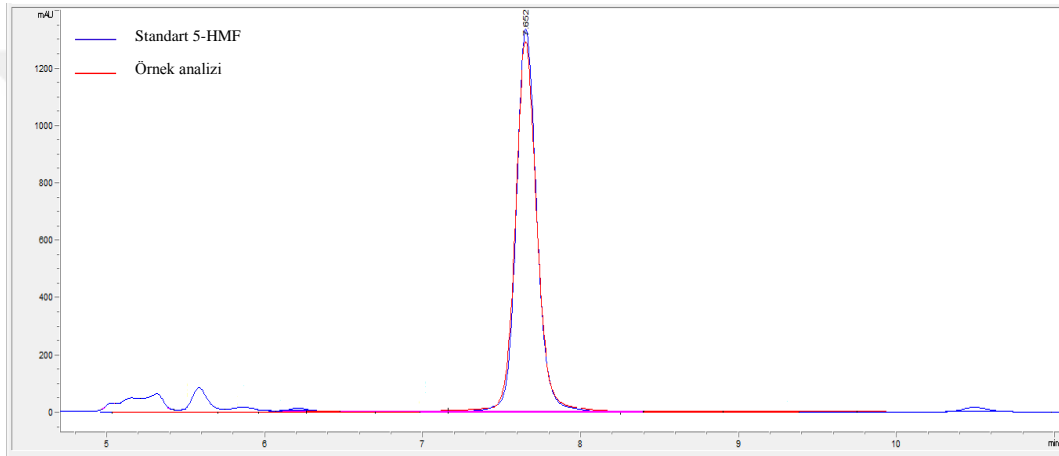
Şekil B.23 : Selülozun iki basamaklı dönüşümünde kör deneme sonuçlarına ait glukoz içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



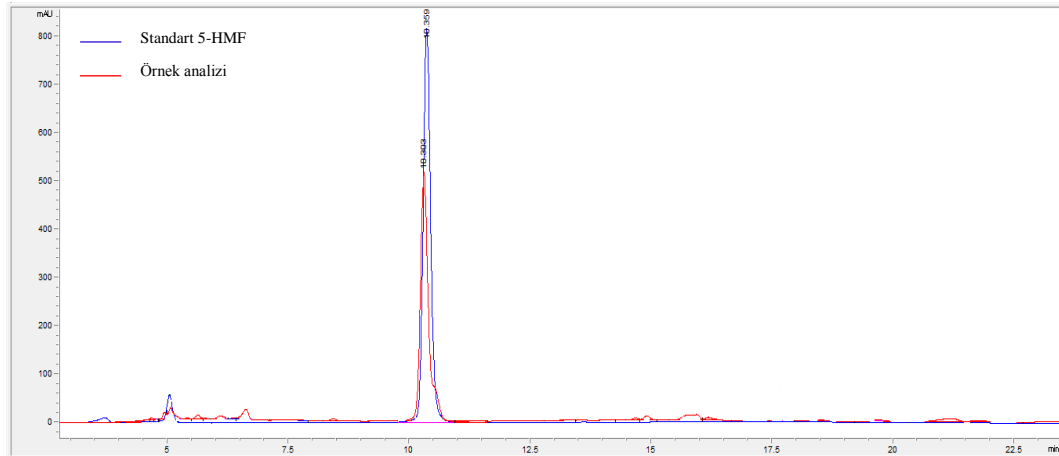
Şekil B.24 : Selülozun BT300S katalizörü ile iki basamaklı dönüşüm sonuçlarına ait glukoz içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



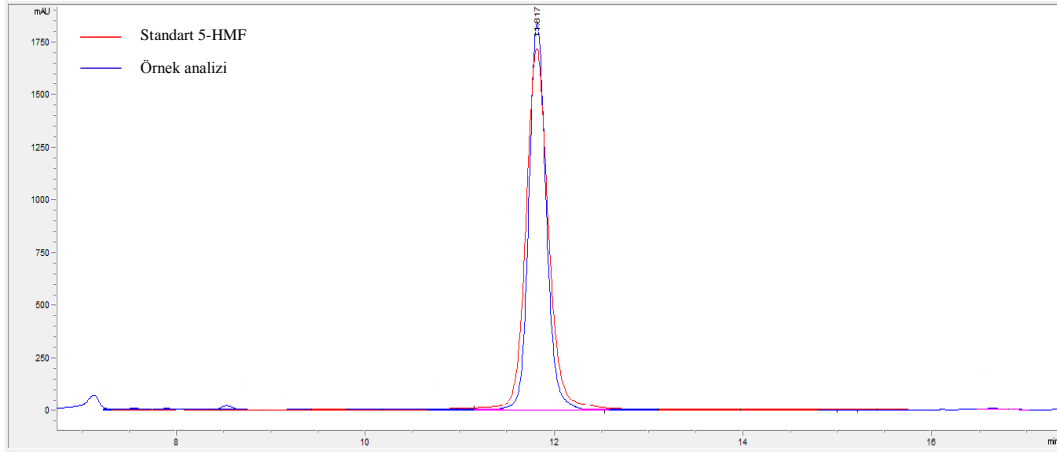
Şekil B.25 : Mısır samanının tek basamaklı dönüşümünde kör deneme sonuçlarına ait 5-HMF içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



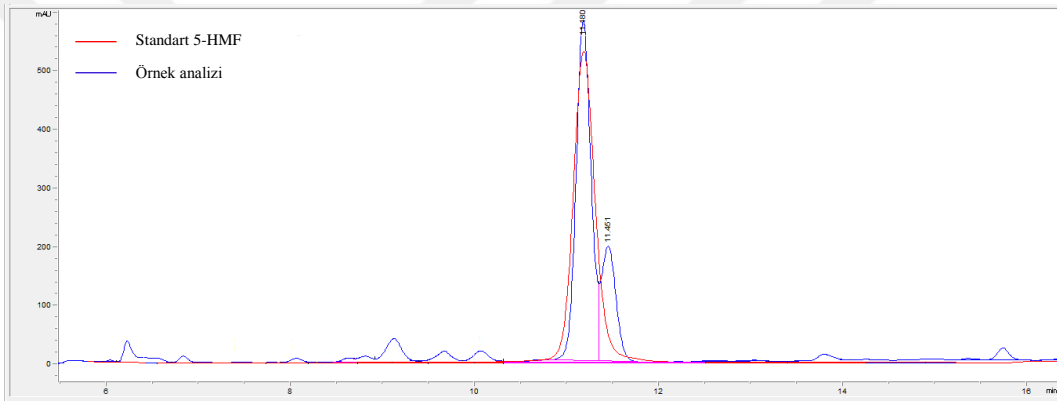
Şekil B.26 : Mısır samanının BT300S katalizörü ile tek basamaklı dönüşüm sonuçlarına 5-HMF içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



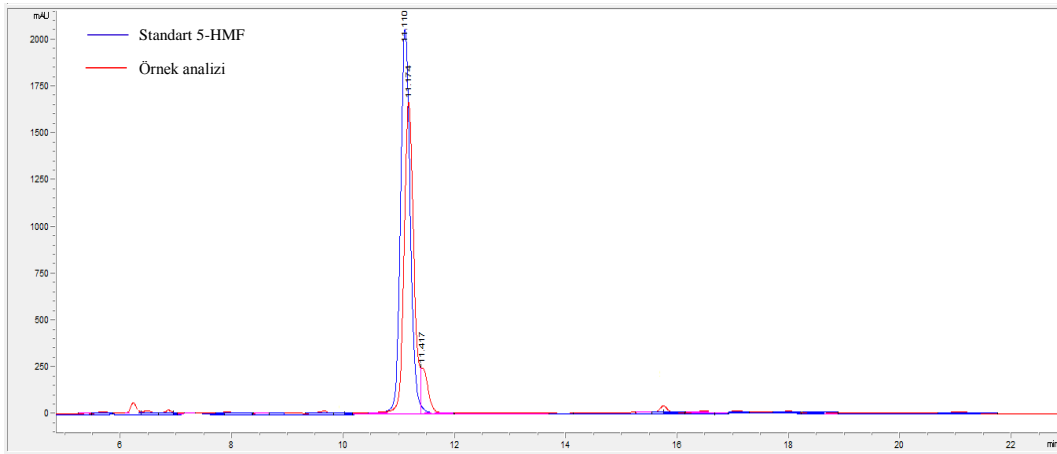
Şekil B.27 : Havın tek basamaklı dönüşümünde kör deneme sonuçlarına ait 5-HMF içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



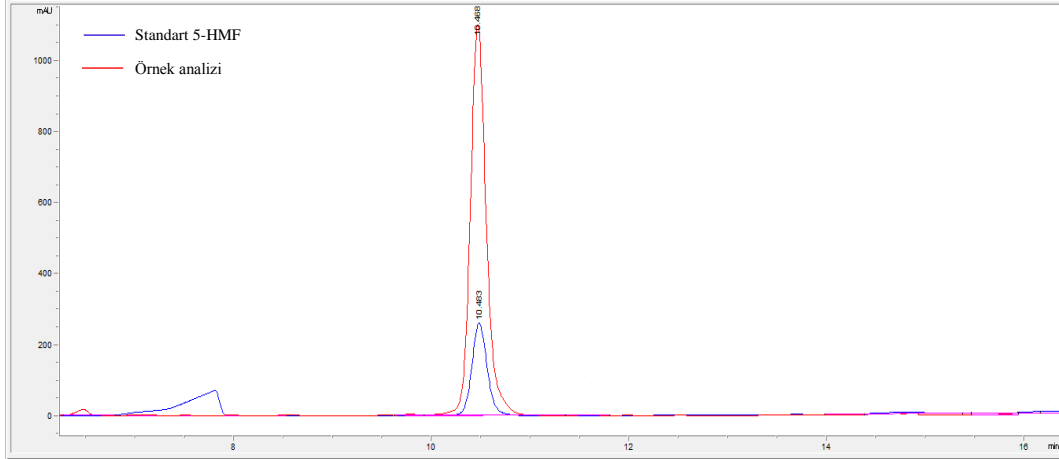
Şekil B.28 : Havın BH250S katalizörü ile tek basamaklı dönüşüm sonuçlarına ait 5-HMF içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



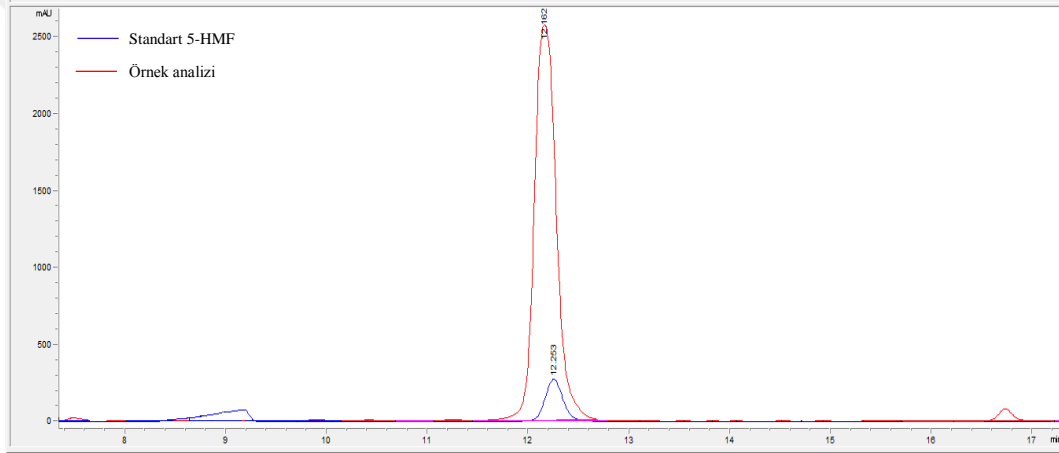
Şekil B.29 : Linterin tek basamaklı dönüşümünde kör deneme sonuçlarına ait 5-HMF içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



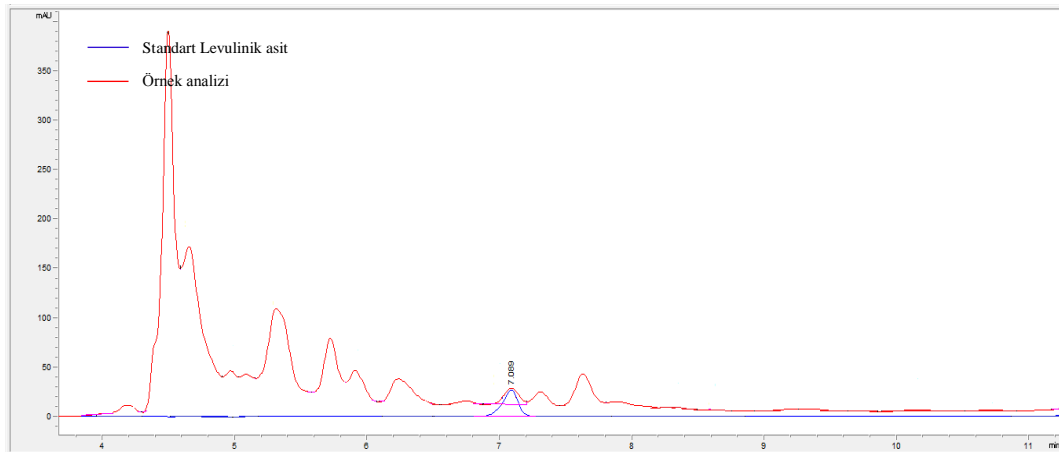
Şekil B.30 : Linterin Amberlist-15 katalizörü ile tek basamaklı dönüşüm sonuçlarına ait 5-HMF içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



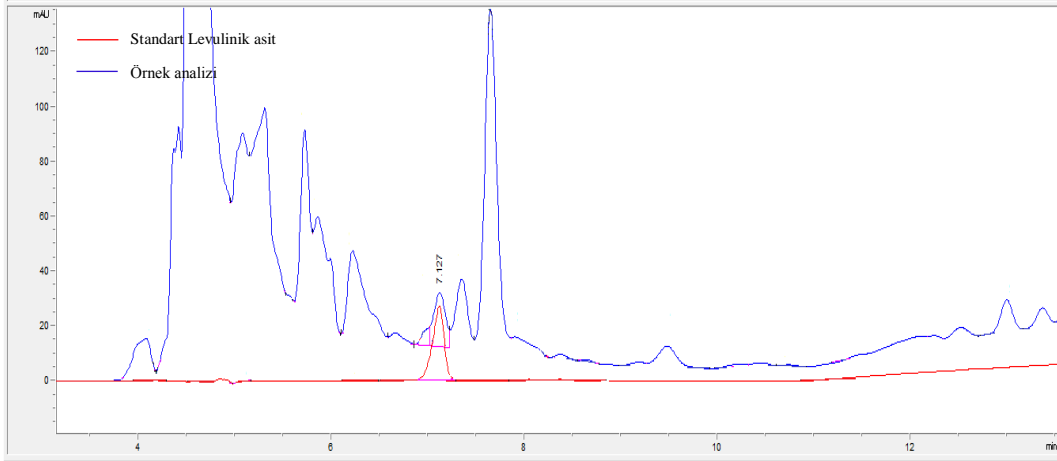
Şekil B.31 : Selülozun tek basamaklı dönüşümünde kör deneme sonuçlarına ait 5-HMF içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



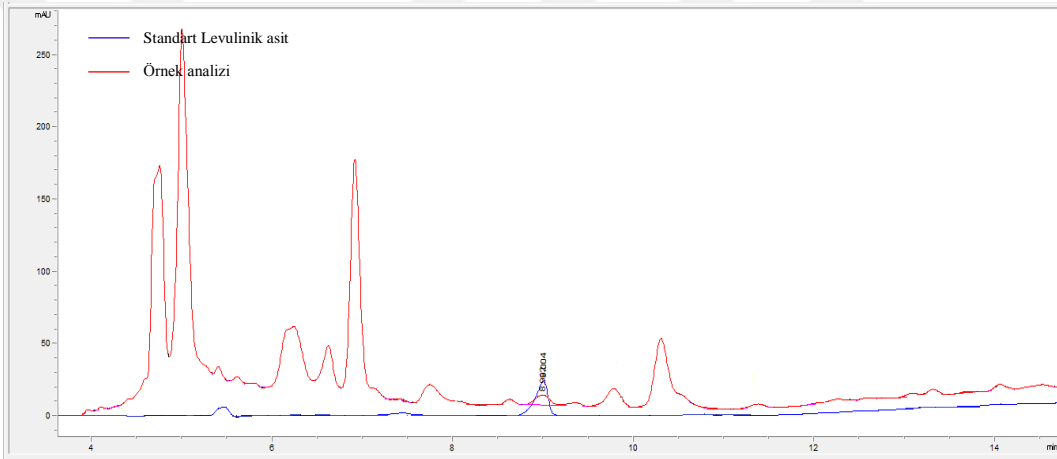
Şekil B.32 : Selülozun BT300S katalizörü ile tek basamaklı dönüşüm sonuçlarına ait 5-HMF içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



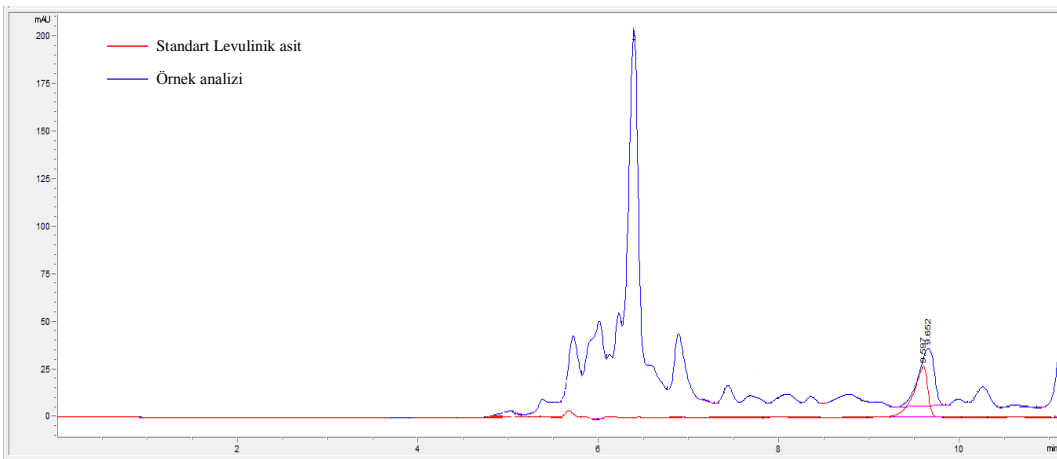
Şekil B.33 : Mısır samanının tek basamaklı dönüşümünde kör deneme sonuçlarına ait LA içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



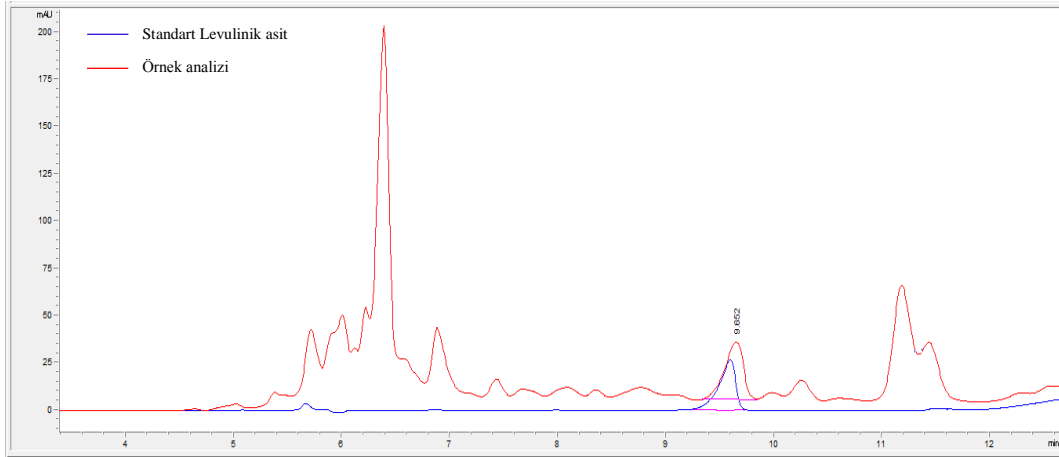
Şekil B.34 : Mısır samanının BT300S-Fe₃O₄ katalizörü ile tek basamaklı dönüşüm sonuçlarına ait LA içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



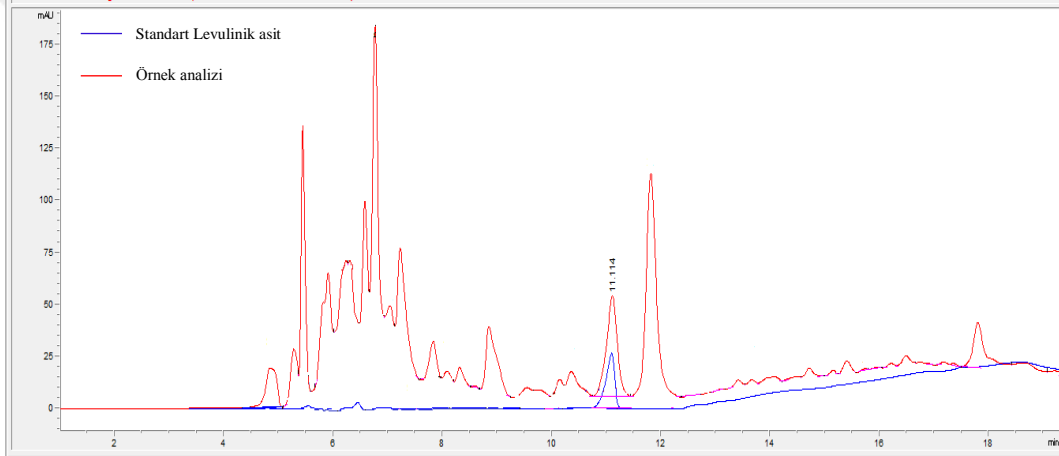
Şekil B.35 : Havın tek basamaklı dönüşümünde kör deneme sonuçlarına ait LA içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



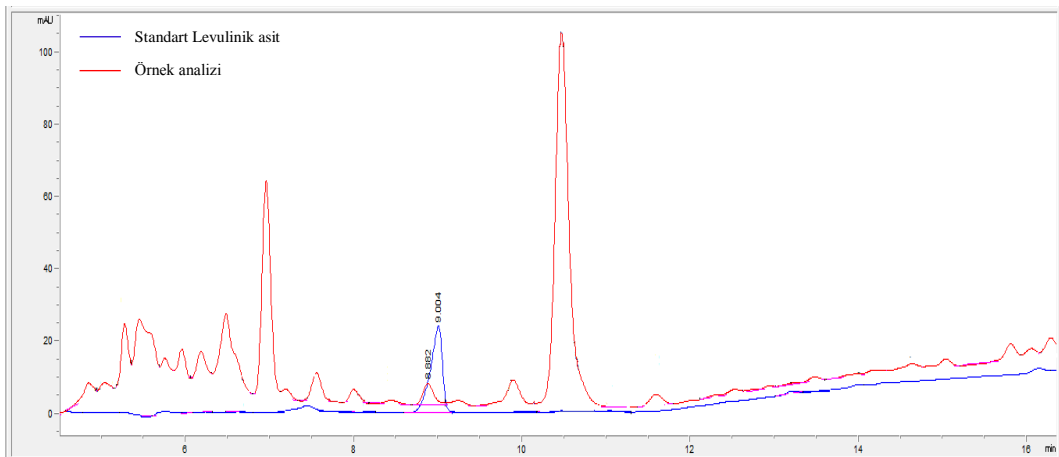
Şekil B.36 : Havın Amberlist-15 katalizörü ile tek basamaklı dönüşüm sonuçlarına ait LA içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



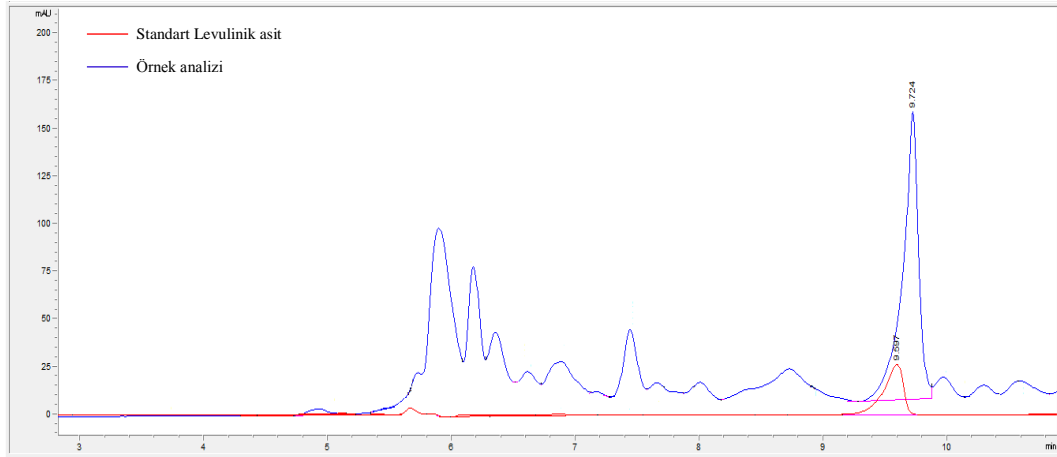
Şekil B.37 : Linterin tek basamaklı dönüşümünde kör deneme sonuçlarına ait LA içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



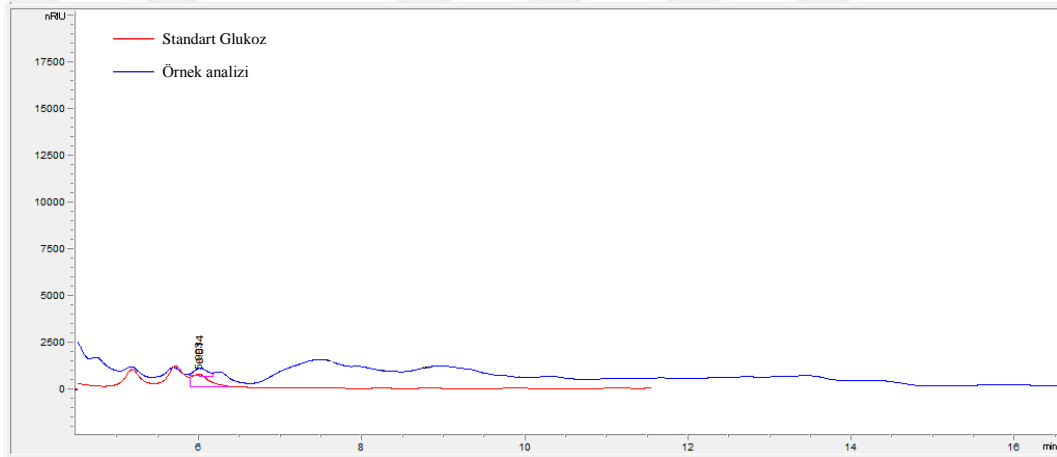
Şekil B.38 : Linterin BT300S katalizörü ile tek basamaklı dönüşüm sonuçlarına ait LA içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



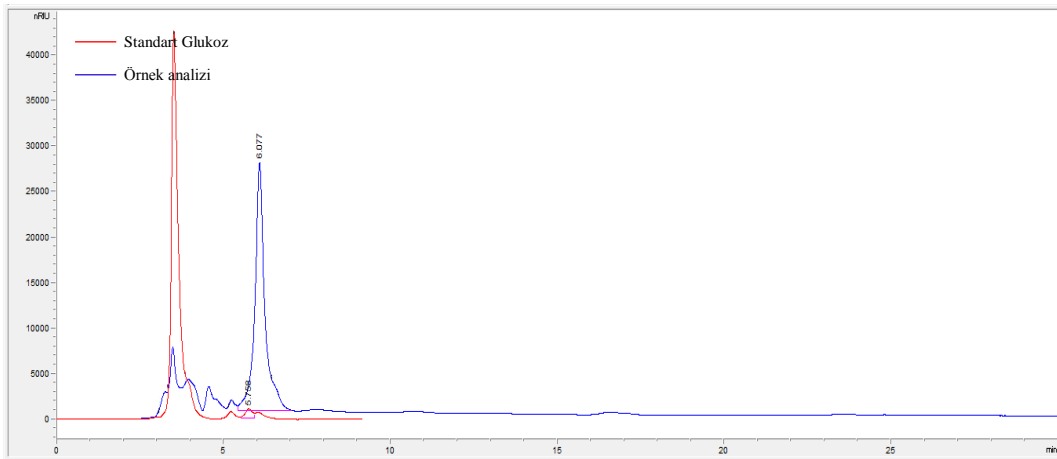
Şekil B.39 : Selülozun tek basamaklı dönüşümünde kör deneme sonuçlarına ait LA içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



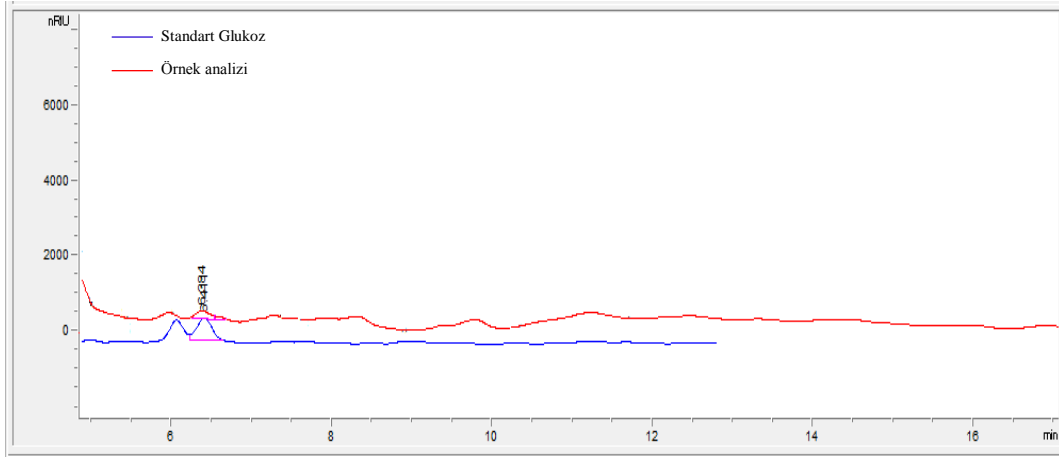
Şekil B.40 : Selülozun Amberlist-15 katalizörü ile tek basamaklı dönüşüm sonuçlarına ait LA içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



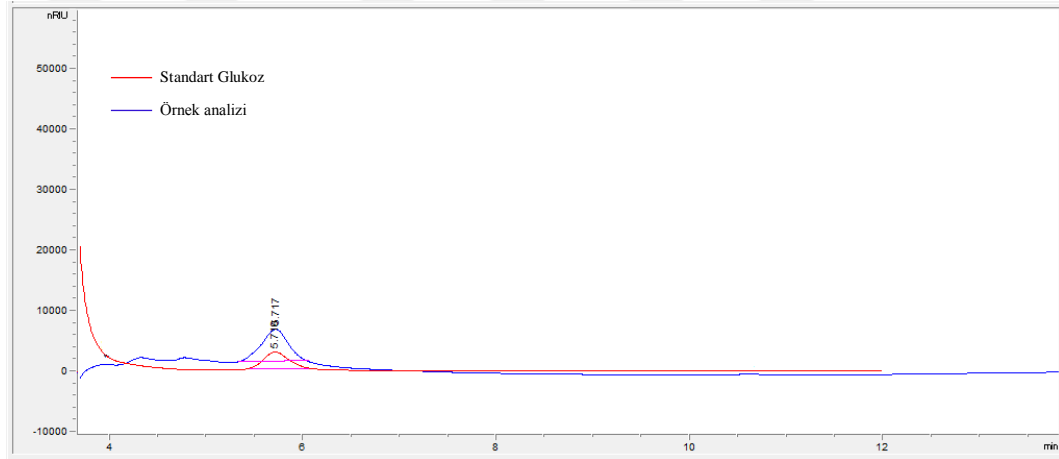
Şekil B.41 : Mısır samanının tek basamaklı dönüşümünde kör deneme sonuçlarına ait glukoz içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



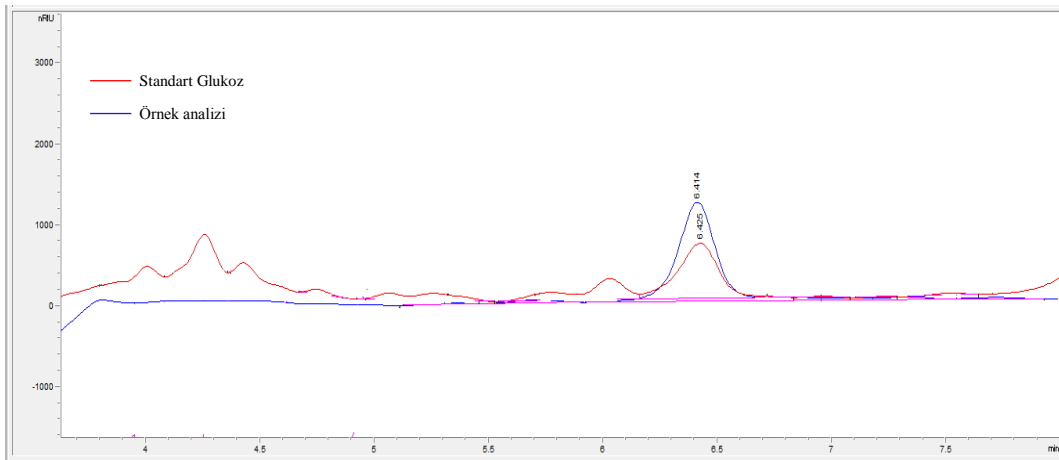
Şekil B.42 : Mısır samanının Amberlist-15 katalizörü ile tek basamaklı dönüşüm sonuçlarına ait glukoz içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



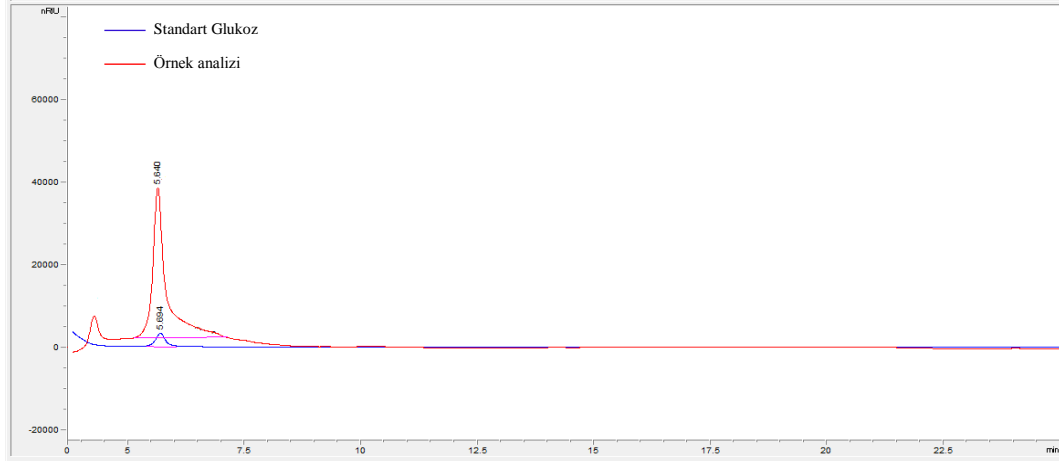
Şekil B.43 : Linterin tek basamaklı dönüşümünde kör deneme sonuçlarına ait glukoz içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



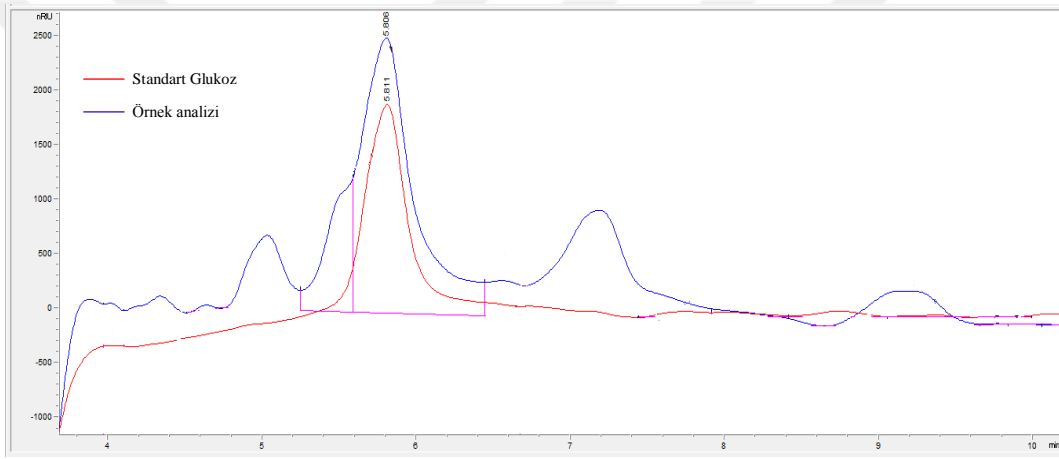
Şekil B.44 : Linterin Amberst-15 katalizörü ile tek basamaklı dönüşüm sonuçlarına ait glukoz içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



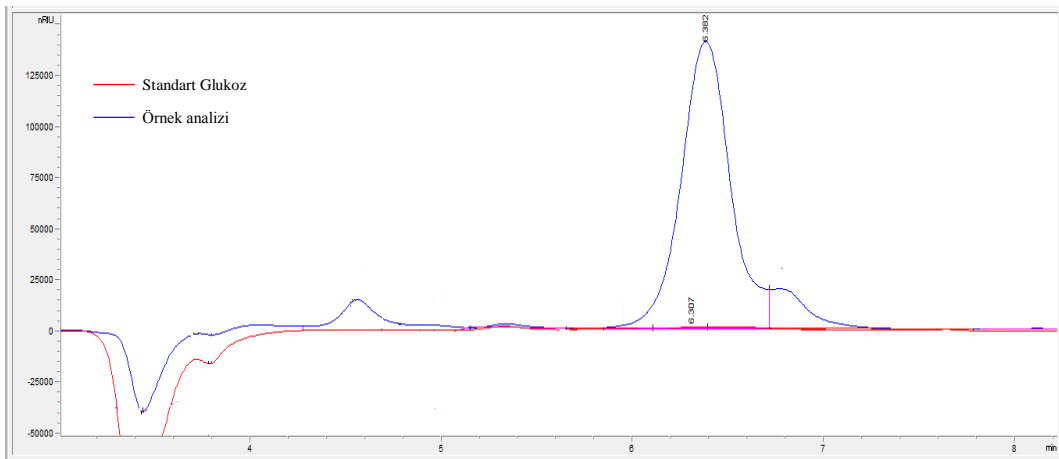
Şekil B.45 : Havın tek basamaklı dönüşümünde kör deneme sonuçlarına ait glukoz içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



Şekil B.46 : Havın Amberlist-15 katalizörü ile tek basamaklı dönüşüm sonuçlarına ait glukoz içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



Şekil B.47 : Selülozun tek basamaklı dönüşümünde kör deneme sonuçlarına ait glukoz içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



Şekil B.48 : Selülozun BT300S katalizörü ile tek basamaklı dönüşüm sonuçlarına ait glukoz içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Dilek ÖZTÜRK
Doğum Tarihi ve Yeri : 04.01.1993/BURSA
E-posta : dilekozturk@gtu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2016, Bursa Teknik Üniversitesi, Doğa Bilimleri Mimarlık ve Mühendislik Fakültesi, Kimya Bölümü
- **Yüksek Lisans** : 2019, Bursa Teknik Üniversitesi, Kimya ABD, Yüksek Lisans

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- Araştırma Görevlisi - Gebze Teknik Üniversitesi, Temel Bilimler Fakültesi, Kimya Bölümü

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Kaya Özsel, B., Öztürk, D., Niş, B. (2019). One-Pot Hydrothermal Conversion of Different Residues to Value-Added Chemicals Using New Acidic Carbonaceous Catalyst. *Bioresource Technology*.
- Kaya Özsel B., Öztürk D., Niş B. (2018). Direct Conversion of Waste Biomass to 5-Hydroxymethylfurfural and Levulinic Acid over Carbon Based Sulfonated Solid Acid Catalyst. 7th Global Conference on Global Warming (Özet Bildiri/Sözlü Sunum).
- Kaya Özsel B., Niş B., Öztürk D. (2018). Production of Levulinic Acid From Biomass With Using Recyclable Magnetite Solid Acid Catalysts. 4th International Conference on Recycling and Reuse (Özet Bildiri/Sözlü Sunum).

DİĞER ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Öztürk, D., Durmuş, M. (2019). Fast and Effective Detection of Hemoglobin by Fluorescence. 7th Drug Chemistry (Özet Bildiri/Sunum).

- Koz G., Öztürk D., Niş B., Koz Ö. (2016). Organocatalytic Synthesis of 2-Amino-4-Nitromethyl-4H-Chromene-3-Carbonitriles from 2-Iminochromenes. The Chemistry Conference for Young Scientists (ChemCYS 2016) (Özet Bildiri/Poster).
- Niş, B., Öztürk, D., Kaya Özsel, B. (2015). Farklı Bitki Çaylarının Toplam Fenolik Madde İçeriği ve Antioksidan Kapasitelerinin Karşılaştırılması. 6. Ulusal Kimya Öğrenci Kongresi (Özet Bildiri/Poster).

