

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ATIK BİYOKÜTLENİN FARKLI KOŞULLARDA ETKİLİ HİDROLİZ VE
DÖNÜŞÜMÜNÜN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Berna NİŞ

Kimya Anabilim Dalı

TEMMUZ 2019

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ATIK BİYOKÜTLENİN FARKLI KOŞULLARDA ETKİLİ HİDROLİZ VE
DÖNÜŞÜMÜNÜN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Berna NİŞ
(161083301)**

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Burçak KAYA ÖZSEL

TEMMUZ 2019

BTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 161083301 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Berna NİŞ, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “ ATIK BİYOKÜTLENİN FARKLI KOŞULLARDA ETKİLİ HİDROLİZ VE DÖNÜŞÜMÜNÜN ARAŞTIRILMASI ” 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 : 11Temmuz 2019

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

İNTİHAL BEYANI

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

Öğrencinin Adı Soyadı: Berna NİŞ

İmzası :



Aileme,

ÖNSÖZ

Tez çalışmamın her aşamasında bana yardımcı olan, beni yönlendiren, destekleyen değerli danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Burçak KAYA ÖZSEL'e, gösterdikleri anlayıştan dolayı bölüm hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Zor zamanlarımda yanımda olan, daima yüzümü güldüren ablama ve kardeşlerime, bugüne dek aldığım her kararda beni destekleyen, arkamda duran, beni yetiştiren, yol gösteren anne ve babama verdikleri emekten dolayı çok teşekkür ederim.

Lisans eğitimimden bu yana gerek deneysel çalışmalarım, gerekse manevi anlamda her zaman yanımda olan, yanımda olmadığında varlığını ve desteğini hissettiren çalışma arkadaşım Dilek ÖZTÜRK'e teşekkür ederim. Çalışma sürecimde karşılaştığım zorlukları aşmamda beni motive eden, bana benden çok güvenen arkadaşlarım Zeynep UĞURLU, Kübra KONAT, Ayşe HALIÇ'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamın gerçekleşmesinde katkılarından dolayı BTÜ-BAP (172L17) birimine, çalışmada kullandığım reaktörün tasarımı ve üretiminde katkısı olan arkadaşım Onur ÇAKIR ve değerli babası Nihat ÇAKIR'a teşekkür ederim.

Temmuz 2019

Berna NİŞ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vi
KISALTMALAR	viii
SEMBOLLER	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xiv
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Biyokütle	1
1.1.1 Lignoselülozik biyokütle yapısı	2
1.1.2 Lignoselülozik biyokütle dönüşümü	5
1.1.2.1 Furfural.....	6
1.1.2.2 5-Hidroksimetilfurfural (5-HMF)	8
1.1.2.3 Süksinik asit (SA)	9
1.1.2.4 Levulinik asit (LA).....	10
1.2 Biyokütlenin Hidroliz ve Dönüşümünde Kullanılan Çözücü Ortamları	12
1.2.1 Organik çözücü	12
1.2.2 İyonik sıvı	13
1.2.3 Derin ötektik çözücüler (DES).....	16
1.3 Biyokütlenin Hidroliz ve Dönüşümünde Kullanılan Katalizörler.....	21
1.4 Literatür Araştırması	24
1.5 Hipotez	28
2. MATERYAL VE METOD.....	29
2.1 Materyal	29
2.1.1 Kullanılan kimyasallar	29
2.1.2 Kullanılan araç ve gereçler	32
2.2 Metod	33
2.2.1 Biyokütlenin nem, kül içeriğinin belirlenmesi ve elementel analizi.....	33
2.2.2 Biyokütlenin lignin, selüloz ve hemiselüloz içeriklerinin belirlenmesi....	33
2.2.2.1 Biyokütlenin lignin içeriğinin belirlenmesi	33
2.2.2.2 Biyokütlenin selüloz içeriğinin belirlenmesi	34
2.2.2.3 Biyokütlenin hemiselüloz içeriğinin belirlenmesi	34
2.2.3 Biyokütlenin hidroliz ve dönüşümünde kullanılan çözücülerin fiziksel özelliklerinin belirlenmesi.....	35
2.2.4 Biyokütlenin hidroliz ve dönüşümünde kullanılan katalizörün hazırlanması	36
2.2.5 Laboratuvar ortamında hazırlanan BT300S katalizörünün karakterizasyonu	36

2.2.6 Biyokütlenin farklı çözücü ortamlarında hidroliz ve dönüşümünün incelenmesi.....	37
2.2.6.1 Biyokütlenin organik çözücü-su ortamında hidroliz ve dönüşümü ...	37
2.2.6.2 Biyokütlenin iyonik sıvı-su ortamında hidroliz ve dönüşümü.....	38
2.2.6.3 Biyokütlenin DES-su ortamında hidroliz ve dönüşümü	39
2.2.7 Biyokütlenin farklı çözücü ortamlarında hidroliz ve dönüşümü sonrası çözelti analizleri	40
2.2.7.1 Biyokütlenin farklı çözücü ortamlarında hidroliz ve dönüşümü sonrası elde edilen toplam indirgen şeker içeriğinin belirlenmesi	40
2.2.7.2 Biyokütlenin farklı çözücü ortamlarında hidroliz ve dönüşümü sonrası elde edilen karbonhidrat içeriğinin belirlenmesi.....	40
2.2.7.3 Biyokütlenin farklı çözücü ortamlarında hidroliz ve dönüşümü sonrası elde edilen katma değeri yüksek kimyasalların içeriğinin belirlenmesi	41
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	42
3.1 Biyokütle İçeriğinin Belirlenmesi	42
3.2 Biyokütlenin Hidrolizi ve Dönüşümünde Kullanılan Çözücülerin Fiziksel Özellikleri.....	44
3.3 Laboratuvar Ortamında Hazırlanan Biyokütle Türevli Karbon Katı Asit Karbon Katalizörün (BT300S) Karakterizasyonu	45
3.4 Biyokütlenin Organik Çözücü-Su Ortamında Hidroliz ve Dönüşümü	48
3.4.1 Metanol-su ortamında sıcaklık optimizasyonu	48
3.4.2 Metanol-su ortamında reaksiyon süresi optimizasyonu.....	51
3.4.3 Metanol-su ortamında çözücü oranı optimizasyonu	54
3.4.4 Metanol-su ortamında katalizör miktarı optimizasyonu	56
3.4.5 Organik çözücü-su ortamı için belirlenen optimum koşullarda farklı çözücülerin biyokütle hidrolizi ve dönüşümü üzerine etkisi	59
3.5 Biyokütlenin İyonik Sıvı-Su Ortamında Hidroliz ve Dönüşümü.....	68
3.5.1 [BMIM]HSO ₄ -su ortamında sıcaklık optimizasyonu	68
3.5.2 [BMIM]HSO ₄ -su ortamında süre optimizasyonu	70
3.5.3 [BMIM]HSO ₄ -su ortamında çözücü oranı optimizasyonu	73
3.5.4 IL-su ortamında optimum koşullarda farklı biyokütlelerin hidroliz ve dönüşümü	75
3.6 Biyokütlenin DES-Su Ortamında Hidroliz ve Dönüşümü	82
3.6.1 DES-su ortamında sıcaklık optimizasyonu	82
3.6.2 DES-su ortamında süre optimizasyonu	84
3.6.3 DES-su ortamında çözücü oranı optimizasyonu	87
3.6.4 DES-su ortamında optimum koşullarda farklı biyokütlelerin hidroliz ve dönüşümü	89
4. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	94
KAYNAKLAR	99
EKLER.....	110
ÖZGEÇMİŞ.....	133

KISALTMALAR

[3MBpy]Cl	: 1-bütül-3-metil piridinyum klorür
[AMIM]Cl	: 1-allil-3-metil imidazolyum klorür
[AMMI]Br	: 1-allil-2,3-dimetil imidazolyum bromür
[BMIM]Ac	: 1-bütül-3-metil imidazolyum asetat
[BMIM]BF₄	: 1-bütül-3-metil imidazolyum tetrafloroborat
[BMIM]Cl	: 1-bütül-3-metil imidazolyum klorür
[BMIM]HSO₄	: 1-bütül-3-metil imidazolyum hidrojen sülfat
[BMMI]Cl	: 1-bütül-2,3-dimetil imidazolyum klorür
[BMMI]Cl	: 1-bütül-2,3-dimetil imidazolyum klorür
[C₃SO₃HMIM]CH₃SO₃	: 1-metil-3-(3-sülfopropil)imidazolyum metansülfonat
[C₃SO₃HMIM]H₂PO₄	: 1-metil-3-(3-sülfopropil)imidazolyum dihidrojenfosfat
[C₃SO₃HMIM]HSO₄	: 1-metil-3-(3-sülfopropil)imidazolyum hidrojen sülfat
[C₃SO₃HPy]HSO₄	: N-(3-sülfopropil)piridinyum hidrojen sülfat
[C₄SO₃HMIM]HSO₄	: 1-metil-3-(4-sülfobütül)imidazolyum hidrojen sülfat
[EMIM]Ac	: 1-etil-3-metil imidazolyum asetat
[EMIM]Cl	: 1-etil-3-metil imidazolyum klorür
[EMIM]H₂PO₄	: 1-etil-3-metil imidazolyum dihidrojen fosfat
5-HMF	: 5-hidroksimetilfurfural
BET	: Brunauer, Emmet ve Teller
ChCl	: Kolin klorür
DES	: Derin ötektik çözücü
DMSO	: Dimetilsülfoksit
EtGly	: Etilen glikol
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi
HPLC	: Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi
IL	: İyonik sıvı
LA	: Levulinik asit
MIBK	: Metil izobütül keton
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
ppm	: Milyonda bir kısım
rpm	: Dakikadaki devir sayısı
SA	: Süksinik asit
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
THF	: Tetrahidrofuran
TRS	: Toplam indirgen şeker
UV-VIS	: Mor ötesi-görünür bölge
XRD	: X ışını kristalografisi

SEMBOLLER

%	: Yüzelik kısım
°C	: Santigrat derece
µm	: Mikrometre
C₅	: 5 karbonlu
C₆	: 6 karbonlu
cm	: Santimetre
cm³	: Santimetreküp
cP	: Santipoise
dk	: Dakika
g	: Gram
K_a	: Asitlik sabiti
L	: Litre
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
mm	: Milimetre
mS	: MiliSiemens
nm	: Nanometre
P	: Poise
p-	: para-
pH	: Asitlik derecesi
v	: Hacim
w	: Kütle
β	: Beta

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 : Bitki yapısına göre biyokütlenin içerdiği monolignol oranı.	4
Çizelge 1.2 : Selülozun farklı iyonik sıvı ortamlarında çözünürlüğüne ilişkin örnekler.	15
Çizelge 1.3 : DES ortamında lignin çözünürlüğü.	18
Çizelge 1.4 : DES ortamında 5-HMF eldesi.	19
Çizelge 1.5 : IL ve DES'lerin karşılaştırılması.	19
Çizelge 3.1 : Biyokütlelerin içerdiği nem, kül miktarları ve elementel analiz sonuçları.	42
Çizelge 3.2 : Biyokütlelerin içerdiği selüloz, hemiselüloz ve lignin miktarı.	42
Çizelge 3.3 : Kullanılan organik çözücülerin kaynama noktası.	44
Çizelge 3.4 : Kullanılan çözücülerin fiziksel özellikleri.	44
Çizelge 3.5 : BT300S katalizörünün BET gözenek boyut analizi ve elementel analiz sonuçları.	45

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Lignoselülozik biyokütle yapısı..	3
Şekil 1.2 : Selülozun çözünme mekanizması..	3
Şekil 1.3 : Hemiselüloz yapısını oluşturan bileşenler.....	4
Şekil 1.4 : Lignin yapısını oluşturan bileşenler..	4
Şekil 1.5 : Lignoselülozik biyokütlenin katma değeri yüksek kimyasallara dönüşümü.	6
Şekil 1.6 : Furfuraldan elde edilen katma değeri yüksek kimyasallar.....	7
Şekil 1.7 : 5-Hidroksimetilfurfuraldan elde edilen katma değeri yüksek kimyasallar.	9
Şekil 1.8 : Süksinik asitten elde edilen katma değeri yüksek kimyasallar.	10
Şekil 1.9 : Levulinik asitten elde edilen katma değeri yüksek kimyasallar.....	11
Şekil 1.10 : İyonik sıvı sentez şeması.....	14
Şekil 1.11 : Ötektik karışımlara ait genel faz diyagram.	17
Şekil 1.12 : Ligninin DES (ChCl-üre 1:2) içerisinde çözünmesi reaksiyonu.....	18
Şekil 1.13 : Katalizör türünün katalitik dönüşüm basamaklarına etkisi.	21
Şekil 1.14 : Glukozun fruktoza izomerizasyonu reaksiyon mekanizması.....	22
Şekil 3.1 : Biyokütle materyallerinin FTIR spektrumları.....	43
Şekil 3.2 : Yarı karbonize buğday samanı (BT300) ve BT300S katalizörüne ait FTIR spektrumları.	46
Şekil 3.3 : BT300S katalizörüne ait XRD görüntüsü.	46
Şekil 3.4 : Yarı karbonize buğday samanı (BT300) ve BT300S katalizörüne ait Raman spektrumları.	47
Şekil 3.5 : a. Yarı karbonize buğday samanı (BT300) ve b. BT300S katalizörüne ait SEM görüntüleri.....	48
Şekil 3.6 : Metanol-su ortamında reaksiyon sıcaklığının hidroliz oranına etkisi.	49
Şekil 3.7 : Metanol-su ortamında reaksiyon sıcaklığının karbonhidrat miktarına etkisi.	50
Şekil 3.8 : Metanol-su ortamında reaksiyon sıcaklığının katma değeri yüksek kimyasal miktarına etkisi.	51
Şekil 3.9 : Metanol-su ortamında reaksiyon süresinin hidroliz oranına etkisi.	52
Şekil 3.10 : Metanol-su ortamında reaksiyon süresinin karbonhidrat miktarına etkisi	53
Şekil 3.11 : Metanol-su ortamında reaksiyon süresinin katma değeri yüksek kimyasal miktarına etkisi.....	53
Şekil 3.12 : Metanol-su ortamında çözücü oranının hidroliz oranına etkisi.....	54
Şekil 3.13 : Metanol-su ortamında çözücü oranının karbonhidrat miktarına etkisi. .	55
Şekil 3.14 : Metanol-su ortamında çözücü oranının katma değeri yüksek kimyasal miktarına etkisi.....	56
Şekil 3.15 : Metanol-su ortamında katalizör miktarının hidroliz oranına etkisi.....	57

Şekil 3.16 : Metanol-su ortamında katalizör miktarının karbonhidrat miktarına etkisi.	58
Şekil 3.17 : Metanol-su ortamında katalizör miktarının katma değeri yüksek kimyasal miktarına etkisi.	58
Şekil 3.18 : Farklı organik çözücü ortamlarında biyokütlelerin hidroliz oranları a. Metanol-su, b. Hegzan-su, c. THF-su, d. Aseton-su..	60
Şekil 3.19 : Farklı organik ortamlarında biyokütlelerin karbonhidrat içerikleri a. Metanol-su, b. Hegzan-su, c. THF-su, d. Aseton-su, Katalizör: Amberlist-15..	61
Şekil 3.20 : Farklı organik çözücü ortamlarında biyokütlelerin katma değeri yüksek kimyasal içerikleri a. Metanol-su, b. Hegzan-su, c. THF-su, d. Aseton-su, Katalizör: Amberlist-15.	64
Şekil 3.21 : Aseton-su ortamında Amberlist-15 ve BT300S katalizörlerinin sorgum ve selüloz hidrolizi üzerine etkisi.....	66
Şekil 3.22 : Aseton-su ortamında Amberlist-15 ve BT300S katalizörlerinin sorgum ve selülozdan elde edilen karbonhidrat miktarına etkisi.	67
Şekil 3.23 : Aseton-su ortamında Amberlist-15 ve BT300S katalizörlerinin sorgum ve selülozdan elde edilen katma değeri yüksek kimyasal miktarına etkisi.	67
Şekil 3.24 : [BMIM]HSO ₄ -su ortamında reaksiyon sıcaklığının hidroliz oranına etkisi.	69
Şekil 3.25 : [BMIM]HSO ₄ -su ortamında reaksiyon sıcaklığının karbonhidrat miktarına etkisi.....	69
Şekil 3.26 : [BMIM]HSO ₄ -su ortamında reaksiyon sıcaklığının katma değeri yüksek kimyasal miktarına etkisi.	70
Şekil 3.27 : [BMIM]HSO ₄ -su ortamında reaksiyon süresinin hidroliz oranına etkisi.	71
Şekil 3.28 : [BMIM]HSO ₄ -su ortamında reaksiyon süresinin karbonhidrat miktarına etkisi.	72
Şekil 3.29 : [BMIM]HSO ₄ -su ortamında reaksiyon süresinin katma değeri yüksek kimyasal miktarına etkisi.	73
Şekil 3.30 : [BMIM]HSO ₄ -su ortamında çözücü oranının karbonhidrat miktarına etkisi.	74
Şekil 3.31 : [BMIM]HSO ₄ -su ortamında çözücü oranının katma değeri yüksek kimyasal miktarına etkisi.	75
Şekil 3.32 : Farklı iyonik sıvı ortamlarında farklı biyokütlelerin hidroliz oranları a. [BMIM]HSO ₄ , b. [BMIM]Cl.	76
Şekil 3.33 : [BMIM]HSO ₄ -su ortamında farklı biyokütlelerin karbonhidrat içerikleri.	77
Şekil 3.34 : [BMIM]Cl-su ortamında farklı biyokütlelerin toplam indirgen şeker içerikleri.	77
Şekil 3.35 : [BMIM]HSO ₄ -su ortamında farklı biyokütlelerin katma değeri yüksek kimyasal içeriği.....	79
Şekil 3.36 : [BMIM]Cl-su ortamında farklı biyokütlelerin katma değeri yüksek kimyasal içeriği.....	79
Şekil 3.37 : [BMIM]HSO ₄ -su ortamında Amberlist-15 ve BT300S katalizörlerinin sorgum ve selüloz hidrolizi üzerine etkisi.....	80
Şekil 3.38 : [BMIM]HSO ₄ -su ortamında Amberlist-15 ve BT300S katalizörlerinin sorgum ve selülozdan karbonhidrat eldesine etkisi.....	81
Şekil 3.39 : [BMIM]HSO ₄ -su ortamında Amberlist-15 ve BT300S katalizörlerinin sorgum ve selülozdan katma değeri yüksek kimyasal eldesi üzerine etkisi.....	82
Şekil 3.40 : DES-su ortamında reaksiyon sıcaklığının hidroliz oranına etkisi.	83

Şekil 3.41 : DES-su ortamında reaksiyon sıcaklığının toplam indirgen şeker miktarına etkisi.....	83
Şekil 3.42 : DES-su ortamında reaksiyon sıcaklığının katma değeri yüksek kimyasal miktarına etkisi.....	84
Şekil 3.43 : DES-su ortamında reaksiyon süresinin hidroliz oranına etkisi.	85
Şekil 3.44 : DES-su ortamında reaksiyon süresinin toplam indirgen şeker miktarına etkisi.	86
Şekil 3.45 : DES-su ortamında reaksiyon süresinin katma değeri yüksek kimyasal miktarına etkisi.....	86
Şekil 3.46 : DES-su ortamında çözücü oranının hidroliz oranına etkisi.....	87
Şekil 3.47 : DES-su ortamında çözücü oranının toplam indirgen şeker miktarına etkisi.	88
Şekil 3.48 : DES-su ortamında çözücü oranının katma değeri yüksek kimyasal miktarına etkisi.....	88
Şekil 3.49 : DES-su ortamında farklı biyokütlelerin hidroliz oranı.....	89
Şekil 3.50 : DES-su ortamında farklı biyokütlelerin toplam indirgen şeker içerikleri.	90
Şekil 3.51 : DES-su ortamında farklı biyokütlelerin katma değeri yüksek kimyasal içeriği.	91
Şekil 3.52 : DES-su ortamında Amberlist-15 ve BT300S katalizörlerinin sorgum ve selüloz hidrolizi üzerine etkisi.	91
Şekil 3.53 : DES-su ortamında Amberlist-15 ve BT300S katalizörlerinin toplam indirgen şeker içeriği üzerine etkisi.	92
Şekil 3.54 : DES-su ortamında Amberlist-15 ve BT300S katalizörlerinin sorgum ve selülozdan katma değeri yüksek kimyasal eldesi üzerine etkisi.	93

ATIK BİYOKÜTLENİN FARKLI KOŞULLARDA ETKİLİ HİDROLİZ VE DÖNÜŞÜMÜNÜN ARAŞTIRILMASI

ÖZET

Fosil yakıtlar gibi yenilenemez kaynakların, enerji üretiminin yanı sıra endüstriyel alanda da kullanılması ve hızla tükeniyor olması yenilenebilir kaynakların kullanımı üzerine yapılan çalışmaların artmasına sebep olmuştur. Son yıllarda yapılan çalışmalar ile biyokütlenin dönüşümü sonucu yakıt, çözücü, plastik gibi farklı birçok endüstriyel alanda kullanılacak kimyasalların üretiminin mümkün olduğu görülmüştür. Bununla birlikte fosil yakıtların kullanımına kıyasla çevreci ve temiz bir kaynak olması, kolay depolanması, hemen her koşulda ve ölçekte üretilebiliyor olması, düşük maliyetli olması, CO₂ döngüsüne katkısının olması yenilenebilir kaynaklar arasında biyokütle kullanımının ön plana çıkmasına sebep olmuştur. Bu çalışma kapsamında biyokütlenin organik çözücü (metanol, aseton, THF, hegzan), iyonik sıvı ([BMIM]Cl, [BMIM]HSO₄) ve derin ötektik çözücü (kolin klorür:etilen glikol) olmak üzere üç farklı çözücü ve su ortamında reaksiyonu sonucu hidroliz oranları ve elde edilen katma değeri yüksek kimyasal miktarları (5-hidroksimetilfurfural, furfural, levulinik asit, süksinik asit) belirlenmiştir. Katma değeri yüksek kimyasalların ve monosakkaritlerin belirlenmesinde HPLC, toplam indirgen şeker içeriğinin belirlenmesinde UV-VIS Spektroskopisi tekniklerinden yararlanılmıştır. Her bir çözücü ortamında reaksiyon koşulları optimize edilerek uygun reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve çözücü oranları belirlenmiştir. Optimizasyon sonucunda tüm çözücü ortamları için en uygun reaksiyon sıcaklığının 180°C olduğu, reaksiyon süresi ve çözücü oranının ise çözücü ortamına göre değişiklik gösterdiği belirlenmiştir. Denemeler model bileşik olarak mikrokristalin selüloz, lignoselülozik biyokütle kaynağı olarak mısır samanı, buğday samanı, sorgum ve selülozik biyokütle kaynağı olarak atık hav ve linter kullanılarak gerçekleştirilmiş ve başlangıç materyalinin ürün oluşumuna etkisi incelenmiştir. Bununla birlikte denemeler ticari katalizör olan Amberlist-15 ve laboratuvar ortamında düşük maliyet ile buğday samanından elde edilen katı asit katalizör olan BT300S varlığında tekrar edilmiş ve katalizör türünün ürün oluşumuna etkisi incelenmiştir. En etkin hidroliz oranına ve en yüksek şeker içeriğine [BMIM]HSO₄-su ortamında gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda ulaşılmıştır. Organik solvent-su çözücü ortamında etkinlik sırasının polar aprotik çözücü > polar protik çözücü > apolar çözücü şeklinde olduğu görülmüştür. Biyokütle materyallerinin hidrolizi farklı çözücü ortamlarının kullanılması ile farklılık göstermesine karşın genel olarak hidroliz etkinliğinin sorgum ~ mısır samanı > buğday samanı ~ atık hav > selüloz > linter sırasını takip ettiği görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Biyokütle hidrolizi ve dönüşümü, levulinik asit, süksinik asit, 5-hidroksimetilfurfural, furfural, Amberlist-15.

INVESTIGATION OF EFFICIENT HYDROLYSIS AND CONVERSION OF WASTE BIOMASS UNDER DIFFERENT CONDITIONS

SUMMARY

The use of non-renewable resources such as fossil fuels in the industrial field as well as in energy production and also their rapid depletion have caused the studies on the use of renewable resources to increase. In recent studies, it has been observed that as a result of the conversion of biomass, it is possible to produce chemicals that can be used in many different industrial fields such as fuel, solvent and plastic. Compared to fossil fuels, biomass is an environmentally friendly low-cost clean source, can be easily stored and produced in almost any condition and scale, and last but not least it contributes to the CO₂ cycle. Therefore, the importance of the use of biomass among renewable resources has significantly increased. In this study, hydrolysis ratios of biomass and amount of valuable chemicals (5-hydroxymethylfurfural, furfural, levulinic acid, succinic acid) were determined by reaction of three different solvent types; organic solvent (methanol, THF, acetone, hexane), ionic liquid ([BMIM]Cl, [BMIM]HSO₄) and deep eutectic solvent (choline chloride:ethylene glycol), in aqueous medium. HPLC was used to determine valuable chemicals and monosaccharides and UV-VIS spectroscopy analysis was used to determine total reducing sugar content. The reaction conditions in each solvent medium were optimized to determine the appropriate reaction temperature, reaction time and solvent ratio. The optimum reaction temperature for all solvents was found to be 180°C, the reaction time and solvent ratio varied according to the solvent medium. The experiments were carried out using microcrystalline cellulose as a model compound, corn straw, wheat straw and sorghum as lignocellulosic biomass source and waste fluff and linter as cellulosic biomass source and the effect of starting material on product formation was investigated. The experiments were repeated in the presence of commercial catalyst Amberlyst-15 and BT300S, a solid acid catalyst obtained from wheat straw at low cost in the laboratory and the effect of catalyst type on product formation was investigated. The most effective hydrolysis ratio and the highest sugar content were achieved by reaction with [BMIM]HSO₄-water medium. The order of activity in organic solvent-water medium was found to be polar aprotic solvent > polar protic solvent > apolar solvent. Although the hydrolysis of biomass materials differed with the use of different solvent media, it was observed that the hydrolysis efficiency generally followed the sorghum ~ corn straw > wheat straw ~ waste fluff > cellulose > linter.

Keywords: Hydrolysis and conversion of biomass, levulinic acid, succinic acid, 5-hydroxymethylfurfural, furfural, Amberlyst-15.

1. GİRİŞ

1.1 Biyokütle

Biyokütle yeryüzünde yaşayan tüm canlıları, otsu ve odunsu bitkileri, tarımsal ve hayvansal atıkları, sanayi artıklarını betimleyen geniş bir terimdir (Demirbaş, 2001). Temel yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olan biyokütle kaynağı, güneş ışığının enerjisinin depolandığı organik maddeler olarak kabul edilmekte ve yüz yıldan kısa sürede yenilenebilen karada ve suda yetişen bitkileri kapsamaktadır (McKendry, 2002; Bayramoğlu, 2013). Yeşil bitkiler tarafından üretilen biyokütle, güneş ışığına maruz kalan malzemeyi fotosentez yolu ile dönüştürmekte ve dünyanın enerji talebinin % 10-14'ünü karşılamaktadır. Temel olarak biyokütle ısı ve elektrik üretimi, ulaşım sektörü için yakıt ve kimyasal üretimi için hammadde kaynağı olmak üzere üç farklı alana hitap etmektedir. Yenilenemez enerji kaynaklarının hızla tükenmesi ve sınırlı olması, kullanımı sırasında sera gazı etkisine sebep olan kimyasalların salınımına sebep olması biyokütle kaynaklarına olan ilginin artmasına sebep olmuştur. Biyokütlenin sahip olduğu avantajlar ise aşağıda listelenmiştir;

- Sürdürülebilir ve büyük bir kaynaktır.
- Düşük maliyetlidir.
- Biyokütle kaynakları genel olarak katma değeri düşük, kullanım alanı sınırlı atık durumunda malzemelerden oluşmaktadır. Bu atıkların yeni kullanım alanlarına sahip olmaları, imhaları için gereken proses ve maliyetten tasarruf anlamına gelmektedir.
- Üretiminin çevre dostu olmasının yanı sıra, kullanımı fosil yakıtlarla kıyaslandığında oldukça avantajlıdır.
- Temiz bir enerji kaynağıdır. CO₂ bitki tarafından atmosferden fotosentez yoluyla alınarak enerji kaynağı olarak kullanılır ve atmosferde ilave CO₂ salınımına sebep olmaz.

- Biyokütlenin yanması sonucu oluşan kül miktarı fosil yakıtların yanması ile oluşan kül miktarına kıyasla daha düşüktür.
- Biyokütle türevli yakıtlar genel olarak düşük kükürt içeriğine sahip olduğundan kullanımları asit yağmurlarına sebep olmaz.
- Biyokütle kaynağının kullanımının artması ile fosil yakıtların kullanımının azalması ve yenilenemez kaynakların ömrünün uzaması söz konusudur.
- Pek çok materyalin biyokütle kaynağı kullanılarak eldesi mümkündür.

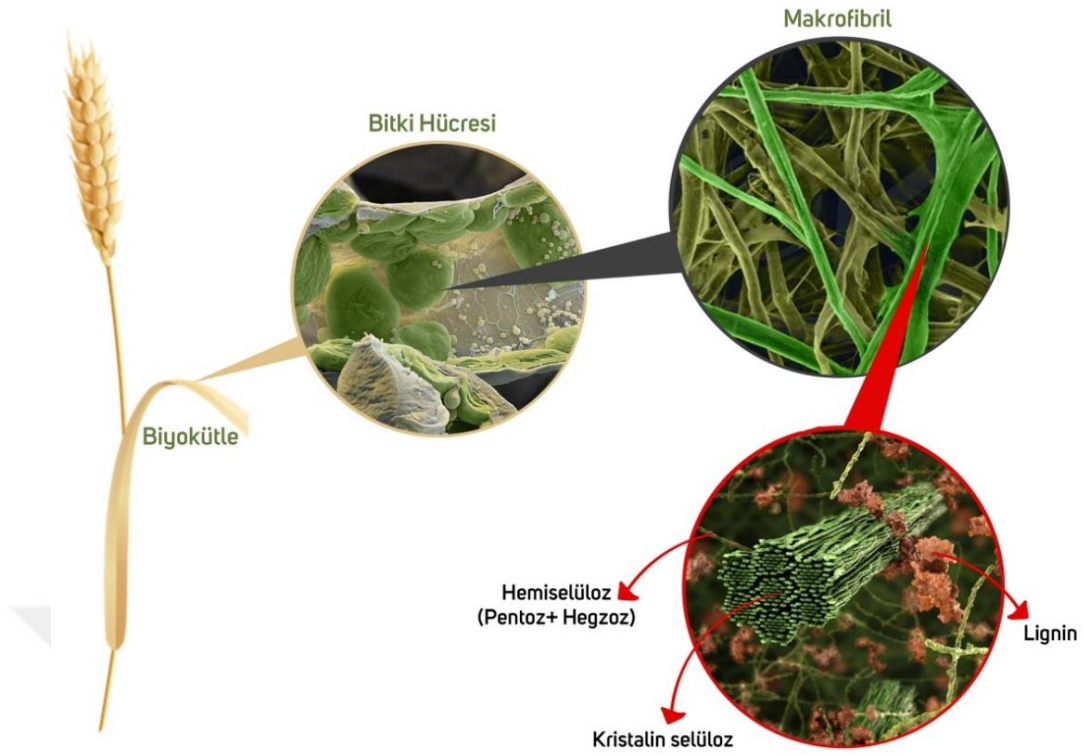
Özetle biyokütle çevreci, ekonomik, enerji tasarrufunu geliştiren, temiz, yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak görülmektedir (Saxena ve diğ, 2009).

Tarımsal biyokütle kaynaklarına örnek olarak şeker kamışı, şeker pancarı, mısır samanı, buğday samanı, tatlı sorgum gibi bitkiler kullanılmaktadır. Bununla birlikte bazı ülkelerde biyokütle kaynağı olarak kullanılmak üzere enerji bitkileri olarak adlandırılan C4 (karbon tutulumu mekanizması) bitkilerinin özel olarak yetiştirilmesi söz konusudur. T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı'ndan alınan bilgilere göre ülkemizdeki bitkisel atıkların % 88'i tarla atıklarından oluşmaktadır. Tarımsal atıklar, besin elde etmek amacıyla tarım yoluyla üretilen bitkilerin hasat sonrası işlendikleri tesislerde ya da ekim alanlarında kalan ve endüstriyel potansiyeli olan kök, sap, kabuk ve yaprakları kapsar. Pirinç ve buğday sapsarı, tahıldan elde edilen saman, mısır koçanları ve sapsarı bu gruba örnek olarak verilebilir (Özçimen ve Ersoy-Meriçboyu, 2008). Tarımsal atıkların büyük çoğunluğu ise lignoselülozik yapıdan oluşmaktadır.

1.1.1 Lignoselülozik biyokütle yapısı

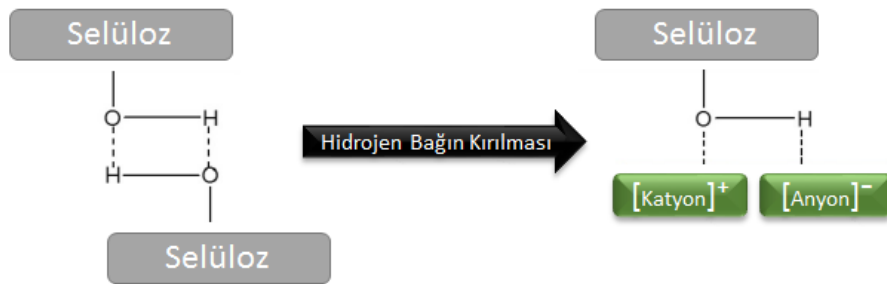
Lignoselülozik biyokütle yapısı % 40-50 oranında selüloz, % 10-30 oranında hemiselüloz, % 10-30 oranında lignin ve % 1-10 oranında ekstraktif maddeden oluşmaktadır (Şekil 1.1)(Shuai ve Luterbacher, 2016).

Ahşap yapısı ilk olarak 1838 yılında Anselme Payen tarafından incelenmiş ve nitrik asit ile muamele edilmesi sonucunda ahşabın lifli yapılarına ayrıldığı görülmüş, bu lifli yapılara selüloz adı verilmiştir (Adler, 1977). Selüloz $(C_6H_{10}O_5)_n$ genel formülüne sahip, uzun polisakkarit zincirlerinden oluşan, yüksek polimerizasyon derecesine ve molekül ağırlığına sahip doğada en çok bulunan doğal homopolimerdir (Tekin ve diğ, 2014; Suriyachai ve diğ, 2017; Rinaldi ve Schüth, 2009b).



Şekil 1.1 : Lignoselülozik biyokütle yapısı.

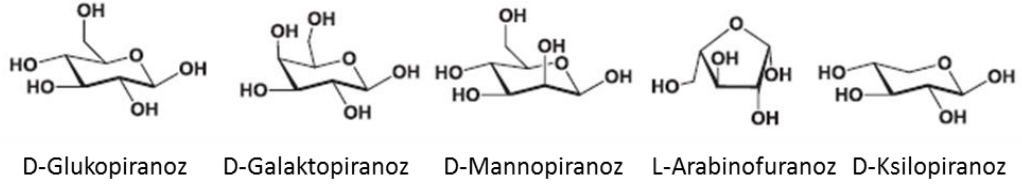
Selüloz β -1,4 glikozidik bağ ile glukoz monomerlerinin bir araya gelmesiyle oluşan rijit, kristalin yapıya sahip olup (Wettstein ve diğ, 2012) oda koşullarında suda çözünmezken süperkritik su koşullarında kısmi olarak çözünürlük sağlanabilmektedir (Şekil 1.2)(Tekin ve diğ, 2014). Kristal yapıyı oluşturmada selüloz halkaları arasındaki H bağları ve van der Waals kuvvetleri görev almaktadır.



Şekil 1.2 : Selülozun çözünme mekanizması (Shuai ve Luterbacher, 2016).

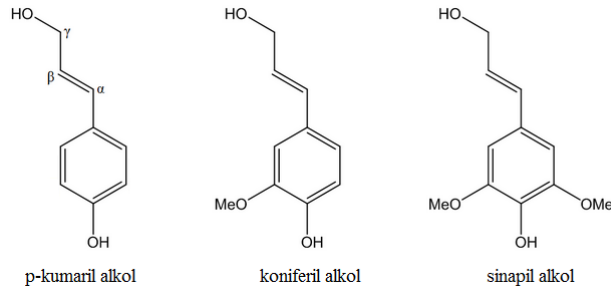
Hemiselüloz selülozdan sonra gelen başlıca polisakkarit olup amorf yapıda bir heteropolisakkarittir ve polimerizasyon derecesi (Bir hemiselüloz molekülü yaklaşık 100-200 şeker içerir.) selülozdan düşüktür. Hemiselüloz yapısı biyokütle kaynağına göre değişiklik göstermekle birlikte temel olarak D-glukopiranoz, D-galaktopiranoz, D-mannopiranoz, L-arabinofuranoz ve D-ksilopiranoz monomerlerinden oluşmaktadır

(Şekil 1.3) (Tekin ve diğ., 2014). Hemiselüloz, selüloz zincirlerinin amorf bölgelerinde yer almakta ve selüloz ile lignini bir arada tutmada bağlayıcı materyal olarak görev almaktadır. Amorf yapısından dolayı suya ve çözücülere karşı selüloza kıyasla hassastır ve dönüşümü kolaydır (Luo ve diğ., 2019). Selülozun kristal yapısındaki kimyasal fonksiyonelliğin koruyucu etkisinin hemiselülozda olmaması da asit, baz ve enzim varlığında hemiselülozun hidrolizini kolaylaştırmaktadır (Rinaldi ve Schüth, 2009b).



Şekil 1.3 : Hemiselüloz yapısını oluşturan bileşenler (Tekin ve diğ., 2014).

Lignin terimi ilk olarak 1865 yılında F. Schulze tarafından ahşap yapısında bulunan karbonca zengin materyal olarak tanımlanmıştır (Adler, 1977). Lignin yapısı p-kumaril alkol, koniferil alkol ve sinapil alkol (Şekil 1.4) olmak üzere üç ana monolignolden oluşmaktadır (Rinaldi ve Schüth, 2009b). Monolignol yapıları fenol halkasına bağlı metoksi süstitüe grup sayıları farklı olması sebebi ile farklılık göstermektedir. Biyokütlenin bitki yapısına göre, içerdiği monolignol gruplarının oranı değişiklik göstermektedir (Çizelge 1.1) (Yinghuai ve diğ., 2013).



Şekil 1.4 : Lignin yapısını oluşturan bileşenler (Rinaldi ve Schüth, 2009b).

Çizelge 1.1 : Bitki yapısına göre biyokütlenin içerdiği monolignol oranı (Yinghuai ve diğ., 2013).

Bitki Yapısı	p-Kumaril alkol	Koniferil alkol	Sinapil alkol
Sert Ağaç	<5	<95	Eser miktarda
Yumuşak Ağaç	0-8	25-50	46-75
Otlar	5-33	33-80	20-54

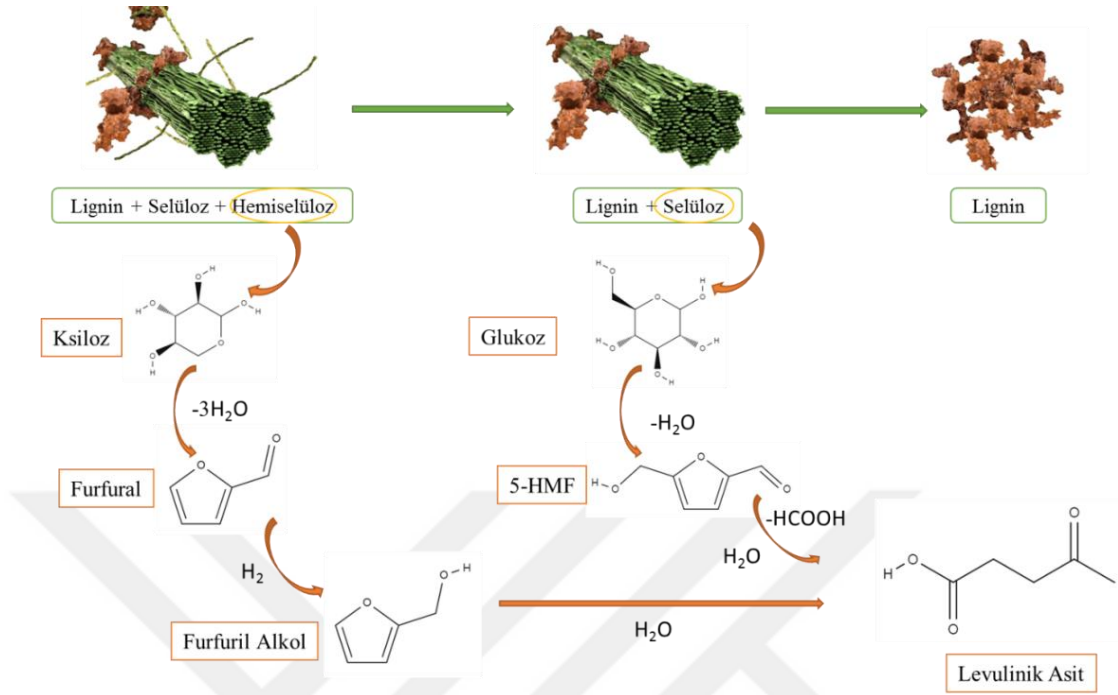
Yıllık otlar, sert ve yumuşak ağaçlardan oldukça farklı özelliklere sahiptirler ve besin olarak kullanılabilen şeker küspesi, mısır sapı gibi biyokütlelerin yan ürünüdürler. Dış yapısındaki ince hücre duvarı ve rijit halka yapısı nedeni ile lignoselülozik bozunmaya karşı direnci en yüksek olan türdür. Sert ağaçlar daha yoğun ve kompleks yapılara sahiptir. Yumuşak ağaçlar ise daha hızlı büyüyen, daha uzun lignoselülozik biyokütle kaynağıdır (Badgujar ve Bhanage, 2015).

Ligninin yapıştırıcı özelliğinden dolayı asıl görevi hücre duvarında selüloz liflerini birleştirmektir. Lignin, hemiselüloza kovalent bağ ile bağlanarak hücre duvarının mekanik dayanımını artırır (Yinghuai ve diğ, 2013). Mekanik dayanım sağlamanın yanında hücre duvarı polisakkaritlerini mikrobiyal bozunmadan da korumaktadır. Bu nedenle biyokütlenin biyoyakıtlara dönüştürülmesinde en önemli sınırlayıcı faktörlerden biri olarak görülmektedir (Vanholme ve diğ, 2010). Lignin yapısının biyolojik olarak parçalanması oldukça zordur ve izolasyonu sırasında doğal yapısı bozulmaktadır. Bu nedenle kimyasal formülü günümüzde hala tam olarak bilinmemektedir.

1.1.2 Lignoselülozik biyokütle dönüşümü

Lignoselülozik biyokütlenin katma değeri yüksek kimyasallara ve yakıtlara dönüştürülmesi hemiselüloz ve selüloz yapısında bulunan C₅ ve C₆ şekerlerinin bir dizi reaksiyonu sonucu sağlanmaktadır. C₅ ve C₆ şekerleri, kimyasal dönüşümlerde farklı reaktivite göstermektedir. C₅ şekerleri furfural ve diğer kimyasallara dönüşürken C₆ şekerleri levulinik asit, formik asit vb. kimyasallara dönüşmektedir (Wettstein ve diğ, 2012). Lignoselülozik biyokütle dönüşümünde ilk basamak rijit yapının parçalanmasıdır. Hemiselülozun ve ligninin bir kısmının biyokütle yapısından uzaklaştırılması seyreltik asidik koşullarda asit katalizli hidroliz reaksiyonu ile mümkün kılınmaktadır. Hemiselülozun ksiloza hidrolizinde seyreltik sülfirik asit, fosforik asit, maleik asit gibi asitlerin kullanımı söz konusudur (Lee ve Jeffries, 2011; Tucker ve diğ, 2003). Selüloz, biyokütle yapısının ayrışmasının ardından, seyreltik asidik koşullarda enzimatik reaksiyonla ılımlı koşullarda ya da yüksek sıcaklık altında kimyasal reaksiyonlar sonucu glukoz, 5-HMF gibi ara ürünlere dönüşmesinin ardından levulinik asit formik asit gibi nihai ürünlere dönüşür (Şekil 1.5)(Wettstein ve diğ, 2012). Kimyasal yolla gerçekleşen dönüşümlerde düşük maliyet ön plandayken,

enzimatik reaksiyon sonucu gerçekleşen dönüşümler seçiciliğin yüksek olması nedeniyle önem kazanmaktadır (Rinaldi ve Schüth 2009).

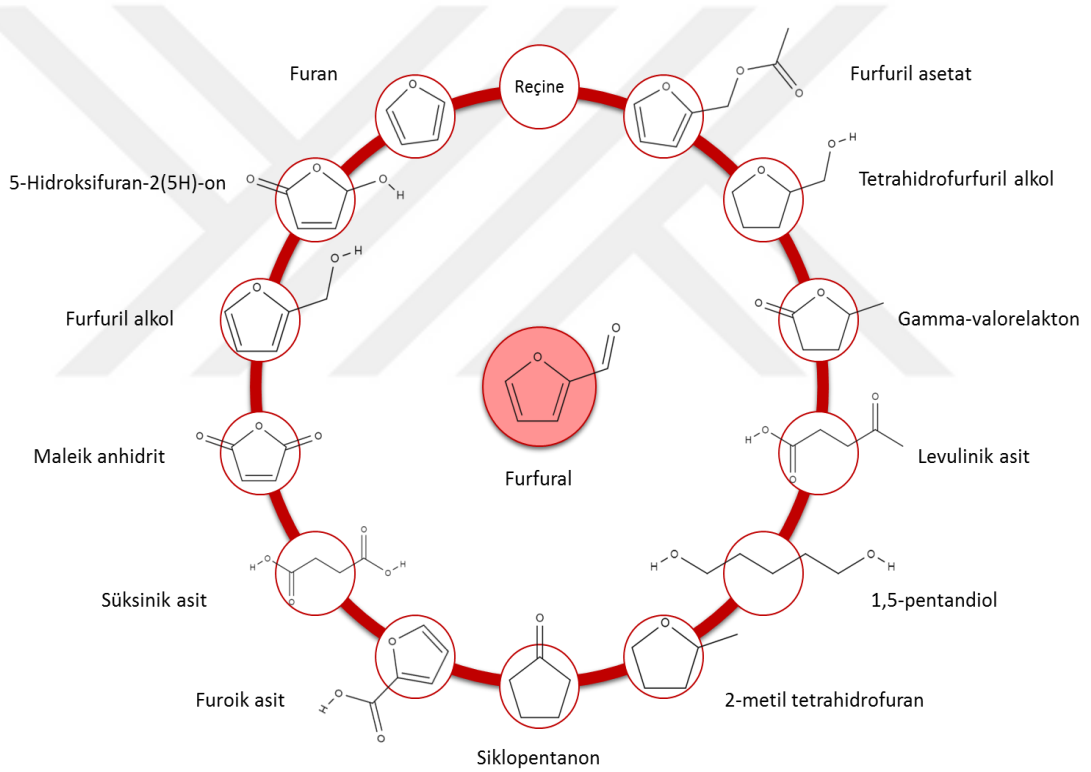


Şekil 1.5 : Lignoselülozik biyokütlenin katma değeri yüksek kimyasallara dönüşümü.

1.1.2.1 Furfural

Lignoselülozik biyokütle içeriğinde bulunan hemiselüloz asidik koşullarda monosakkaritlerine parçalanmakta ve bu monosakkaritler ağırlıklı olarak ksilozdan oluşmaktadır. Başta furfural olmak üzere ksilozun katma değeri yüksek kimyasallara dönüşümü söz konusu olduğundan bu basamak önem kazanmaktadır. Reaksiyon boyunca oluşan ara ürünlerin ksiloz ve furfural ile çapraz polimerizasyonu sonucu istenmeyen polimerlerin ve çözünmeyen katı atıkların oluşumu tepkimeyi sınırlandırmaktadır. Ksilozun furfurala dehidrasyonu reaksiyonunun aktivasyon enerjisinin furfuralın bozunması ve polimerizasyonu reaksiyonlarının aktivasyon enerjisinden yüksek olduğu bilinmektedir. Bu nedenle reaksiyon sıcaklığı optimize edilerek ürün seçiciliği artırılabilir (Wettstein ve diğ., 2012). Furfural seçiciliğinde önem kazanan diğer parametreler ise çözücü ortamı ve katalizör kullanımınıdır. Literatürde yer alan çalışmalarda biyokütleden biyoyakıt ve kimyasal eldeinde biyokimyasal ve termokimyasal dönüşüm teknolojilerinden yararlanılmaktadır. Düşük molekül ağırlıklı sıvı ürünlerin ve gaz ürünlerin eldeinde yaygın olarak termal sıvılaştırma metodu kullanılmaktadır. Ancak yüksek çalışma sıcaklıkları hidrokarbonların ve aromatik bileşenlerin çapraz bağlanmalarına sebep

olmaktadır. Bu nedenle yüksek sıcaklıkların kullanıldığı piroliz gibi yöntemler yerine solvoliz yöntemleri tercih edilmektedir. Solvoliz reaksiyonlarında ortam seyreltik olduğundan çapraz bağlanma reaksiyonları önlenmekte, akışkan sistemde kütle ve ısı transferi çok daha kolay sağlanmakta ve ılımlı reaksiyon koşullarında çalışıldığından enerji tasarrufu sağlanmaktadır (Luo ve diğ, 2019). Lignoselülozik yapının parçalanması ve hemiselülozun seçimli olarak dönüşümünde katalizör kullanımı, reaksiyonun etkinliğini ve ürün oluşumunu arttırmaktadır. Bununla birlikte reaksiyon koşullarının ılımlı hale getirmesiyle maliyet azaltılmaktadır. Ksilozun dönüşümünde katalizör, ksiloz oligomerleri arasındaki bağların kırılmasında ve seçimli olarak furfurala dönüştürülmesinde aktif rol almaktadır. Yüksek verimle elde edilen furfuralın çeşitli kimyasallara dönüşümü söz konusudur (Şekil 1.6).



Şekil 1.6 : Furfuraldan elde edilen katma değeri yüksek kimyasallar (Luo ve diğ, 2019).

Endüstriyel olarak biyokütle yapısındaki pentoz şekerlerden furfural üretimi mineral asit varlığında homojen sulu çözelti içerisinde gerçekleşmektedir. Bu yöntemin de yüksek enerji gereksinimi ve atık asit oluşturması araştırmacıları daha ekonomik ve çevre dostu yöntemler geliştirmeye itmiştir (Mamman ve diğ, 2008). Furfural Amerika Enerji Departmanı tarafından tanımlanan ilk 12 katma değeri yüksek ürün listesinde yer almaktadır ve dünya pazarında yıllık 300.000 tonluk değere sahiptir (Luo ve diğ,

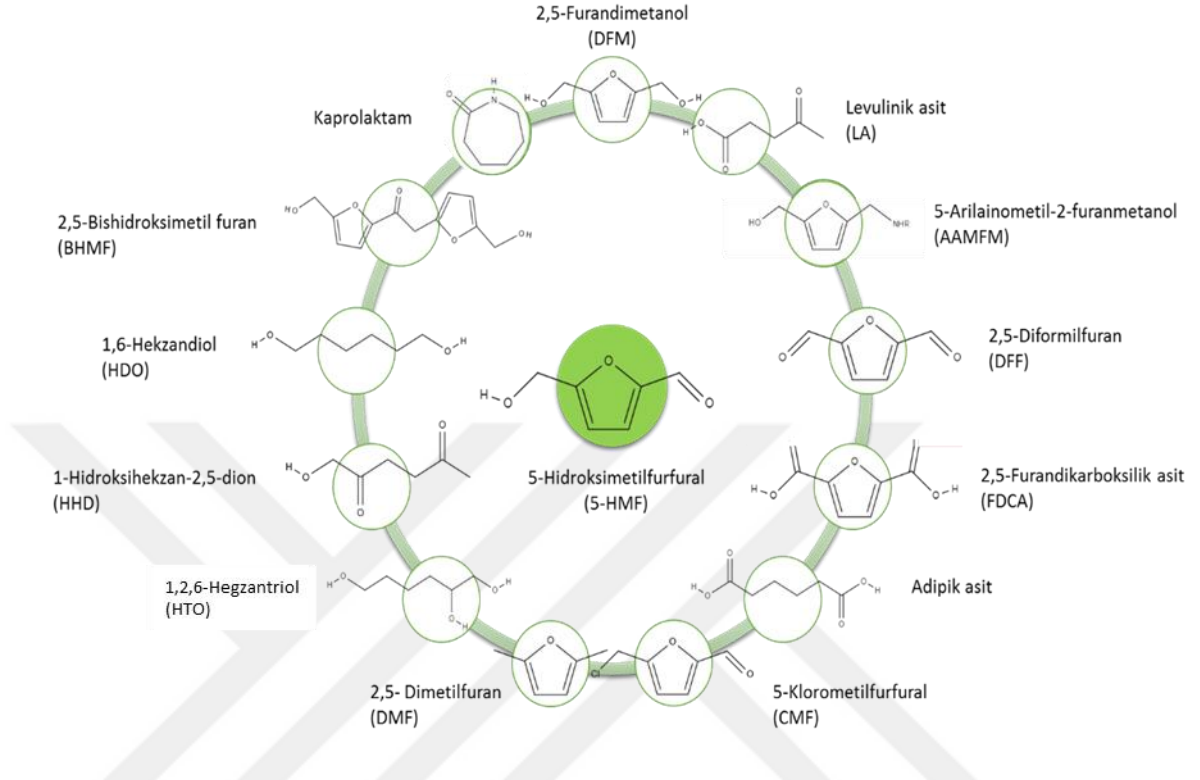
2019). Furfural başta furfuril alkol eldesi olmak üzere tetrahidrofuran ve tetrahidrofurfuril alkol gibi birçok kimyasalın üretiminde kullanılmaktadır (Şekil 1.6). Bunlarla birlikte furfural farmasötik endüstrisi, plastik endüstrisi, kimyasal tarım endüstrisi ve yağ rafinasyonunda kullanım alanına sahiptir (Li, 2001; Mariscal ve diğ, 2016).

1.1.2.2 5-Hidroksimetilfurfural (5-HMF)

5-Hidroksimetilfurfural endüstriyel uygulamalarda ve birçok organik kimyasal üretiminde petrol türevi ürünlere alternatif olarak görülen öncü, yapı taşı bir moleküldür. 5-HMF mineral asit varlığında glukoz veya fruktozun sulu çözelti içerisinde dehidrasyon reaksiyonu sonucu elde edilmektedir. Glukozdan eldesi reaksiyonu düşük verimle gerçekleşirken fruktozdan eldesi yüksek verimle gerçekleşmektedir (Shen ve Wyman, 2012). Ketozların (fruktoz), aldozlara (glukoz) kıyasla 5-HMF'ye dönüşümünün kolay olmasının temel sebebi C2 karbonunda bulunan keto grubunun furanoz halkası oluşumuna imkan sağlamasıdır (Zhang ve diğ, 2015). Glukozun 5-HMF'ye dönüşümünde, glukozun fruktoza izomerizasyonu da dönüşümü sınırlandırmaktadır. 5-HMF'nin doğrudan monosakkaritlerden eldesine kıyasla selülozdan elde edilmesinin sebebi ise selülozun bol bulunur olması ve daha ucuz bir hammadde kaynağı olmasıdır. Ancak selülozun düşük çözünürlüğe sahip olması ve katı atık oluşumu, reaksiyon veriminin istenilen düzeyde olmasını engellemektedir. Sulu ortamda selülozdan 5-HMF eldesinde yüksek sıcaklık ve düşük reaksiyon süresinin etkin olduğu bilinmektedir (Van De Vyver ve diğ, 2011). Yüksek sıcaklık uygulanması selülozik yapının parçalanmasına katkı sağlamaktadır. Reaksiyon süresinin uzatılması ile oluşan 5-HMF'nin formik asit ve levulinik asite dönüşmesi sonucu 5-HMF derişiminde azalma meydana gelmektedir. 5-HMF'nin biyokütleden levulinik asit ve formik asit oluşumu prosesinde bir ara ürün olması lignoselüloz türevi 5-HMF üretimini sınırlandırmaktadır (Wettstein ve diğ, 2012).

5-Hidroksimetilfurfural; dimetil furan, levulinik asit, 5-arilaminometil-2-furanmetanol, 1,2,6-hegzantriol, furandikarboksilik asit gibi kimyasalların ve biyoyakıtların üretiminde kullanılmaktadır (Şekil 1.7)(Li ve diğ, 2019; Zhang ve diğ, 2015). 5-HMF'den elde edilen kimyasallar birçok endüstriyel alanda kullanıma sahiptir. Örneğin 5-arilaminometil-2-furanmetanol fotodinamik kanser tedavisinde kullanılan fotosensitizerlerin doğal öncü bileşiği olarak görev almakta, 1,2,6-hegzantriol ilaç ve

kozmetik üretiminde nem düzenleme ve viskozite kontrol ajanı olarak kullanılmakta, furandikarboksilik asit ise polietilene alternatif olarak görülen polietilen furandikarboksilat üretiminde kullanılmaktadır (Luo ve diğ, 2019).



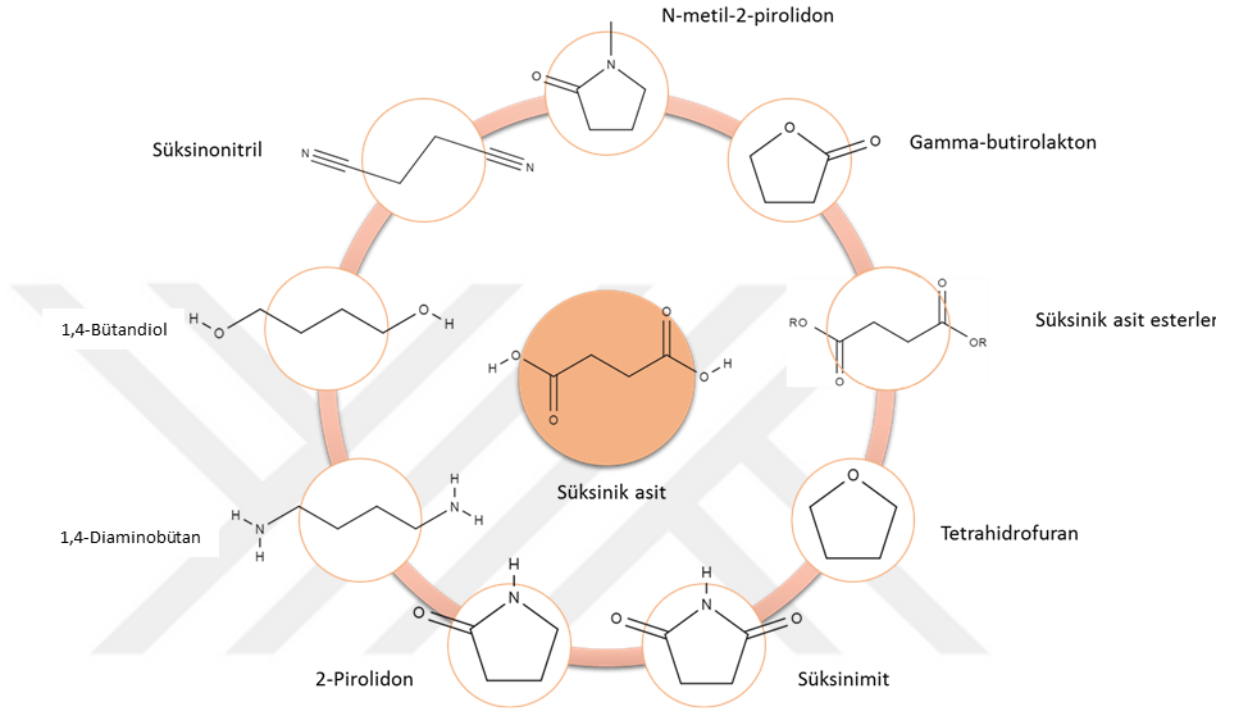
Şekil 1.7 : 5-Hidroksimetilfuraldan elde edilen katma değeri yüksek kimyasallar (Kruse ve Dahmen, 2018; Luo ve diğ, 2019; Zhang ve diğ, 2015).

1.1.2.3 Süksinik asit (SA)

Süksinik asit genel olarak fosil kaynaklardan üretilen maleik asidin hidrojenasyonu sonucu elde edilen bir kimyasaldır. Amber asidi, bütandioik asit olarak da bilinmektedir. İlk olarak 1546 yılında mikrobiyal fermantasyon sonucu izole edilmiştir (Höfer, 2015). SA petrokimyasallardan elde edilmesinin yanı sıra rafine şekerlerin fermantasyonu sonucu da elde edilebilmektedir (Akhtar ve diğ, 2014). Daha çevreci bir yöntem olması nedeni ile şeker fermantasyonu sonucu eldesi önem arz etmektedir. Maliyetin düşük olması, hammadde kaynağının bol ve kolay bulunur olması ise lignoselülozik kaynaklardan elde edilmesini popüler hale getirmiştir. Doğrudan selülozun fermantasyonundan elde edilebildiği gibi selülozun hidrolizi sonucu oluşan C₆ şekerlerinden olan glukozun fermantasyonu sonucu da elde edilebilmektedir.

Süksinik asidin endüstriyel potansiyeli ilk olarak 1980 yılında fark edilmiştir (Zeikus, 1980). Pek çok farklı kimyasalın eldesinde başlangıç maddesi olarak kullanıldığından platform kimyasalları arasında yer almaktadır. SA'dan elde edilen katma değeri

yüksek kimyasallar Şekil 1.8’de verilmiştir. SA’dan elde edilen 1,4-bütandiol polimer sentezinde kullanılırken, gamma-butirolakton petrokimyasalların, endüstriyel boyaların, epoksilerin eldesinde kullanılan yapı taşı molekülüdür (Jenkins, 2008). Bunlarla birlikte SA kimyasal, gıda, farmasötik, tekstil endüstrisinde kullanım alanına sahiptir (Akhtar ve diğ, 2014).

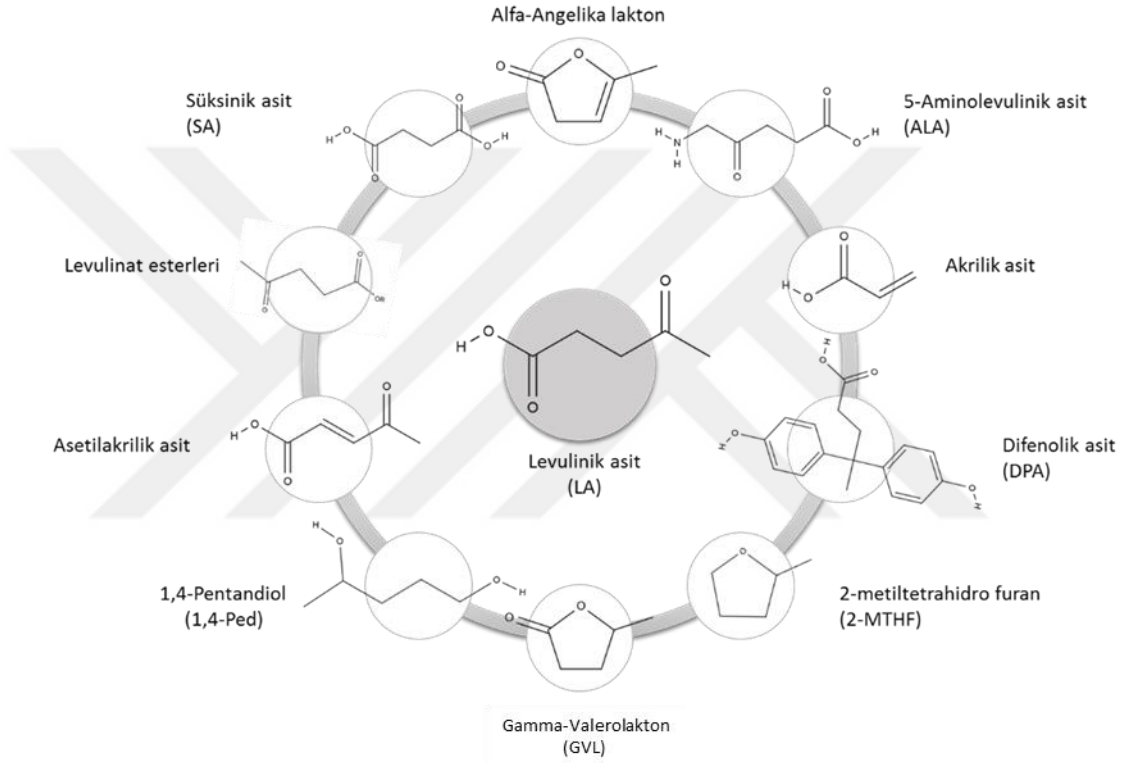


Şekil 1.8 : Süksinik asitten elde edilen katma değeri yüksek kimyasallar (Akhtar ve diğ, 2014; Kohli ve diğ, 2019).

1.1.2.4 Levulinik asit (LA)

Levulinik asit (LA) platform kimyasalları sınıfından olup, 5-HMF'nin rehidrasyon reaksiyonu sonucu oluşmakta ve pek çok farklı ürüne dönüşmektedir (Şekil 1.9). Asit katalizli ortamda 5-HMF yapısında bulunan furan halkasındaki C2 ve C3 bağına H₂O katılması ile LA ve formik asit oluşmaktadır (Horvat ve diğ, 1985). Teorik olarak LA ve formik asidin eşit mol oranında oluşumu beklenmesine karşın reaksiyonlar sonunda formik asidin miktarının düşük olduğu belirlenmiştir. Formik asidin CO₂, CO ve H₂O gibi moleküller varlığında yüksek sıcaklık altında degradasyona uğraması ve yan reaksiyonlar oluşturması verimin azalmasındaki temel neden olarak görülmektedir (Ahlkvist ve diğ, 2016). Reaksiyonun yüksek verim ile gerçekleşmesi reaksiyon süresine, reaksiyon sıcaklığına, ortam pH'sına ve derişimine doğrudan bağlıdır. Yüksek sıcaklık ve uzun reaksiyon süreleri ile LA veriminin arttığı görülmüştür

(Girisuta ve diğ, 2007). Purushothaman ve ark. pKa değeri 2'den büyük olan asitlerin 5-HMF'nin otokatalitik rehidrasyon reaksiyonu için yetersiz olduğunu belirlemişlerdir (Purushothaman ve diğ, 2014). Bunlara ek olarak reaktör tipinin de ürün verimine etkisi olduğu görülmüştür. Reaksiyon ortamında katı-sıvı oranının yüksek olması ise aglomerasyon ve yan polimerizasyon reaksiyonlarına katkı sağladığından LA verimini düşürmektedir (Yuan ve diğ, 2016). Fachri ve ark. yaptığı çalışma ile sürekli sistemden elde edilen levulinik asit veriminin kesikli sisteme kıyasla yüksek olduğunu göstermişlerdir (Fachri ve diğ, 2015).



Şekil 1.9 : Levulinik asitten elde edilen katma değeri yüksek kimyasallar (Kruse ve Dahmen, 2018; Luo ve diğ, 2019).

LA kısa zincir yapısına sahip yağ asidi olup platform kimyasalları sınıfına girmektedir. LA'dan elde edilen kimyasallar tekstil, boya, kaplama, farmasötik, reçine, pil malzemesi, sentetik polimer endüstrisi gibi çok farklı alanlarda kullanılabilir (Morone ve diğ, 2015). Örneğin 2-metiltetrahidrofuran, angelika lakton, gamma-valerolakton, bütül levulinat gibi kimyasallar yakıt olarak kullanılabilir. Gamma-amino levulinik asit herbisit, böcek ilacı ve fotodinamik kanser tedavisinde kullanılmaktadır (Rebeiz ve diğ, 1996). LA'dan elde edilen difenolik asit ise farmasötik uygulamalarda ve gıdalarda katkı malzemesi olarak kullanılmaktadır (Morone ve diğ, 2015).

1.2 Biyokütlenin Hidroliz ve Dönüşümünde Kullanılan Çözücü Ortamları

Biyokütlenin platform kimyasallarına ve monosakkarit yapılarına dönüşmesinde ilk basamak rijit yapının bozulmasıdır. Lignoselülozik biyokütlerde kristalin selüloz amorf yapıdaki hemiselüloz ve lignin zincirleri ile bağlanmaktadır. Selülozun depolimerizasyonunun sağlanması için ilk olarak yapıda bulunan lignin ve hemiselülozun çözündürülmesi gerekmektedir. Biyokütle ile çözücü arasındaki etkileşim doğrudan çözünürlük üzerine etki etmektedir. Kullanılan çözücülerin polaritesi, lewis asitliği ve bazlığı, molekül ağırlığı ve hacmi, yüzey alanı ve oluşturduğu hidrojen bağının gücü gibi özellikleri değiştiğinde biyokütle çözünürlüğü de değişmektedir.

Çözücünün molekül ağırlığı ve hacminin azalmasının, polaritesinin çözünen polaritesine yakın bir değere sahip olmasının, çözünen ile arasında hidrojen bağı oluşmasının çözünürlüğü arttırdığı bilinmektedir. Biyokütle ile çözücü arasında oluşan hidrojen bağı ve dipol momentin biyokütle bileşenlerinin çözünürlüğüne etki etmesinin yanı sıra, ara ürün oluşumunu ve ürün seçiciliğini doğrudan etkilediği bilinmektedir. Bununla birlikte çözücü ortamının değiştirilmesi ile reaksiyon hızı, reaksiyonun izlediği yol, ürünlerin dağılımı ve verimi de değişiklik göstermektedir (Shuai ve Luterbacher, 2016). Proseste kullanılacak olan çözücünün belirlenmesinde ürün seçiciliği ve veriminin yüksek olmasının yanında çözücülerin toksisitesinin ve maliyetinin düşük olması, geri dönüştürülebilir olması, kararlılığının yüksek olması da önem kazanmaktadır.

1.2.1 Organik çözücü

Biyokütle dönüşümünde düşük maliyete ve düşük toksisiteye sahip olması nedeniyle çözücü ortamı olarak sıklıkla su tercih edilmektedir. Ancak literatürde yer alan çalışmalara bakıldığında sulu ortam ile kıyaslandığında organik çözücülerin hem biyokütle dönüşümünü hem de ürün seçiciliğini arttırdığı, lignin çözünürlüğüne ve selüloz kristalinitesine etkisinin olduğu görülmektedir. Lignin çözünürlüğünün yüksek olması katı ürün oluşumunu azaltırken katalizör ve çözünmüş ara ürünler arasındaki kütle transferini kolaylaştırdığından ürün verimini arttırmaktadır (Long ve diğ, 2014; Rasrendra ve diğ, 2012; Wang ve diğ, 2013).

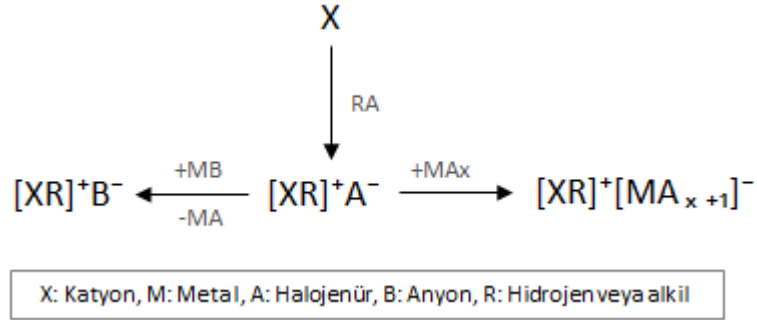
Organik çözücüler polar protik organik çözücüler, polar aprotik organik çözücüler ve apolar organik çözücüler olmak üzere üç sınıfa ayrılabilir. Polar protik

çözücüler (metanol, etanol vb.) dipol momente, hidrojen bağına katkı sağlayabilecek serbest elektron çiftine ve hidrojen bağı yapabilecek asidik protona sahip çözücülerdir. Polar aprotik çözücüler (dimetilsülfoksit, dimetil formamit, tetra hidrofuran, aseton vb.) de dipol momente sahiptir ancak yapılarında hidrojen bağı yapabilecek proton içermezler. Apolar çözücüler ise dipol momente sahip olmayan çözücülerdir, polar çözücüler içerisinde çözünmezler bu nedenle su ile iki fazlı sistem oluştururlar. Bu tür çözücülere örnek olarak hegzan ve dimetileter verilebilmektedir. Çözünürlük göz önüne alındığında lignin yapısı gereğince hem apolar (aromatik halka, metoksi grupları vb.) hem de polar (hidroksil, karbonil, aldehit vb.) bölgelere sahiptir. Bu nedenle su gibi güçlü polariteye sahip çözücüler yerine daha düşük polariteye sahip çözücüler (THF, aseton vb.) ligninin çözünürleştirilmesinde daha etkin olmaktadır (Shuai ve Luterbacher, 2016). Lignoselülozik biyokütlenin 5-HMF'ye dönüşümü polar protik çözücüler içerisinde gerçekleşen reaksiyonlar ile sağlanabilmekte ancak bu tür çözücüler ile yapılan deneylerde rehidrasyon ve polimerizasyon gibi yan reaksiyonların oluşumu önem kazandığından seçicilik ve verim istenilen düzeyde olmamaktadır. Polar aprotik çözücülerin ise humin (katı atık) oluşumunu engellediği ve 5-HMF gibi küçük molekül sentezlerini kolaylaştırdığı kanıtlanmıştır (Yu ve diğ., 2017).

1.2.2 İyonik sıvı

Düşük erime noktasına sahip (<100°C) organik bir katyon ve organik ya da inorganik bir anyondan oluşan sıvılar iyonik sıvı olarak adlandırılmaktadır (Dai ve diğ., 2013). İyonik sıvılar genellikle azot (alkil amonyum, N,N-dialkil amonyum, N-alkil pridinyum vb.) ve fosfor (alkil fosfonyum vb.) içeren bir katyondan ve buna bağlı bir anyondan oluşmaktadır. En yaygın kullanılan anyonlar ise halojenürler, BF_4^- , PF_6^- , $CH_3CO_2^-$, NO_3^- ve Tf_2N^- 'dir (Zhao ve Baker, 2013). İyonik sıvı sentezi genel olarak iki basamaktan oluşmaktadır. İlk basamakta protonlama ve alkilleme ile istenilen katyon elde edilir, ikinci basamakta ise anyon değiştirme metodu ile istenilen anyon yapıya bağlanır (Chinnappan ve diğ., 2016). İyonik sıvıların temel sentez şeması Şekil 1.10'da verilmiştir. İçerdiği anyon ve katyonların fiziksel özellikleri iyonik sıvının fiziksel özelliklerini (erime noktası, iletkenlik, viskosite, yoğunluk, kırılma indisi vb.) doğrudan etkilemezken bazı uygulamalarda anyon ve katyonun sahip olduğu özellikler (hidrofobisite, çözünürlük, kiralite, fonksiyonel gruplar vb.) önem kazanmaktadır (Chinnappan ve diğ., 2016). Spesifik bir kullanım alanı için optimum IL eldesi uygun

anyon ve katyon seçimi ile mümkün kılınabilmektedir (Dai ve diğ, 2013). Anyon ve katyon seçiminde iyonların sahip olduğu özelliklerin yanı sıra, maliyet de önem kazanmaktadır. Örneğin imidazolyum ve piperidinyum bazlı iyonik sıvıların yüksek maliyete sahip olması alternatif olarak alkil amonyum ve piperidinyum tuzlarının ön plana çıkmasına sebep olmuştur (van Osch ve diğ, 2017; Zhao ve Baker, 2013).



Şekil 1.10 : İyonik sıvı sentez şeması (Chinnappan ve diğ, 2016).

İyonik sıvılar düşük buhar basıncı, yüksek iyonik ve termal iletkenlik değerine sahip olması, kimyasal stabilitesinin yüksek olması, organik maddeler için iyi bir çözücü olması, geniş sıcaklık aralığında sıvı halde bulunması gibi özelliklere sahip olması nedeni ile organik sentez, inorganik sentez, biyokatalizör, polimerizasyon gibi birçok alanda çözücü ve yardımcı katalizör görevi görmektedir ve konvensiyonel sistemlerde hem katalizör hem de çözücü olarak iyi bir alternatif olarak görülmektedir (Chinnappan ve diğ, 2016; Dai ve diğ, 2013; Zhao ve Baker, 2013). Termal stabilitesinin yüksek olması, kolay ayrılabilir olması, ılımlı reaksiyon sıcaklığında etkin olması bu sıvıların çözücü olarak kullanılmasındaki popüleriteyi arttırmıştır (Morone ve diğ, 2015). Karbonhidrat dönüşümünde dehidrasyon reaksiyonunu destekleyen katalizör görevi görerek dönüşümün yüksek verim ile sağlanması ve kolaylıkla geri kazanılması iyonik sıvıların biyokütle dönüşümünde de çözücü olarak kullanımını arttırmıştır. Karbonhidrat dönüşümü üzerine çeşitli çalışmalarda kullanılan iyonik sıvılardan en etkin olanları metal halojenür içerenler ve dikatyonik iyonik sıvılardır. Dikatyonik iyonik sıvıların kullanılması ile reaksiyon ortamına ilave edilen katkı maddelerine duyulan ihtiyaç ortadan kalkmıştır (Chinnappan ve diğ, 2016). İyonik sıvıların fonksiyonel grupları geliştirilerek ürün veriminin artırılabilirliği düşünülmektedir. İL'ler sahip olduğu avantajların yanında bir takım sınırlamalar da içermektedir. Düşük uçuculuğa sahip olması ve yanıcı olmaması bu sıvıların güvenli bir çözücü haline getirse de toksik olmaları kullanımlarını sınırlandırmaktadır. Özellikle halojen içeren iyonik sıvılarda toksisitenin yüksek

olması dezavantajdır, bu nedenle son yıllarda yeşil IL olarak tanımlanan organik asit, amino asit, amin ya da şeker içeren IL'lere yönelim söz konusudur (Dai ve diğ, 2013). Endüstriyel anlamda üretim düşünüldüğünde maliyet ön plana çıkacağından saflaştırma ve geri kazanım proseslerinin pahalı olması dezavantaj olarak görülmektedir (Badgujar ve Bhanage, 2015).

Bazı iyonik sıvıların geleneksel çözücülere kıyasla yüksek maliyete sahip olması bu çözücülerin kullanımını sınırlandırmaktadır. Ancak doğru katyon ve anyonun seçilmesi ve uygun geri kazanım yöntemlerinin geliştirilmesi ile maliyetin düşürülmesi söz konusudur (Chinnappan ve diğ, 2016). İyonik sıvıların genellikle yüksek yoğunluk değerine sahip olması ise kütle-transfer kinetiğine sınırlama getirmektedir (Zhao ve Baker, 2013). IL'ler yüksek kararlılığa sahip olmakla birlikte nem çekici özelliğe sahiptir, bu da kullanımını zorlaştırmaktadır (Badgujar ve Bhanage, 2015). Selülozun suda ve birçok organik çözücüde çözünmediği bilinmektedir. Selülozun farklı iyonik sıvılar içerisinde çözünürlüğüne örnekler Çizelge 1.2'de verilmiştir. Yapılan çalışmalar selülozun hidrofilik iyonik sıvılarda kısmen çözünür olduğunu göstermiştir.

Çizelge 1.2 : Selülozun farklı iyonik sıvı ortamlarında çözünürlüğüne ilişkin örnekler.

Selülozun Polimerizasyon Derecesi	Çözücü	Çözünürlük (% w)	Sıcaklık (°C)	Ref
286	[BMIM]Cl	18	83	(Heinze ve diğ, 2005)
1198	[BMIM]Cl	10	83	(Heinze ve diğ, 2005)
250	[BMMI]Cl	4,5	110	(Egorov ve diğ, 2007)
650	[AMIM]Cl	14,5	80	(Zhang ve diğ, 2005)
286	[AMMI]Br	12	80	(Barthel ve Heinze, 2006)
286	[EMIM]Cl	12	80	(Barthel ve Heinze, 2006)
795	[EMIM]Ac	20	80	(Hermanutz ve diğ, 2008)

Selülozun iyonik sıvı ortamında yüksek verimle çözündürülmesi üç duruma bağlıdır. İlk olarak kullanılan anyonun iyi bir hidrojen bağ alıcısı olması gerekir. Kullanılan katyonun ise selüloz yapısındaki hidroksil gruplarında bulunan oksijen atomları ile hidrojen bağı yapması istendiğinden daha ılımlı bir verici olması gerekir. Son olarak kullanılan katyonun küçük bir molekül olması tercih edilir (Zhang ve diğ, 2010).

Halojenür içeren IL'ler ([BMIM]Cl, [AMIM]Cl) yüksek elektronegatiflik değerine sahip olduğundan avantajlıdır. Cl⁻ anyonun atom çapının küçük olması ve iyi bir hidrojen bağı alıcısı olması selülozun çözünürleştirilmesinde aktif olarak kullanılmasını sağlamıştır (Holm ve Lassi, 2011). Ancak bu tip iyonik sıvılar yüksek erime noktasına ve yüksek viskozite değerine sahiptir ve toksisiteyi yüksektir.

Alkil imidazolyum karboksilat (asetat, format tuzları gibi) içeren iyonik sıvılar düşük viskoziteye sahiptir ve biyokütle içeriğindeki selülozu yüksek oranda çözebilmektedir. Ancak genel olarak bu tip iyonik sıvıların termal kararlılığı düşüktür (Dai ve diğ., 2013).

Format bazlı olanlar dekarboksilasyon reaksiyonu nedeni ile düşük termal stabiliteye sahip olmasının yanında bazı özelliktedir ve enzimatik reaksiyon ortamında kararlı değildir. Asetat bazlı iyonik sıvılar ise klor bazlı olanlara kıyasla daha düşük erime noktasına, viskoziteye, toksisiteye ve koroziteye sahiptir (Holm ve Lassi, 2011). Alkil imidazolyum katyonlarına bağlı alkilfosfatlar ([EMIM]H₂PO₄, [EMIM]MeHPO₄ vb.) düşük viskozite ve yüksek termal kararlılığa (260-290°C) sahip olması nedeni ile selüloz yapının parçalanması için en iyi iyonik sıvı türü olarak görülmektedir (Dai ve diğ., 2013).

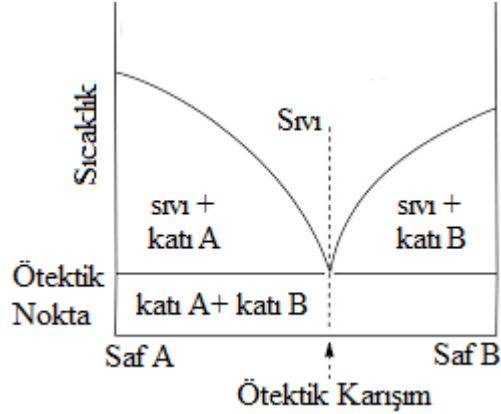
Selüloz çözünürlüğünde kullanılan anyonun etkisinin yüksek olmasının en önemli sebebi moleküller arası bağlardır. Selülozün parçalanmasında yapıda bulunan moleküller arası ve molekül içi hidrojen bağları kırılır ve iyonik sıvı anyonu ile karbonhidrat yapısındaki hidroksil grupları arasında yeni bir hidrojen bağı oluşur. Bu nedenle polaritesi yüksek olan iyonik sıvıların çözme kapasitesi yüksektir.

IL'nin içerdiği katyon türünün selüloz çözünürlüğü üzerine etkisi ise oldukça düşüktür. Yapılan çalışmalarda daha büyük molekül yapısına sahip ve fonksiyonel grup içeren bir katyondan oluşan iyonik sıvıların selüloz yapısını çözme kabiliyetinin daha düşük olduğu görülmüştür (Zhang ve diğ., 2005).

1.2.3 Derin ötektik çözücüler (DES)

İki veya daha fazla maddeden oluşan ve erime noktası kendisini meydana getiren maddelerin erime noktasından düşük olan karışımlar ötektik karışımlar olarak adlandırılmaktadır. Şekil 1.11'de ötektik karışımlara ait genel faz diyagramı

görülmektedir. Karışımın erime noktası maddelerin oranı ile değişiklik göstermektedir.



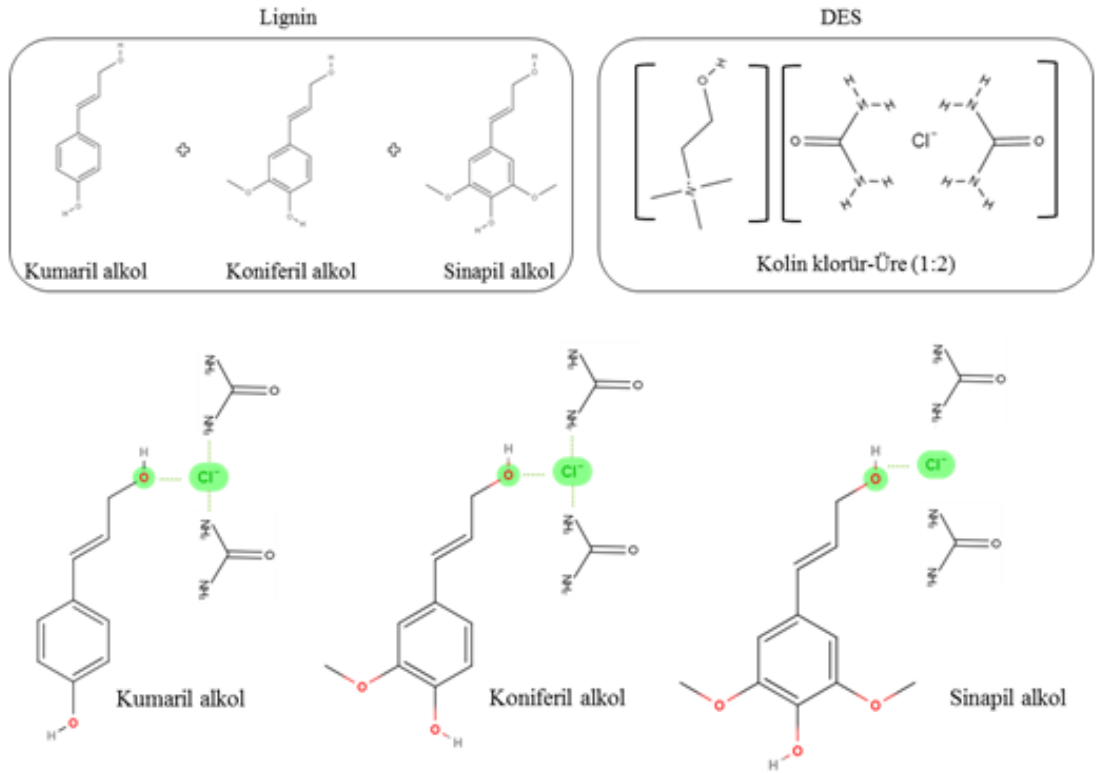
Şekil 1.11 : Ötektik karışımlara ait genel faz diyagramı (Alonso ve diğ, 2016).

Derin ötektik çözücü terimi ilk olarak Abbott ve çalışma arkadaşları tarafından kullanılmıştır (Abbott ve diğ, 2003). DES kolin klorür ve üre gibi bir hidrojen bağ alıcısı ve bir hidrojen bağ vericisi olan katıların bir araya gelmesi ile elde edilen düşük erime noktasına sahip yeni bir çözücü türüdür (Zhao ve Baker, 2013). Örneğin kolin klorürün erime noktası 302°C ve ürenin erime noktası 134°C iken molce 1:2 oranında kolin klorür ve ürenin kullanılması ile elde edilen DES için erime noktası 12°C'dir (Abbott ve diğ, 2003). Karışımın erime noktasının bileşenlerin erime noktasından düşük olmasının nedeni anyon ve katyon arasında oluşan hidrojen bağı sayesinde yükün delokalize olması ve kafes enerjisinin düşük olmasıdır (Dai ve diğ, 2013). DES'in hazırlanma metodları IL'lere kıyasla çok daha kolaydır. Çözücüyu oluşturan iki katı belirli mol oranlarında tartılıp oda sıcaklığında ya da yaklaşık 100°C'de homojen karışım elde edilene dek karıştırılır. DES hazırlanmasında hidrojen bağ alıcısı olarak kuarterner amonyum tuzları, kolin klorür kullanılırken, hidrojen bağ vericisi olarak metal tuzları, üre, karboksilik asitler, polioller vb. kullanılmaktadır (Tang ve diğ, 2017). Kuarterner amonyumların kullanılmasının sebebi amit tuzlarının hidrojen bağı yapabilme yeteneğinin yüksek olmasıdır. DES'ler biyokütle dönüşümünde katalizör ve çözücü ortamı olarak kullanılmasının dışında yüksek basınçlı sıvı kromatografisinde, nükleer manyetik rezonans spektroskopisinde, süperkritik CO₂ kromatografisinde örnek hazırlamada sağladığı üstünlükler nedeniyle çözücü olarak kullanılabilir (Dai ve diğ, 2013). Çözünürleştirme, ayırıştırma, malzeme ve katalizör hazırlanması, elektrokimya uygulamalarında kullanımı da söz konusudur (Chen ve diğ, 2018). DES'ler ligninin ılımlı koşullarda çözünürleştirilmesine imkan

tanınmaktadır. Bu amaçla yapılan örnek çalışmalar Çizelge 1.3’de verilmiştir. Ligninin DES içerisinde çözünürlüğünü sağladığı öngörülen reaksiyon Şekil 1.12’de verilmiştir.

Çizelge 1.3 : DES ortamında lignin çözünürlüğü.

DES (mol oranı)	Reaksiyon koşulları	Lignin çözünürlüğü (%)	Ref
ChCl-etilen glikol(1:2)		10,00	(Di Marino ve diğ, 2016)
Betain-laktik asit(1:5)	60°C, 12 saat	38,00	(Kumar ve diğ, 2016)
ChCl-laktik asit(1:10)	60°C, 24 saat	11,82	(Francisco ve diğ,2012)
Prolin-malik asit(3:1)	100°C, 24 saat	14,90	(Francisco ve diğ, 2012)
ChCl-okzalik asit(1:1)	60°C, 24 saat	3,62	(Francisco ve diğ, 2012)



Şekil 1.12 : Ligninin DES (ChCl-üre 1:2) içerisinde çözünmesi reaksiyonu (Satlewal ve diğ, 2018).

DES çözücü ortamında, karbonhidratlardan yüksek verimle 5-HMF oluşumu sağlanabilmektedir. Ancak DES bileşenleri ile 5-HMF arasındaki güçlü etkileşim ayırma ve saflaştırma basamağını zorlaştırmaktadır (Tang ve diğ, 2017). DES

kullanımı ile 5-HMF eldesinin sağlandığı örnek çalışmalar ise Çizelge 1.4'te yer almaktadır.

Çizelge 1.4 : DES ortamında 5-HMF eldesi.

Başlangıç maddesi	DES (mol oranı)	Reaksiyon koşulları	Katalizör	5-HMF eldesi (%)	Ref
Fruktoz	ChCl-sitrik asit(2:1)	80°C, 1 saat	Sitrik asit	78,1	(S. Hu ve diğ., 2008)
İnülin	ChCl-okzalik asit(1:1)	80°C, 2 saat	Okzalik asit	64,0	(S. Hu ve diğ., 2009)
Sukroz	ChCl-sukroz(1:1)	100°C, 1 saat	CrCl ₂	62,0	(Ilgen ve diğ., 2009)
Fruktoz	ChCl-fruktoz(4:1)	100°C, 4 saat	H ₂ SO ₄	82,8	(Zuo ve diğ., 2017)

DES'ler geniş sıcaklık aralığında sıvı halde bulunması, düşük uçuculuğa ve düşük alev alabilirliğe sahip olması, iletkenliğinin yüksek olması gibi özellikleri ile IL'yle benzerlik göstermektedir. Ancak bazı yönlerden IL'ye karşı üstünlüğe sahiptir. Çizelge 1.5'de IL ve DES'lerin özellikleri karşılaştırılmalı olarak incelenebilmektedir.

Çizelge 1.5 : IL ve DES'lerin karşılaştırılması (Satlewal ve diğ., 2018).

Parametre	IL	DES
Sentez	Çok basamaklı sentez ve saflaştırma işlemleri	Kimyasal reaksiyon ve saflaştırma gerektirmeyen kolay hazırlanma
Termal Kararlılık	Yüksek kararlılık ve bozunma sıcaklıkları (300-430°C)	IL'ye kıyasla daha düşük bozunma sıcaklıkları (200°C ve altı)
Yoğunluk	Düşük yoğunluk (0,8-1,6 g/ml)	Yüksek yoğunluk (>1 g/ml)
Viskozite	Düşük viskozite (10-726 cP)	Yüksek viskozite (>100 cP, bazı durumlarda 10.000 cP değere ulaşmıştır)
Toksosite	Yüksek toksisite (katyonun alkil zinciri uzadıkça artar) ve düşük biyobozunurluk	Düşük toksisite, yüksek biyobozunurluk
Çözünürlük	Selüloz, hemiselüloz (>% 20) ve ligninin (>% 85) etkin çözünürlüğü	Lignin çözünürlüğünde etkin (>% 25) ancak hemiselüloz ve selülozda (<% 2)düşük çözünürlük
Geri kazanım	Geri kazanımı zor	Geri kazanımı ve yeniden kullanımı IL'lere kıyasla daha kolay
Maliyet	Pahalı	IL'lere kıyasla daha ucuz

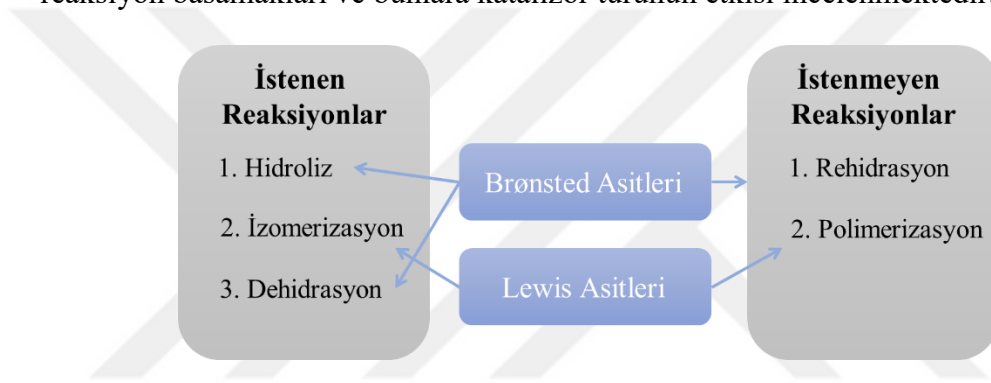
IL'ler tek tip anyonik ve katyonik bileşenden oluşurken DES hazırlanmasında birçok anyonik, katyonik ve non-iyonik bileşen kullanılabilir. DES hazırlanmasında kullanılan bileşikler kolay bulunabilen, geri dönüştürülebilir ve en önemlisi düşük toksisiteye sahip bileşiklerdir. Bununla birlikte biyoyumlu ve biyobozunur olduğundan enzimatik hidrolizde de kullanılabilir (Tang ve diğ., 2017). Camsı

geçiş sıcaklığı, erime noktası, viskozite, termal kararlılık ve polarite DES'lerin çözücü olarak kullanılmasında göz önünde bulundurulması gereken özelliklerdir. DES'ler genellikle IL'lere kıyasla yüksek yoğunluğa sahip karışımlardır. Hidrojen bağ vericisinin değişmesi ile yoğunluğun değiştiği ve verici olarak kullanılan molekülün yoğunluğundan yüksek olduğu görülmüştür. Örneğin $ZnCl_2$ -ürenin (1:3,5) karıştırılması ile hazırlanan DES'in yoğunluğu 1,63 g/ml iken $ZnCl_2$ -asetamitin (1:4) yoğunluğu 1,36 g/ml'dir (asetamit: 1,16 g/ml, üre: 1,32 g/ml). Bu farklılık moleküllerin farklı yönlenmeleri ve oluşan DES'in paketlenme yapısı ile ilişkilendirilmektedir (Abbott ve diğ, 2007). $ChCl$ -etilen glikol dışında çoğu DES yüksek viskozite değerine ($>100^\circ C$) sahiptir. Viskozitenin yüksek olmasını DES'i oluşturan bileşenler arasındaki hidrojen bağı sağlamaktadır. Bununla birlikte van der Waals etkileşimleri ve elektrostatik çekimler de viskozitenin artmasına sebep olmaktadır (Zhang ve diğ, 2012). Yüksek viskozite ve düşük uçuculuk DES kullanımını sınırlandırmaktadır. Bu sınırlama özellikle heterojen katalizör kullanılan proseslerde önem kazanmaktadır. Su ile seyreltme işlemi bu problemin çözümünde alternatif olarak görülmektedir (Dai ve diğ, 2013). Polarite DES'in farklı bir çözücü ile karışabilme yüzdesi ve lignoselülozik materyali çözebilme kapasitesini doğrudan etkilemektedir. DES'i oluşturan anyon ve katyon molekülü oluşan karışımın özellikleri üzerine doğrudan etki etmektedir. Yapıda bulunan alkil zincirlerinin artması van der Waals etkileşimlerini arttıracığından camsı geçiş sıcaklığının artmasına sebep olacaktır. Camsı geçiş sıcaklığının artması ile termal kararlılığın artması bir avantaj olarak görülmekle birlikte viskozitenin artması kütle transferini zorlaştırmaktadır. DES'lerin viskozite değerleri su ile kıyaslandığında yaklaşık olarak 20-1000 kat daha fazladır (Dai ve diğ, 2013). DES'lerin bozunması hidrojen bağ vericisi ve alıcısı arasındaki hidrojen bağının sıcaklık etkisi ile zayıflaması ve kırılması ile gerçekleşmektedir. Hidrojen bağ alıcıları yüksek bozunma sıcaklıklarına sahip olmasına rağmen ($ChCl$ $250^\circ C$ 'de bozunmaya başlar) hidrojen bağ vericileri düşük kaynama noktasına sahiptirler ve termal kararlılıkları düşüktür (Chen ve diğ, 2018). DES'lerin uygulaması ve geri kazanımı termal kararlılığının düşük olması ve kirleticilere karşı hassas olması nedeniyle sınırlanmaktadır. Kararlı ve geri kazanımı kolay DES sistemlerine duyulan ihtiyaç bu alanda çalışılmasını gerekli kılmaktadır. Bu basamakta kullanılan katalizör ve DES arasındaki moleküler etkileşimler de mutlaka göz önünde bulundurulmalıdır (Tang ve diğ, 2017). Bununla birlikte DES kullanımında mekanizma aydınlatılmasında model bileşik kullanılan birçok çalışma

bulunmasına rağmen gerçek biyokütle kullanımı üzerine yapılan çalışmaların gelişmeye ihtiyacı vardır (Dai ve diğ, 2013).

1.3 Biyokütlenin Hidroliz ve Dönüşümünde Kullanılan Katalizörler

Biyokütlenin monosakkaritlerine parçalanması ve platform kimyasallarına dönüşümü asidik koşullarda gerçekleşen reaksiyonlar sonucu mümkündür. Gerekli olan asitliğin sağlanması adına genellikle katalizörlerden yararlanılmaktadır. Lignoselülozik biyokütlenin katma değeri yüksek kimyasallara dönüşümünde hem Brønsted hem de Lewis tipi asitlerin etkisinin olduğu bilinmektedir. Şekil 1.13’de lignoselülozik biyokütlenin katma değeri yüksek kimyasallara dönüşümünde meydana gelen reaksiyon basamakları ve bunlara katalizör türünün etkisi incelenmektedir.



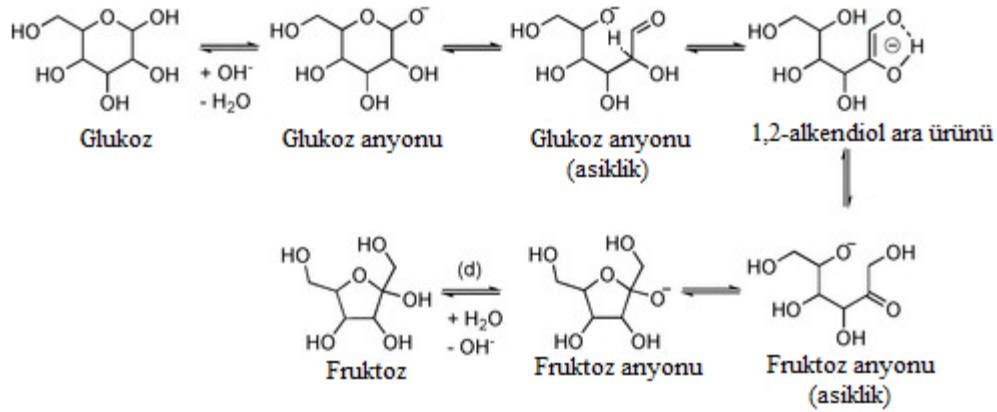
Şekil 1.13 : Katalizör türünün katalitik dönüşüm basamaklarına etkisi (Yu ve Tsang, 2017).

İzomerizasyon ve polimerizasyon reaksiyonlarında lewis asitleri etkinken, hidrasyon reaksiyonlarında Brønsted asitleri etkin olmaktadır. Brønsted asitlerinin hidroliz basamağında etkin olmaları asitlik kuvvetlerine bağlıdır. Brønsted asitleri olarak inorganik asitler ve organik asitler kullanılmaktadır (Yu ve Tsang, 2017). Mineral asitler olarak da bilinen inorganik asitlere örnek olarak H_2SO_4 , HCl , HNO_3 verilebilmektedir. Sülfolanmış katı asit katalizörler, ticari katalizör olan Dowex-50, Amberlist-38 gibi katalizörler de bu sınıfa girmektedir. Organik asitler ise mineral asitlere kıyasla daha düşük toksisite değerlerine sahip olduklarından önem kazanmaktadırlar. Bu tür asitlere örnek olarak laktik asit, formik asit, asetik asit verilebilir (de Souza ve diğ, 2012). Hidroliz reaksiyonları, polimerik yapıda bulunan glukoz monomerlerindeki C2 karbonunda bulunan hidroksil grubunun protonlanması ile başlamaktadır. Yapıdan bir su molekülünün ayrılması ile karbonyum iyonu oluşur ve enol geçiş formu meydana gelir (Antal ve diğ, 1990). Bu basamakta oluşan 5 karbonlu ara ürün dehidrasyon basamağını kolaylaştırır ve nihai ürün olan 5-HMF'ye

dönüşüm sağlanır (Enslow ve Bell, 2015). Tüm bu reaksiyonlar güçlü Brønsted asitleri varlığında gerçekleşebilmektedir.

İzomerizasyon reaksiyonlarında ise ilk basamakta glukoz halka açılmasına uğrar ve asiklik glukoz meydana gelir. 1,2-alken diol ara ürünün oluşumunun ardından asiklik fruktoz iyonu meydana gelir. Bunu halka kapanması ve protonlanma basamakları takip eder. Bu reaksiyonlar ise Lewis asitleri ile katalizlenmektedir. İlgili reaksiyon mekanizması Şekil 1.14’de verilmiştir.

Lewis asit katalizörlerine $AlCl_3$, $InCl_3$, Sn-zeolit, Ti^{4+} ve Zr^{4+} yüklü tungstite örnek olarak verilebilmektedir (Yu ve Tsang, 2017). Katı Lewis asit katalizör olarak sıklıkla metal yüklü zeolit kullanılmaktadır. Özellikle Sn içeren katalizörlerin izomerizasyonda yüksek aktiviteye sahip olduğu bilinmektedir (Lew ve diğ, 2012). Lewis asitlerinin aşırısının reaksiyon ortamında bulunması ise polimerizasyon reaksiyonlarına sebep olacağından katı atık oluşumu ve eldesi hedeflenen katma değeri yüksek kimyasalların derişiminde azalma söz konusu olacaktır (Akin ve Yuksel, 2016).



Şekil 1.14 : Glukozun fruktoza izomerizasyonu reaksiyon mekanizması (Delidovich ve Palkovits 2016).

Dönüşümde kullanılan katalizörler homojen katalizörler ve heterojen katalizörler olmak üzere iki grup altında incelenebilmektedir. Homojen katalizörlerden en sık kullanılan iki katalizör HCl ve H_2SO_4 'tür. Bunlardan hangisinin daha aktif olduğu ise reaksiyon koşullarına göre değişiklik göstermektedir. Örneğin kalsiyum iyonları içeren reaksiyon ortamında H_2SO_4 kullanımı ile $CaSO_4$ oluşumu söz konusu olacağından HCl 'in etkinliğinin daha iyi olması beklenmektedir. Bunun dışında fruktozun dehidrasyonunda H_2SO_4 'ün HCl 'e kıyasla daha iyi aktivite gösterdiği bilinmektedir (Fachri ve diğ, 2015). Mineral asitlerin yanı sıra, metal tuzları da homojen katalizörler olarak literatürde sıklıkla kullanılmaktadır.

Çevre dostu heterojen katalizörlerin gelişmesi ile homojen katalizörlere olan ilgi azalmıştır. Bu tip katalizörlerin en önemli avantajı yüzeyinin hem Brønsted asidi hem de Lewis asidi içerebilecek şekilde dizayn edilebilir olması ve katalizörün reaksiyon ortamından kolaylıkla ayrılabilmesi olmasıdır. Katalizör yüzeyinin kontrol edilebilir olması bifonksiyonel katalizörlerin (hem Lewis hem Brønsted asit grubu içeren katalizörler) gelişmesine de katkı sağlamıştır. Katı asit katalizör ile biyokütle arasındaki etkileşimin homojen katalizörlere kıyasla düşük olması bu tür katalizörlerin etkinliğinin nispeten düşük olmasına sebep olmakta, homojen katalizörler ve enzim kullanılan sistemlerde seçiciliğin yüksek olmasını açıklamaktadır (Rinaldi ve Schüth, 2009b). Katalizörde bulunan aktif yüzeyler ile biyokütle arasındaki kütle transferinde yapılacak iyileşmeler ile bu problemin minimuma indirilmesi sağlanabilmektedir. Hidrotermal koşullarda reaksiyon ortamına eklenen NaCl'nin hidrojen bağı oluşumuna katkısı olduğu ve ürün verimini arttırdığı Potvin ve ark. tarafından kanıtlanmıştır (Potvin ve diğ, 2011). Katalizörün ortamdaki kolaylıkla ayrılıp tekrar kullanılması bir avantaj iken yüzeyinin deaktive olması ise dezavantaj olarak görülmektedir. Bu amaçla pek çok rejenerasyon metodu geliştirilmiştir. Katalizör türüne göre etkin rejenerasyon yönteminin uygulanması bu basamakta önem kazanmaktadır. Bununla birlikte pek çok katı asit katalizör (örneğin asidik reçineler) için sıcaklık sınırlayıcı parametre olarak görülmektedir ve genellikle 200°C sıcaklığın üzerinde bozunmaya uğramaktadır.

Yüksek sıcaklık uygulanması özellikle polimerik katalizörler ve destek malzemelerinin kullanımında dezavantaj olarak görülmektedir. Karbon destek malzemeleri, yüksek sıcaklıkta ve kuvvetli asidik ortamda kararlı olması, yüzey alanının geliştirilebilir olması, düşük maliyet ile elde edilebilmesi gibi sebeplerle katı asit katalizörler için uygun bir seçenek olarak görülmektedir (Rinaldi ve Schüth, 2009b). Özellikle mezogözenekli karbon yapıların biyokütlenin katalitik dönüşümünde yüksek aktivite gösterdiği bilinmektedir (Li ve diğ, 2005).

Katalizörün etkinliğinin ve seçiciliğinin belirlenmesinde sahip olduğu aktif gruplar, gözenek boyutu ve yüzey alanı gibi özellikler önem kazanmaktadır (Delidovich ve Palkovits, 2016). Bununla birlikte kullanılan çözücü ile katalizör arasında sinerjik etkinin yakalanması ürün oluşumunu arttırmaktadır. Katı katalizörlerin kullanımında gözeneklilik büyük önem arz etmektedir. Genel olarak gözenekli malzemelerde katalitik gruplar gözenek içerisinde bulunmaktadır. Gözenek boyutunun

belirlenmesinde kullanılan reaktifin, oluşan ara ürünün ve nihai ürünün molekül yapısı dikkate alınmalıdır (Csicsery, 1984). Genel olarak katalitik sistemlerde mikrogözenekli yapıların oluşumu istenirken katı katalizör ve yapıda bulunan oligomerler arasındaki etkileşimin maksimum düzeyde olması istendiğinden, selüloz zincirlerinin bu gözenekler içerisine ulaşması beklendiğinden mezogözenekli yapıların daha aktif olduğu görülmüştür (Taguchi ve Schüth, 2005). Yüzeyin hidrofobisitesi ve hidrofilitesi de katalitik uygulamanın aktivitesi üzerine etki etmektedir. Selüloz ve hemiselüloz hidrofilik gruplar içerirken lignin yapısı hem hidrofilik hem hidrofobik gruplar içermektedir. Katı asit katalizörlerin yüzeyinde bulunan hidroksil, karboksil, karbonil gibi organik gruplar ve H^+ , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} gibi iyonik gruplar ise katalizörün polaritesinin değişmesine sebep olmaktadır. Biyokütlenin dehidrasyonu su ayrılması reaksiyonu ile gerçekleşeceğinden katalizörün polaritesi katalitik dönüşümü etkilemektedir. Bu nedenle hazırlanan katalizörün hidrofobisitesi ve polaritesi optimize edilmelidir (Rinaldi ve Schüth, 2009b).

1.4 Literatür Araştırması

Sun ve Cheng buğday samanının gliserol bazlı çözücü sistemi içerisinde optimum koşullarda gerçekleştirilen ön işleminde yapısından % 70 oranında hemiselüloz, % 65 oranında ligninin uzaklaştırılmasını sağlamıştır. Bunu takip eden enzimatik reaksiyon sonucunda buğday samanının % 90 oranında hidrolizi sağlanmıştır (Sun ve Cheng, 2002).

Mesa ve ark. % 30'luk etanol çözeltisinde $195^{\circ}C$ 60 dk reaksiyon sonucunda şeker kamışından % 29,1 oranında indirgen şeker elde etmişlerdir (Mesa ve diğ, 2011).

Mellmer ve ark. polar aprotik çözücülerin (THF, dioksan, GVL vb.) biyokütlenin katalitik dönüşümü üzerine etkisini incelemişlerdir. Ksilozun furfurala dehidrasyonunun polar aprotik çözücüler içerisinde suya kıyasla yüksek olduğunu belirtmişlerdir (Mellmer ve diğ, 2014a, 2014b).

Phan ve ark. 1,4-dioksan-su çözücü sisteminde glikozidik bağ hidrolizi üzerine Cl^- ve Br^- iyonlarının etkisini incelemişler ve bu tür iyonların hidroliz oranını arttırdığını, anyonların nükleofilik atak ile glikozidik bağın kırılmasını sağladığını görmüşlerdir (Phan ve diğ, 2012). Bu çalışmalar ışığında reaksiyon ortamına NaCl gibi tuzların eklenmesi ön plana çıkmıştır.

Yang ve ark. $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ katalizörlüğünde THF-su (1:3) çözücü ortamında NaCl ilavesi ile mikrodalga reaktörde glukozun % 99 oranında dönüşüme uğradığını belirlemiş, % 61 verimle 5-HMF elde etmişlerdir. LA verimi ise % 1 ile sınırlı kalmıştır (Yang ve diğ, 2012b).

Dumesic ve çalışma arkadaşları MIBK, butanol, alkil fenol, DMSO gibi çözücüler kullanarak bifazlı sistemlerde biyokütlenin dönüşüm oranını incelemiştir (Gürbüz ve diğ, 2012; Román-Leshkov ve diğ, 2006; Serrano-Ruiz ve Dumesic, 2011). 2006 yılında yaptıkları çalışmada DMSO ve MIBK'nin 2-bütanol ile hazırlanmış iki fazlı çözücü sisteminde su ile hazırlanmış çözücü ortamına kıyasla 5-HMF seçiciliğinde % 10'luk bir artış olduğunu belirtmişlerdir (Román-Leshkov ve diğ, 2006).

Peng ve ark. hazırladıkları Nb-SBA-15 katalizörü varlığında THF-su ortamında karbonhidratın farklı reaksiyon süreleri ve sıcaklıklarında 5-HMF'ye dönüşümünü incelemiştir. 150, 165 ve 180°C reaksiyon sıcaklıkları arasında en yüksek verime 180°C'de ulaşmışlardır. Reaksiyon süresinin ise sıcaklık artışı ile ilişkili olduğunu belirtmişlerdir. Bu şartlarda 150°C için optimum reaksiyon süresi 5 saat iken sıcaklığın 180°C'ye çıkarılması ile 2 saatlik reaksiyonun yeterli olduğu görülmüştür (Peng ve diğ, 2017).

Moulthrop ve ark. ^{13}C ve $^{35/37}\text{Cl}$ NMR ölçümlerinden yararlanarak selülozun [BMIM]Cl içerisinde çözünme reaksiyonunu incelemişler ve Cl^- anyonunun selüloz yapısında bulunan hidroksil grupları ile stokiyometrik olarak etkileşim içerisinde olduğunu saptamışlardır (Moulthrop ve diğ, 2005).

Youngs ve ark. ise moleküler dinamik modelleme metodundan yararlanarak selüloz yapısındaki -OH grupları ile IL anyonu arasında H bağı oluştuğunu doğrulamış, lignin ve selüloz yapılarının IL içerisinde çözünebildiğini belirlemiştir (Youngs ve diğ, 2006).

Zhao ve ark. selüloz çözünürlüğü üzerine IL katyonunun etkisini moleküler dinamik çalışmaları gerçekleştirerek incelemiştir. Heterosiklik aromatik halka yapısının çözünme prosesi üzerine ve IL anyonu ile selüloz arasındaki bağlanmaya etki ettiğini belirlemiştir. Yapılan çalışmada selülozun [3MBpy]Cl içerisinde [BMIM]Cl'e kıyasla daha yüksek oranda çözünebildiğini görmüşlerdir (Zhao ve diğ, 2012).

Biyokütlenin çözündürülmesinde IL'nin viskozitesi kütle transferine etki etmesi nedeni ile önem kazanmaktadır. Kosan ve ark. IL viskozitesi üzerine hem anyon hem

katyon türünün etkisi olduğunu göstermiştir. 85°C sıcaklıkta yapılan ölçümler sonucunda [BMIM]Cl'ün viskozite değeri 475400 P olarak ölçülürken [BMIM]Ac için bu değer 96900 P olarak ölçülmüştür. Aynı sıcaklıkta [EMIM]Cl için bu değer 249000 P olduğunu belirlemişlerdir. Buradan anyon türünün IL viskozitesi üzerine etkisinin katyon türünün etkisine kıyasla yüksek olduğu sonucuna varmışlardır (Kosan ve diğ, 2008).

İyonik türlerin yanı sıra, viskozite üzerine sıcaklığın da etkisi olduğu bilinmektedir. Fendt ve ark. reaksiyon sıcaklığının 80°C'den 120°C'ye çıkarılması ile IL viskozitesinin 4-5 kat azaldığını gözlemlemişlerdir (Fendt ve diğ, 2011).

Wang ve ark. odun çipslerinin çözünürlüğünün sıcaklığın 70°C'den 120°C'ye çıkarılması ile arttığı göstermiş ve biyokütlenin IL ortamında çözünürlüğünün sıcaklık artışı ile arttığı belirlemişlerdir (Wang ve diğ, 2011).

Lu ve ark. sıcaklığın yanı sıra, reaksiyon süresinin uzatılmasının da çözünürlüğü ve elde edilen çözeltide katma değeri yüksek kimyasalların derişiminin arttığını saptamışlardır (Lu ve diğ, 2016).

IL ortamında fruktozun dehidrasyonu ilk olarak 1983 yılında Fayet ve Gelas tarafından gerçekleştirilmiştir. Çalışmada IL olarak piridinyum klorür kullanılmıştır (Fayet ve Gelas, 1983). Ancak bu çözücü sisteminin kullanıldığı çalışmalar Matras ve Morea'nun yaptığı çalışmanın ardından popüler hale gelmiştir. Çalışmada yardımcı solvent olarak DMSO, katalizör olarak Amberlist-15 kullanılarak [BMIM]BF₄ varlığında fruktozun dehidrasyonu gerçekleştirilmiş ve 80°C'de 32 saat sonunda % 87 oranında 5-HMF dönüşümü sağlanmıştır (Lansalot-Matras ve Moreau, 2003).

Zhao ve ark. IL ortamında fruktozun yanı sıra, glukozun da 5-HMF'ye dönüşümünün yüksek verimle (% 70) gerçekleştiğini göstermiştir (Zhao ve diğ, 2007).

Hu ve ark. yaptıkları çalışmada selülozdan elde ettikleri karbon katalizör varlığında çözücü ortamı olarak [BMIM]Cl'ün kullanıldığı sistemde 160°C 15 dk reaksiyon sonucunda glukozun rehidrasyonu sonucunda % 46,40 oranında 5-HMF elde etmişlerdir (Hu ve diğ, 2013). 2016 yılında yaptıkları çalışmada ise pirinç samanından elde ettikleri selülozun 50 mg'ının 30 mg selülaz-mimetik katalizör varlığında 1g [BMIM]Cl ve 0,01g su karışımından oluşan çözücü ortamında 130°C 4 saat reaksiyonu sonucu elde edilen çözeltinin % 73,20 oranında toplam indirgen şeker içeriğine sahip olduğunu belirtmişlerdir. Katalizörün beşinci kez kullanılması ile ilk

kullanımı arasında elde edilen indirgen şeker miktarında yalnızca % 6 oranında azalma olduğunu gözlemiş ve katı katalizörlerin tekrar kullanılabilirliğe sahip olduğu belirtmişlerdir (Hu ve diğ, 2016).

Çözücü ortamı olarak kullanılmasının yanı sıra, IL katalizör olarak da kullanılmaktadır. Ren ve ark. yaptıkları çalışmada mikrodalga reaktör kullanarak selülozdan LA eldesi hedeflemişlerdir. Deneyler 160°C sıcaklıkta 30 dk boyunca gerçekleştirilmiştir. Çözücü olarak su, katalizör olarak ise farklı iyonik sıvılar ($[C_3SO_3HMIM]H_2PO_4$, $[C_3SO_3HMIM]CH_3SO_3$, $[C_3SO_3HMIM]HSO_4$, $[C_4SO_3HMIM]HSO_4$, $[C_3SO_3HPy]HSO_4$) kullanılmıştır. En yüksek LA verimine $[C_3SO_3HMIM]HSO_4$ katalizörünün kullanılması ile ulaşmışlardır. Bununla birlikte reaksiyon ortamında su kullanımı ile LA miktarında artış gözlerken, su miktarı belirli bir oranı geçtikten sonra verimin azaldığını gözlemlemişlerdir (Ren ve diğ, 2013).

Alipour ve Omidvarborna reaksiyon ortamında IL miktarının artması ile katalitik gruplar arttığından LA miktarında artış gözlemlemiştir (Alipour ve Omidvarborna, 2017).

Abbot ve ark. üre ve organik asitleri kuaterner amonyum tuzları ile 80-100°C sıcaklıkta karıştırarak farklı tür derin ötektik çözücülerini sentezlemeyi başarmışlardır (Abbott ve diğ, 2003a).

Zhang ve ark. $ChCl$ -üre ve $ChCl-ZnCl_2$ ile hazırlanmış DES ortamında Avicel PH-105'in çözünürlüğünü incelemişlerdir. 110°C sıcaklıkta 12 saat reaksiyon süresinde yalnızca % 0,2 (w) oranında çözünürlük sağlanabildiğini saptamışlardır (Zhang ve diğ, 2012).

Ren ve ark. pamuk linterinin doymuş kalsiyum klorür içerisindeki çözeltisini ultrasonikasyona tabii tutup çözünürlüğünü incelemişlerdir. $ChCl$ -üre varlığında % 1,43 çözünürlük sağlandığı görülürken $ChCl$ -imidazol varlığında bu değer % 2,48'e ulaşmıştır (Ren ve diğ, 2016).

Kumar ve ark. ise laktik asit:betain (5:1) varlığında ligninin % 38 oranında çözünürlüğünün sağlandığını göstermişlerdir (Kumar ve diğ, 2016).

Alvarez-Vasco ve ark. 145°C'de 6 saat DES ($ChCl$ -laktik asit) çözücü ortamında anti solvent olarak etanol-su kullanılarak gerçekleştirilen deneme sonucunda ligninin % 78 oranında ekstraksiyonunu sağlamışlardır (Alvarez-Vasco ve diğ, 2016).

DES'in doğrudan kullanımının yanı sıra, ön işlem olarak kullanılması da sıklıkla çalışılmıştır. Kumar ve ark. pirinç samanından CHCl_3 -gliserol ortamında ön işlemin ardından enzimatik hidroliz sonucu % 87,1 oranında şeker elde etmişlerdir (Kumar ve diğ., 2016).

Xu ve ark. ise mısır samanından DES (CHCl_3 -formik asit) ortamında enzimatik hidroliz sonucunda % 99 verimle glukoz elde etmişlerdir (Xu ve diğ., 2016).

Literatürde biyokütlenin DES ortamında çözünürlüğünün incelenmesinin yanı sıra, dönüşüm reaksiyonları üzerine etkisinin incelendiği çalışmalar da bulunmaktadır. Ilgen ve ark. kolin klorür: üre (1:2) çözücü ortamında fruktozun 5-HMF'ye dehidrasyonunu incelemişlerdir. Katalizör kullanılmadığı durumlarda dönüşümün düşük verim (<% 30) ile gerçekleştiğini saptamış, CrCl_2 , CrCl_3 , FeCl_3 , AlCl_3 ve Amberlist-15 gibi katalizörlerin kullanımı ile dönüşüm oranının arttığı gözlemlenmişlerdir. Katalizör etkisinin yanı sıra, dönüşümün düşük olmasının sebeplerinden birinin de üre ve fruktoz arasında meydana gelen yan reaksiyonlar olduğu belirlenmişlerdir. DES hazırlanmasında üre yerine tetrametil ürenin kullanıldığı çözücü ortamında CrCl_3 katalizörü varlığına gerçekleştirilen dönüşüm sonucunda % 89 verimle 5-HMF elde edebilmiştir (Ilgen ve diğ., 2009).

Hu ve ark. kolin klorür bazlı DES çözücü sisteminde metal katalizör kullanılmadan da fruktozun 5-HMF'ye yüksek verim ile (>% 76) dönüşebileceğini göstermiştir. Bu dönüşümün sağlanması adına kolin klorürün Brønsted asidi olan sitrik asit ile ötektik karışımı hazırlanmış ve katalitik etkiyi kullanılan sitrik asit sağlamıştır (Hu ve diğ., 2008).

1.5 Hipotez

Biyokütle materyalinin kesikli tip reaktörde yüksek verimli hidrolizi ve elde edilen katma değeri yüksek kimyasalların miktarı biyokütle türü, çözücü ortamı, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve katalizör türüne bağlı olarak değişiklik göstermektedir.

2. MATERYAL VE METOD

2.1 Materyal

Tez çalışmasında lignoselülozik materyal olarak buğday samanı, mısır samanı ve tatlı sorgum, selülozik materyal olarak linter ve atık hav, model bileşik olarak ise mikrokristalin selüloz kullanılmıştır. Buğday samanı ve mısır samanı Adana Çukurova Bölgesi lokal satış noktalarından, linter ERMO Pamuk, atık hav Öz Üç-El Tekstil firmasından, sorgum ise Çukurova Üniversitesi Kimya Bölümü'nden (May Tohumculuk'tan alınan tohumlar Çukurova Üniversitesi arazisinde yetiştirilmiştir.) temin edilmiştir. Biyokütleler kullanılmadan önce parçalayıcıda öğütülerek boyutları küçültülmüş ve boyutları çeşitli gözenek çapına sahip elekler ile tayin edilmiştir.

2.1.1 Kullanılan kimyasallar

- Asetik asit (CH_3COOH , % 100, Merck): Biyokütlenin selüloz ve hemiselüloz içeriğinin belirlenmesinde çözelti ortamının pH'sını düzenlemek amacıyla kullanılmıştır.
- Sülfirik asit (H_2SO_4 , % 95-98, Merck): Biyokütlenin lignin içeriğinin belirlenmesinde ve sentezlenen katalizörlere asidik karakter kazandırmak amacıyla sülfat gruplarının bağlanmasında kullanılmıştır.
- Fosforik asit (H_3PO_4 , % 85, Merck): HPLC analizlerinde kullanılmıştır.
- Asetonitril ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$, LiChrosolv, Gradient grade, Merck): HPLC analizlerinde kullanılmıştır.
- Amonyum hidroksit (NH_4OH , % 28-30, Across Organics): Biyokütlenin selüloz içeriğinin belirlenmesi işleminde yıkama basamağında kullanılmıştır.
- Monoetanol amin ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, \geq % 98.0 Sigma Aldrich): Biyokütlenin selüloz içeriğinin belirlenmesinde lignoselülozik materyalin parçalanmasında kullanılmıştır.

- Potasyum hidroksit (KOH, % 85, Panreac): Biyokütlenin hemiselüloz içeriğinin belirlenmesi işleminde lignoselülozik materyallerin parçalanmasını sağlamak amacıyla kullanılmıştır.
- Sodyum hipoklorit (NaOCl, % 6-14 aktif klor, Merck): Biyokütleden izole edilen selülozun renginin ağartılmasında kullanılmıştır.
- Etanol (C₂H₅OH, Absolute, Merck): Biyokütlenin hemiselüloz içeriğinin belirlenmesinde çöktürme reaktifi olarak kullanılmıştır.
- Baryum Klorür (BaCl₂, Kimetsan): Sentezlenen katalizörün yıkama prosesinde kontrol çözeltisi olarak kullanılmıştır.
- 3,5-Dinitrosalisilik asit (C₇H₄N₂O₇, % 98, Sigma Aldrich): Toplam indirgen şeker içeriğinin belirlenmesinde ihtiyaç duyulan DNS reaktifinin hazırlanmasında kullanılmıştır.
- Sodyum sülfid (Na₂SO₃, Susuz, Panreac): Toplam indirgen şeker içeriğinin belirlenmesinde ihtiyaç duyulan DNS reaktifinin hazırlanmasında çözeltideki çözülmüş oksijeni uzaklaştırmak amacıyla kullanılmıştır.
- Potasyum sodyum tartarat tetrahidrat (C₄H₄KNaO₆.4H₂O, % 99, Horasan Kimya): Toplam indirgen şeker içeriğinin belirlenmesinde ihtiyaç duyulan DNS reaktifinin hazırlanmasında kullanılmıştır.
- Sodyum hidroksit (NaOH, Panreac): Toplam indirgen şeker içeriğinin belirlenmesinde ihtiyaç duyulan DNS reaktifinin hazırlanmasında kullanılmıştır.
- Silikon yağı (Sigma-Aldrich): Laboratuvar ortamında sentezlenen katı asit katalizöre asidik özellik kazandırılması işleminde ısıtma basamağında yağ banyosu olarak kullanılmıştır.
- Aseton (C₃H₆O, UV-IR-HPLC-GPC, Panreac): Biyokütlenin hidrolizinde polar aprotik organik çözücü olarak kullanılmıştır.
- Tetrahidrofuran (C₄H₈O, ≥% 99,9, inhibitör olarak 250 ppm BHT içermektedir, Sigma-Aldrich): Biyokütlenin hidrolizinde polar aprotik organik çözücü olarak kullanılmıştır.
- n-Hekzan (C₆H₁₄, % 100, VWR Chemicals): Biyokütlenin hidrolizinde apolar organik çözücü olarak kullanılmıştır.
- Metanol (CH₃OH, ≥% 99,9, HPLC, Sigma-Aldrich): Biyokütlenin hidrolizinde polar protik organik çözücü olarak ve HPLC analizlerinde kullanılmıştır.

- 1-Bütül-3-metil imidazolyum hidrojen klorür ($C_8H_{15}ClN_2$, $\geq\%$ 99,5, Aldrich Chemistry): Biyokütle hidrolizinde iyonik sıvı türü olarak kullanılmıştır.
- 1-Bütül-3-metil imidazolyum sülfat ($C_8H_{16}N_2O_4S$, $\geq\%$ 98, Acros Organics): Biyokütle hidrolizinde iyonik sıvı türü olarak kullanılmıştır.
- Kolin klorür ($C_5H_{14}ClNO$, $>\%$ 98, Shanghai Macklin Biochemical): Biyokütlenin hidrolizinde çözücü sistemi olarak kullanılan derin ötektik çözücülerin sentezlenmesinde kullanılmıştır.
- Etilen glikol ($C_2H_6O_2$, $\geq\%$ 99, Sigma-Aldrich): Biyokütlenin hidrolizinde çözücü sistemi olarak kullanılan derin ötektik çözücülerin sentezlenmesinde kullanılmıştır.
- D-Glukoz ($C_6H_{12}O_6$, Susuz, Sigma Aldrich): Toplam indirgen şeker içeriğinin belirlenmesinde kullanılan DNS metodu ve HPLC’de yapılan şeker analizlerinde standart madde olarak kullanılmıştır.
- D-Fruktoz ($C_6H_{12}O_6$, VWR Chemicals): HPLC’de yapılan şeker analizlerinde standart madde olarak kullanılmıştır.
- D-Galaktoz ($C_6H_{12}O_6$, Acros Organics): HPLC’de yapılan şeker analizlerinde standart madde olarak kullanılmıştır.
- D-Ksiloz ($C_5H_{10}O_5$, Sigma-Aldrich): HPLC’de yapılan şeker analizlerinde standart madde olarak kullanılmıştır.
- Sukroz ($C_{12}H_{22}O_{11}$, Merck): HPLC’de yapılan şeker analizlerinde standart madde olarak kullanılmıştır.
- 5-Hidroksimetilfurfural ($C_6H_6O_3$, Sigma-Aldrich): HPLC’de yapılan analizlerinde standart madde olarak kullanılmıştır.
- Levulinik asit ($C_5H_8O_3$, Sigma-Aldrich): HPLC’de yapılan analizlerinde standart madde olarak kullanılmıştır.
- Furfural ($C_5H_4O_2$, Sigma-Aldrich): HPLC’de yapılan analizlerinde standart madde olarak kullanılmıştır.
- Süksinik Asit ($C_4H_6O_4$, Sigma-Aldrich): HPLC’de yapılan analizlerinde standart madde olarak kullanılmıştır.
- Mikrokristalin selüloz (Avicel, Sigma-Aldrich): Denemelerde biyokütleler ile kıyaslama yapabilmek amacıyla model bileşik olarak kullanılmıştır.
- Amberlist-15 hidrojen formu (Kuru, Sigma-Aldrich): Denemelerde ticari katalizör olarak kullanılmıştır.

2.1.2 Kullanılan araç ve gereçler

- Parr 4593 Model Micro Bench top reaktör (100 mL)
- 316L Paslanmaz çelik reaktör (Özel üretim 50 mL)
- Toption / HTR50 hidrotermal reaktör (50 mL), kelepçe ısıtıcı, EMKO ESM-4450 proses kontrol cihazı
- Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografi (HPLC) cihazı (Agilent)
- Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi (FTIR) cihazı (Perkin-Elmer)
- HPLC Kolonları (ACE C18 ve InertSustain-NH₂)
- CHNS Elementel analiz cihazı (LECO 628)
- Taramalı Elektron Mikroskobu (Philips XL 30 SFEG)
- Mikro Raman Haritalama Sistemi (Compact Confocal STEX-100)
- X-Işını Difraktometresi (Bruker D8)
- UV-VIS Spektrofotometre cihazı (Agilent Carry60)
- Densitometre (Anton Paar-DMA1400M)
- Reometre (Anton Paar)
- Çözünürlük Çarpımı Deney Seti (Phywe)
- Tüp Fırın (Nevola/Lava)
- Döner buharlaştırıcı (Rotary evaporatörü)
- Manyetik karıştırıcı ısıtıcı
- Blender (Parçalayıcı)
- Vorteks karıştırıcı
- Ultrasonik banyo
- Vakum pompası
- Hassas terazi
- Mikro pipet
- Desikatör
- pH metre
- Etüv
- 0,20 ve 0,45 µm gözenek boyutlu PTFE şırınga filtre
- Çeşitli cam malzemeler (Huni, beher, erlen, pipet, pastör pipeti, balon joje, gooch hunisi, petri kabı, saat camı, alümina kroze, rodajlı balon, çift boyunlu balon, mezür, geri soğutucu, termometre, vb.)

2.2 Metod

2.2.1 Biyokütlenin nem, kül içeriğinin belirlenmesi ve elementel analizi

Biyokütlenin nem içeriğinin belirlenmesinde 1,000 g olarak tartımı alınan biyokütle etüvde 105°C'de kurutulmuştur. Bir saat aralıklar ile desikatörde soğutulan örneğin tartımı alınmış ve bu işlem örnek sabit tartıma gelene dek tekrar edilmiştir. ±0,001 g hassasiyet ile tartımı alınan biyoküteller üzerinden gerekli hesaplamalar yapılarak nem içeriği belirlenmiştir. Her bir biyokütle için işlem üç tekrarlı olarak yapılmıştır.

$$\text{Biyokütlenin İçerdiği Nem Miktarı (\%)} = ((m1 - m2) / m1) \times 100 \quad (2.1)$$

Yukarıdaki formülde verilen m1 biyokütlenin başlangıç kütleini (g), m2 ise nemi uzaklaşmış madde miktarını (g) temsil etmektedir.

Biyokütellerin kül içeriğinin belirlenmesinde alümina krozeler 600°C'de sabit tartıma getirildikten sonra belirli miktarda biyokütle kroze içerisine yerleştirilmiş ve 24 saat boyunca 600°C'de yakılmıştır. Kül fırınından çıkarılan krozeler desikatörde soğutulmuş ve sabit tartıma gelmesi sağlanmıştır. Her numune için işlem üç tekrarlı olarak yapılmıştır.

$$\text{Biyokütlenin İçerdiği Kül Miktarı (\%)} = (m1 / m2) \times 100 \quad (2.2)$$

Yukarıdaki formülde verilen m1 biyokütlenin kül içeriğini (g) , m2 ise biyokütlenin başlangıç kütleini (g) temsil etmektedir.

Biyokütlenin elementel analizi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda hizmet alımı ile yaptırılmıştır. Analizlerde LECO 628 CHNS elementel analiz cihazı kullanılarak biyokütle yapısındaki karbon, azot, kükürt ve hidrojen miktarları yüzde olarak belirlenmiştir. Oksijen yüzdesi ilgili denklem kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Oksijen yüzdesi} = 100 - (\% S + \% C + \% N + \% H + \% \text{Kuru bazda kül}) \quad (2.3)$$

2.2.2 Biyokütlenin lignin, selüloz ve hemiselüloz içeriklerinin belirlenmesi

2.2.2.1 Biyokütlenin lignin içeriğinin belirlenmesi

Biyokütlenin lignin içeriği düzenleme yapılarak kullanılan ASTM E1721-01 metodu ile belirlenmiştir (ASTM Standard E1721-01(2015)). Deney tüpüne alınan 0,30 g numune üzerine 5,0 mL % 72 (w/w)'lik H₂SO₄ eklenmiştir. Asitlendirilmiş örnek

ultrasonik banyoda ~ 35°C’de 2 saat boyunca bekletilmiştir. Numune 250 mL’lik bir balona alınarak destile su ile asit oranı % 4 (w/w) olacak şekilde seyreltilmiş ve 3 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Vakum altında süzülen örnek destile su ile pH nötr olana dek yıkanmıştır. Nötralize edilen örnek etüvde 105°C’de gece boyunca kurutulmuştur. Numune sabit tartıma getirilerek tartılmış, gerekli hesaplamalar yapılmıştır.

$$\text{Asitte Çözünmeyen Lignin Miktarı (\%)} = (m1 / m2) * 100 \quad (2.4)$$

Yukarıdaki formülde verilen m1 işlem sonundaki madde miktarını (g), m2 ise biyokütlenin başlangıç kütleini (g) temsil etmektedir.

2.2.2.2 Biyokütlenin selüloz içeriğinin belirlenmesi

Biyokütlenin selüloz içeriğinin belirlenmesinde Foyle ve ark.’nın kullandığı yöntem referans olarak alınmıştır (Foyle ve diğ., 2007). 1,50 g biyokütle üzerine 50,0 mL monoetanol amin eklenip geri soğutucu altında 170°C’de 3 saat boyunca kaynatılmıştır. 3 saat sonunda soğutulan çözeltiye 100,0 mL destile su ilave edildikten sonra vakum altında süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Katı madde, sıcaklığı 60°C olan destile su ile yıkanmış ve ardından içerisinde 75,0 mL su olan behere alınmıştır. Karışım üzerine 10,0 mL % 10 (v/v)’luk H₂SO₄ ve 10,0 mL 24 g/L NaOCl ilave edilmiştir. Elde edilen çözelti oda sıcaklığında 5 dakika boyunca bekletilerek süzölmüş, katı kısım 15,0 mL su ve 15,0 mL % 3 (w/v)’lük Na₂SO₃ ile yıkanmıştır. Çökelti, içerisinde 50,0 mL su bulunan balona aktarılmış ve üzerine % 6 (w/v)’lük Na₂SO₃ eklenmiştir. Balon 85°C su banyosunda 20 dakika boyunca inkübe edilmiştir. Çözelti soğutulduktan sonra elde edilen katı sırası ile; 150,0 mL kaynar destile su, 25,0 mL % 10,0 (w/v)’lük CH₃COOH, 50,0 mL destile su, 150,0 mL kaynar destile su, içerisinde 2 damla NH₄OH bulunan 75,0 mL destile su ve son olarak 200,0 mL kaynar su ile yıkanmış, etüvde kurutulmuştur, tartımı alınıp gerekli hesaplamalar yapılmıştır.

$$\text{Biyokütlenin İçerdiği Selüloz Miktarı (\%)} = (m1 / m2) \times 100 \quad (2.5)$$

Yukarıdaki formülde verilen m1 işlem sonundaki madde miktarını (g), m2 ise biyokütlenin başlangıç kütleini (g) temsil etmektedir.

2.2.2.3 Biyokütlenin hemiselüloz içeriğinin belirlenmesi

Biyokütlenin hemiselüloz içeriğinin belirlenmesinde Sun ve ark.’nın kullandığı yöntem referans alınmıştır (Sun ve Tomkinson, 2002). 3,00 g biyokütle üzerine 100,0

mL 0,50 M KOH çözeltisi ilave edilmiş ve 35°C sıcaklıkta 2,5 saat bekletildikten sonra vakum yardımı ile süzme işlemi gerçekleştirilmiş, katı kısım destile su ile yıkanmıştır. Elde edilen süzüntüye pH 5,5'te sabitlenene dek damla damla 6 M CH₃COOH eklenmiştir. Çözeltinin hacmi yaklaşık 100,0 mL kalana dek evaporatörde uçurulmuştur. Çözelti üzerine 300,0 mL etanol ilave edilmiş ve hemiselülozun çökmesi için oda sıcaklığında 24 saat boyunca bekletilmiştir. Oluşan çökelek mavi bantlı süzgeç kağıdı ile süzülmüş ve 50,0 mL % 75 (v/v)'lik etanol ile yıkanmıştır. Süzüntü yaklaşık 100,0 mL kalana dek evaporatörde uçurulmuş ve 400,0 mL etanol ilave edilip 12 saat boyunca oda sıcaklığında bekletilerek hemiselülozun tamamen çökmesi sağlanmıştır. Oluşan çökelek daha önce elde edilen hemiselülozun bulunduğu süzgeç kağıdı üzerinden süzülmüş ve katı kısım 40°C'de sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur, tartımı alınıp ilgili hesaplamalar yapılmıştır.

$$\text{Biyokütlenin İçerdiği Hemiselüloz Miktarı (\%)} = (m1 / m2) * 100 \quad (2.6)$$

Yukarıdaki formülde verilen m1 işlem sonundaki madde miktarını (g), m2 ise biyokütlenin başlangıç kütlesini (g) temsil etmektedir.

2.2.3 Biyokütlenin hidroliz ve dönüşümünde kullanılan çözücülerin fiziksel özelliklerinin belirlenmesi

Biyokütlenin hidroliz ve dönüşümünün gerçekleştirildiği çözeltilerin iletkenlikleri Phywe marka çözünürlük çarpımı deney seti ile ölçülmüştür.

Çözeltilerin pH değerleri Hanna marka pH metre cihazı ile ölçülmüştür. Cihaza bağlı bulunan prob 25°C sıcaklıktaki çözelti içerisine daldırılıp ölçüm alınması sağlanmıştır.

Çözeltilerin yoğunlukları Anton Paar-DMA1400M Densitometre cihazı ile ölçülmüştür. Şırınga içerisine alınan 3,00 mL çözelti basınç yardımı ile cihaz içerisinde yer alan tüp içerisine beslenmiştir. Tartımı alınan çözeltinin yoğunluğu g/ml olarak belirlenmiştir.

Çözeltilerin viskozite değerleri ise Anton Paar marka Reometre cihazı ile belirlenmiştir. Yaklaşık 12 mL örnek reometre kabına yerleştirilmiştir, 25°C ölçüm sıcaklığında 500-1000 s⁻¹ kayma hızında 200 ölçüm alınmıştır. Kayma hızına karşılık hesaplanan kayma gerilimi grafiğinin eğiminden çözeltilerin viskozite değerleri mPa/s olarak belirlenmiştir.

2.2.4 Biyokütlenin hidroliz ve dönüşümünde kullanılan katalizörün hazırlanması

Biyokütlenin hidroliz ve dönüşümünde ticari Amberlist-15 katalizörü kullanılarak belirlenen en iyi koşullarda laboratuvar ortamında hazırlanan katalizörün aktivitesinin ürün oluşumuna etkisi incelenmiştir. Bu basamakta çalışma grubumuz tarafından hazırlanmış ve sulu ortamda etkinliği incelenmiş olan farklı katalizörler arasında en yüksek aktiviteyi gösteren BT300S katalizörünün kullanılması tercih edilmiştir (Özsel ve diğ., 2019). Bu amaçla öğütülmüş buğday samanı alümina kroze içerisine yerleştirilmiş, N₂ atmosferinde 5°C/dk hız ile 300°C'ye çıkılmış ve bu sıcaklıkta 3 saat boyunca yakılmıştır.

Yarı karbonize örnekten 1,000 g alınarak üzerine 20 mL derişik H₂SO₄ eklenmiş ve geri soğutucu altında 150°C sıcaklıktaki yağ banyosunda 16 saat bekletilerek -HSO₄ gruplarının yapı üzerine tutunması sağlanmıştır. 16 saat sonunda çözelti soğutulmuş ve destile su ile 1 L'ye seyreltilip vakum altında mavi bantlı süzgeç kağıdı ile süzölmüştür.

Katı süzöntüde sülfat iyonu kalmayana dek destile su ile yıkanmıştır. Doygun BaCl₂ çözeltisi süzöntüye damlatılarak katının tamamen yıkandığı teyit edilmiştir. Elde edilen katalizör 105°C'de gece boyunca kurutulmuştur.

2.2.5 Laboratuvar ortamında hazırlanan BT300S katalizörünün karakterizasyonu

Laboratuvar ortamında hazırlanan BT300S katalizörünün yüzeyinde bulunan fonksiyonel grupların belirlenmesi için Perkin-Elmer marka Spectrum-Two cihazı ile FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Analiz 450-4000 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında 4 tarama alınıp ATR tekniğı kullanılarak yapılmıştır. Bu amaçla toz numune kristal üzerine yerleştirilmiş ve baskı ucu ile spektrum düzeline dek basınç uygulanmıştır. 4 taramanın ortalaması alınarak dalga sayısına karşılık geçirgenlik grafiğı çizilmiştir.

Katalizörün elementel analizi Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda hizmet alımı ile gerçekleştirilmiştir. Analiz işleminde LECO 628 CHNS elementel analiz cihazı kullanılmıştır.

Katalizörün yüzey morfolojisini belirlemek amacıyla Gebze Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Laboratuvarı'nda bulunan Philips marka XL 30 SFEG model cihaz ile SEM görüntüleri kaydedilmiştir.

BET yüzey alanları, Micrometrics - Tristar II yüzey alanı ve gözenek boyutu analiz sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Yüzey alanı ölçülecek numune, cam ölçüm kabına konulduktan sonra, vakumda ve belirlenen sıcaklık ve sürede gaz giderme işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemden sonra numune, yüzey alanı ölçme bölümüne yerleştirilmiş ve adsorplanan gaz olarak azot kullanılarak, çok noktalı BET yöntemi ile numunenin yüzey alanı ölçülmüştür.

Yarı karbonize buğday samanı ve BT300S katalizörünün raman spektroskopisi analizi Marmara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Compact Confocal marka STEX-100 Raman haritalama cihazı ile CDD dedektör kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

X-Işını Difraktometresi analizi Gebze Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Laboatuvarı'nda Bruker D8 XRD cihazı ile 3°/dk tarama hızında 2θ=5-90° tarama aralığında gerçekleştirilmiştir.

2.2.6 Biyokütlenin farklı çözücü ortamlarında hidroliz ve dönüşümünün incelenmesi

Biyokütlenin hidroliz ve dönüşümünün incelenmesinde organik çözücü-su, iyonik sıvı-su ve derin ötektik çözücü-su olmak üzere üç farklı ortam kullanılmıştır. Her bir çözücü ortamı için yapılan optimizasyon denemeleri ile uygun şartlar belirlenmiş ve belirlenen bu şartlar altında denemeler tüm biyokütlerle ile gerçekleştirilmiştir.

2.2.6.1 Biyokütlenin organik çözücü-su ortamında hidroliz ve dönüşümü

Biyokütlenin organik çözücü-su ortamında hidroliz ve dönüşümünde en uygun koşulları belirlemek için optimizasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu işlemde biyokütle olarak mısır samanı, organik çözücü olarak metanol, katalizör olarak ise ticari katalizör olan Amberlist-15 kullanılmıştır.

Reaksiyon sıcaklığı optimizasyonunda 0,60 g mısır samanı, 20,0 mL çözücü (3:1 (v/v) metanol:su) Micro Bench Parr 4593 reaktör içerisine konulup, 150 rpm'de karıştırılarak 30 dakika boyunca 140, 160, 180 ve 200°C sıcaklıkta ısıtılmıştır. 30 dakika sonunda buz banyosu yardımıyla ani soğutma yapıp reaksiyonun sonlanması sağlanmıştır. Soğuyan hidrolizat çözeltisi filtre kağıdından süzülmüş, elde edilen katı maddeden hidroliz verimi hesaplanmış, süzütüden alınan örneklerde UV ve HPLC

analizleri gerçekleştirilmiştir. Denemeler aynı koşullarda reaksiyon ortamına 0,25 g Amberlist-15 katalizörü ilave edilerek tekrar edilmiştir.

Reaksiyon süresi optimizasyonunda 0,60 mısır samanı ve 20,0 mL çözücü (3:1 (v/v) metanol:su) reaktör içerisine konulmuş, optimum sıcaklıkta 150 rpm karıştırma hızı ile 15, 30, 60 ve 90 dakika boyunca ısıtılmıştır. Aynı sürelerde 0,25 g Amberlist-15 katalizörü ilave edilerek denemeler tekrar edilmiştir.

Optimize edilmiş reaksiyon sıcaklığı ve süresinde 0,125, 0,250 ve 0,375 g Amberlist-15 eklenerek gerçekleştirilen denemeler ile katalizör miktarının ürün verimine etkisi incelenmiştir.

Belirlenen reaksiyon süresi ve sıcaklığında yapılan çözücü oranı optimizasyonunda çözücü hacmi 20,0 mL olarak sabit kalacak şekilde metanol:su oranı 3:1, 5:1 ve 7:1 (v/v) olacak şekilde değiştirilmiştir. Aynı koşullarda denemeler Amberlist-15 katalizörü kullanılarak tekrar edilmiştir.

Tüm koşulların optimize edilmesinin ardından belirlenen şartlarda tüm biyokütller için katalizörsüz ve Amberlist-15 katalizörü varlığında organik çözücü türü değiştirilmiş ve farklı çözücülerin ürün oluşumuna etkisi incelenmiştir. Bu amaçla THF, metanol, aseton ve hegzan kullanılmıştır. En yüksek verimin sağlandığı biyokütle ve model bileşik olan selüloz için en ideal çözücü kullanılarak BT300S katalizörünün etkisi incelenmiştir.

2.2.6.2 Biyokütlenin iyonik sıvı-su ortamında hidroliz ve dönüşümü

Biyokütlenin iyonik sıvı-su ortamında hidroliz ve dönüşümünde uygun koşulları belirlemek için optimizasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon denemelerinde biyokütle olarak mısır samanı, iyonik sıvı olarak 1-bütül-3-metil imidazolyum hidrojen sülfat ([BMIM]HSO₄) kullanılmıştır.

Reaksiyon sıcaklığı optimizasyonunda 0,18 g mısır samanı, 1,00 g [BMIM]HSO₄, 5,00 g deiyonize su Toption/HTR50 hidrotermal reaktör içerisine konulup, 150 rpm'de manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak 30 dakika boyunca 140, 160 ve 180°C sıcaklıkta ısıtıcı ceket yardımı ile ısıtılmıştır. 30 dakika sonunda buz banyosu ile ani soğutma yapıp reaksiyonun sonlanması sağlanmıştır. Soğuyan numune filtre kağıdından süzülmüş, elde edilen katı maddeden hidroliz verimi hesaplanmış, süzüntüden alınan örneklerden ürün miktarları belirlenmiştir.

Belirlenen reaksiyon sıcaklığında 0,18 g mısır samanı, 1,00 g [BMIM]HSO₄, 5,00 g deiyonize su reaktöre konup 150 rpm'de karıştırılarak 15, 30, 60 ve 90 dakika boyunca ısıtılmış ve uygun reaksiyon süresi belirlenmiştir.

Belirlenen reaksiyon süresi ve sıcaklığında yapılan çözücü oranı optimizasyonunda çözücü kütlesi 6,00 g olarak sabit kalacak şekilde [BMIM]HSO₄:su oranı 1:5 ve 1:3 (w/w) olarak değiştirilmiştir.

Optimizasyon sonrası belirlenen koşullarda deneyler tüm biyoküteller için [BMIM]HSO₄ ve [BMIM]Cl iyonik sıvıları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. En yüksek verime sahip biyokütle (sorgum) ve model bileşik selüloz için denemeler 0,075 g katalizör kullanılarak en iyi çözücü ortamında gerçekleştirilmiştir.

2.2.6.3 Biyokütlenin DES-su ortamında hidroliz ve dönüşümü

Biyokütlenin hidroliz ve dönüşümünde çözücü ortamı olarak kullanmak amacıyla kolin klorür ve etilen glikol kullanılarak DES sentezlenmiştir. Bu amaçla 1:2 mol oranında tartılan kolin klorür ve etilen glikol cam balona yerleştirilmiş ve geri soğutucu altında 80°C sıcaklıkta homojen olana kadar karıştırılmıştır. Optimizasyon basamağında biyokütle olarak mısır samanı, DES olarak molce 1:2 oranında kolin klorür kullanılmıştır.

Uygun reaksiyon sıcaklığını belirlemek amacıyla 0,18 g mısır samanı, 5,00 g DES ve 1,00 g deiyonize su özel olarak üretilen 316L paslanmaz çelik reaktör içerisine konulup, 150 rpm'de manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak 2 saat boyunca 140, 160 ve 180°C sıcaklıkta ceketli ısıtıcı yardımı ile ısıtılmıştır. 2 saat sonunda ani soğutma ile reaksiyonun sonlanması sağlanmıştır. Karışım filtre kağıdından süzülmüş ve gerekli analizler gerçekleştirilmiştir.

Belirlenen reaksiyon sıcaklığında 0,18 g mısır samanı, 5,00 g DES, 1,00 g deiyonize su reaktöre konup 150 rpm'de karıştırılarak 1, 2 ve 4 saat boyunca ısıtılmış ve optimum reaksiyon süresi belirlenmiştir.

Belirlenen reaksiyon süresi ve sıcaklığında yapılan çözücü oranı optimizasyonunda çözücü kütlesi 6,00 g olarak sabit kalacak şekilde DES:su oranı 6:0, 5:1, 3:1 ve 1:1 (w/w) olarak değiştirilmiş ve en uygun çözücü oranı belirlenmiştir.

Optimizasyon sonrası belirlenen koşullarda deneyler tüm biyoküteller için gerçekleştirilmiştir. Diğer ortamlar ile kıyaslayabilmek adına sorgum ve model bileşik

selüloz için denemeler 0,075 g Amberlist-15 ve BT300S katalizörleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2.2.7 Biyokütlenin farklı çözücü ortamlarında hidroliz ve dönüşümü sonrası çözelti analizleri

2.2.7.1 Biyokütlenin farklı çözücü ortamlarında hidroliz ve dönüşümü sonrası elde edilen toplam indirgen şeker içeriğinin belirlenmesi

Hidroliz sonrası elde edilen çözeltilerde toplam indirgen şeker derişimini belirlemek amacıyla Ramli ve ark. kullandığı methoddan yararlanılmıştır (Syahirah Ramli ve diğ., 2014). Analizde kullanılan reaktif çözeltinin (DNS reaktifi) hazırlanmasında 1,25 g 3,5-dinitrosalisilik asit, 37,50 g potasyum-sodyumtartarat tetrahidrat ve 1,0375 g sodyum sülfid tartılıp behere alınmış ve üzerine 100 mL % 20 (w/v)'lik NaOH çözeltisi ilave edilip tüm katının çözünmesi için manyetik karıştırıcı ile karıştırılmış, ultrasonik banyoda bekletilerek tamamen homojenize olması sağlanmıştır.

Hidroliz çözeltisinden alınan 0,15 mL örnek üzerine 0,85 mL su ve 4 mL DNS reaktifi eklenmiş ve kaynar suda 15 dk boyunca bekletilmiştir. 15 dk'nın sonunda örnekler akan suda soğutulmuş ve 540 nm dalga boyunda absorbans değeri ölçülmüştür. Ölçülen absorbans değeri 40, 60, 80, 100, 120 ve 140 ppm glukoz çözeltileri ile hazırlanmış olan kalibrasyon eğrisinden ($R^2 = 0,99988$) elde edilen denklemde yerine konularak çözeltideki toplam indirgen şeker konsantrasyonu glukoz eşdeğeri olarak bulunmuştur.

2.2.7.2 Biyokütlenin farklı çözücü ortamlarında hidroliz ve dönüşümü sonrası elde edilen karbonhidrat içeriğinin belirlenmesi

Biyokütle yapısındaki selüloz ve hemiselülozun farklı çözücü ortamlarında parçalanması ile oluşan monosakkaritlerin belirlenmesinde yüksek performanslı sıvı kromatografi cihazından yararlanılmıştır. Analizler InertSustain-NH₂ (250 x 4.6 mm) kolonda, 35°C sıcaklıkta, 75:25 (v/v) ACN:H₂O mobil fazında 1 ml/dk akış hızı ile RI dedektör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ksiloz, fruktoz, glukoz ve sukroz olmak üzere dört farklı şeker için ayrı ayrı kalibrasyon grafiği oluşturulup örneklerdeki miktarları belirlenmiştir.

Organik çözücü-su ortamında yapılan denemelerden elde edilen çözelti evaporatörde uçurulmuş ve hacmi 1,50 mL'ye deriştirilmiştir. Bu çözeltiden alınan 0,50 mL örnek

üzerine 1,50 mL asetonitril (ACN) eklenmiş ve karışım 6000 rpm'de 15 dk boyunca santrifüj edilmiştir. Çözelti 0,25 µm PTFE filtreden süzülüp analiz edilmiştir. İyonik sıvı-su ortamında yapılan denemelerde ise süzüntüden alınan 0,50 ml örnek üzerine doğrudan 1,50 ml ACN eklenmiş, çözelti santrifüjlendikten sonra filtrelenerek HPLC'de analiz edilmiştir. DES-su ortamında yapılan denemelerde örnek yapısı HPLC sisteminde analize uygun olmadığından analizleri gerçekleştirilememiştir.

2.2.7.3 Biyokütlenin farklı çözücü ortamlarında hidroliz ve dönüşümü sonrası elde edilen katma değeri yüksek kimyasal içeriğinin belirlenmesi

Biyokütlenin hidrolizi sonucunda elde edilen çözeltide 5-HMF, furfural, LA ve SA derişimi HPLC analizi ile belirlenmiştir. Analizler ACE C18 (250 x 4.6 mm) kolonda (25°C), % 0,001 (w/v) H₃PO₄:MeOH mobil fazında (gradient çalışma) 0,5 ml/dk akış hızı ile UV dedektör (210 ve 280 nm'de) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Organik çözücü-su ortamında yapılan denemelerde elde edilen çözelti evaporatörde uçurularak 1,50 mL'ye deriştirilmiş ve örnek filtrelenip HPLC'de analiz edilmiştir. İyonik sıvı-su ve DES-su ortamında yapılan denemelerde ise süzüntüden 3,00 mL örnek alınmış ve 6,00 mL etil asetat ile 4 kez ekstrakte edilmiştir. Organik faz 40°C'de evaporatörde kuruluğa kadar uçurulmuştur. Çözücüsü uçurulan örnek 1,50 mL deiyonize suda çözünmüş ve filtrelendikten sonra analizi gerçekleştirilmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1 Biyokütle İçeriğinin Belirlenmesi

Deneysel çalışmada hav, linter, mısır samanı, buğday samanı ve tatlı sorgum olmak üzere beş farklı biyokütle, model bileşik olarak ise mikrokristalin selüloz kullanılmıştır. Biyokütlelerin içerdiği nem, kül miktarları ve elementel analiz sonuçları Çizelge 3.1’de verilmiştir. Biyokütlelerin oksijen içeriği ise ilgili denklem (2.4) kullanılarak hesaplanmıştır.

Çizelge 3.1 : Biyokütlelerin içerdiği nem, kül miktarları ve elementel analiz sonuçları.

Biyokütle	Nem (%)	Kül (%)	C (%)	N (%)	S (%)	H(%)	O* (%)
Mısır Samanı	8,10±0,14	8,06±1,91	47,8	2,01	0,48	6,89	34,76
Buğday Samanı	6,63±0,23	6,87±1,03	46,48	0,33	0,41	5,45	40,46
Tatlı Sorgum	10,15±0,3	8,01±1,04	44,54	0,53	0,11	5,65	41,16
Hav	4,80±0,00	1,10±0,17	44,97	0,09	0,83	6,27	46,74
Lintir	4,54±0,29	2,66±0,35	43,82	1,25	0,40	6,95	44,92

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

Kullanılan hammaddelerden hav ve linter selülozik biyokütle iken mısır samanı, buğday samanı ve tatlı sorgum lignoselülozik biyokütledir. Biyokütlelerin içerdiği selüloz, hemiselüloz ve lignin miktarları Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2 : Biyokütlelerin içerdiği selüloz, hemiselüloz ve lignin miktarı.

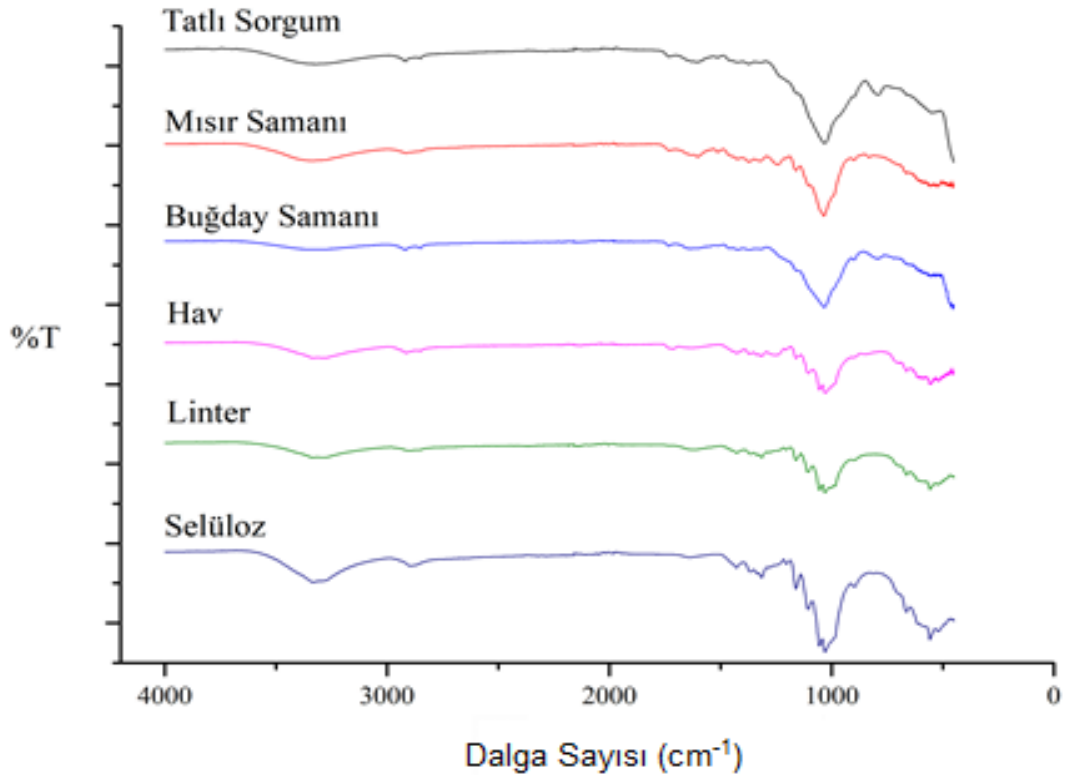
Biyokütle	Selüloz (%)	Hemiselüloz (%)	Lignin (%)
Mısır Samanı	49,96±0,60	15,47±0,64	15,09±0,11
Buğday Samanı	48,13±0,02	24,72±2,61	19,97±1,01
Tatlı Sorgum	49,00±1,40	14,90±1,50	15,40±2,00
Hav	55,11±1,27	21,01±0,05	2,30±0,58
Lintir	82,20±0,79	4,19±0,42	3,00±0,19

Sonuçlara bakıldığında lignoselülozik biyokütlelerden olan mısır samanı ve tatlı sorgumun içerikleri benzer iken buğday samanında lignin ve hemiselüloz oranının nispeten daha yüksek olduğu görülmektedir. Hemiselüloz yapısının ksiloza

parçalandığı ve ksilozun dehidrasyon reaksiyonu sonucu furfurala dönüştüğü göz önünde bulundurulduğunda buğday samanından elde edilecek ürünlerde furfural ve ksiloz miktarının diğer iki lignoselülozik materyale kıyasla yüksek olması ön görülmektedir (Wettstein ve diğ, 2012).

Selüloz yapısının hemiselüloz yapısına göre daha kararlı olması nedeniyle selülozik yapının monomerlerine parçalanması zor olacağından atık hav hidrolizinin linterden yüksek olması öngörülmektedir (Tekin ve diğ, 2014).

Biyokütlelerin FTIR analizleri Bursa Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü'nde bulunan Perkin Elmer Spectrum Two cihazı ile ATR (attenuated total reflectance) tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 3600-2900 cm^{-1} civarında bulunan pikler polisakkaritlerdeki karakteristik –OH ve –CH gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 3.1) (Hospodarova ve diğ, 2018). 1400 cm^{-1} bölgesinde bulunan pikler asimetrik –CH₂ ve –CH esnemelerine ait piklerdir (Raspolti Galletti ve diğ, 2015). 1420-1430 cm^{-1} bölgesindeki pikler selülozun kristal yapısına aitken, 987 cm^{-1} bölgesindeki pikler selülozun amorf bölgesine aittir (Hospodarova ve diğ, 2018). 1090 cm^{-1} piki C–O, C–C gerilme ve C–OH esnemelerine ait piklerdir (Raspolti Galletti ve diğ, 2015).



Şekil 3.1 : Biyokütle materyallerinin FTIR spektrumları.

3.2 Biyokütlenin Hidrolizi ve Dönüşümünde Kullanılan Çözücülerin Fiziksel Özellikleri

Biyokütlenin hidroliz ve dönüşüm basamağında en önemli etkenlerden biri kullanılan çözücü ortamıdır. Kullanılan çözücülerin fiziksel özelliklerinin ürün oluşumu üzerine doğrudan etkisi söz konusudur. Çizelge 3.3'te kullanılan organik çözücülerin literatürde yer alan kaynama noktaları verilmiştir.

Çizelge 3.3 : Kullanılan organik çözücülerin kaynama noktası.

Çözücü	Kaynama Noktası (°C)
Hegzan	68,0
Metanol	64,7
THF	66,0
Aseton	56,0

Kaynama noktası kapalı sistemde gerçekleşen reaksiyon ortamında oluşacak basınca doğrudan etki edeceğinden bu farkı ortadan kaldırmak adına kaynama noktaları birbirine yakın olan farklı tür çözücüler tercih edilmiştir. Optimum koşullarda gerçekleşen denemelerde reaksiyon ortamında yaklaşık 20 bar basınç oluştuğu saptanmıştır.

Çizelge 3.4'te belirlenen oranda hazırlanmış çözücülerin bazı fiziksel özellikleri yer almaktadır. Hegzan-su sisteminde homojen karışım elde edilemediğinden ölçüm alınamamıştır.

Çizelge 3.4 : Kullanılan çözücülerin fiziksel özellikleri.

Çözücü	Viskozite* (cP)	Yoğunluk [†] (g/ml)	pH*	İletkenlik* (mS/cm)
Metanol-su ^a	1,1380	0,8774	8,33	0,022
THF-su ^a	1,0863	0,9381	7,50	0,005
Aseton-su ^a	0,7593	0,8857	7,92	0,003
[BMIM]Cl-su ^b	1,2670	1,0121	6,08	50,00
[BMIM]HSO ₄ -su ^b	1,3604	1,0435	1,41	81,20
DES-su ^c	8,1826	1,0929	4,45	30,00

*Ölçüm sıcaklığı 25°C, [†]: ölçüm sıcaklığı 20°C, a: organik çözücü:su oranı 3:1 (v/v), b: IL:su oranı 1:5 (w/w), c: DES (ChCl-EG):su oranı 3:1 (w/w)

3.3 Laboratuvar Ortamında Hazırlanan Biyokütle Türevli Sülfolanmış Karbon Katı Asit Katalizörün (BT300S) Karakterizasyonu

Laboratuvar ortamında buğday samanından hazırlanan BT300S katı asit katalizörünün elementel analiz sonucu CHNS içeriği ve BET gözenek boyut analizi sonuçları Çizelge 3.5'te yer almaktadır.

Literatürde karbon yapılı sülfolanmış katı asit katalizörler genellikle 250-450°C sıcaklıklarda termal yolla yarı karbonize edilmiş model bileşiklerden elde edilmiştir (Nakajima ve Hara, 2012). Gözenek boyutu <2 nm olduğundan mikro gözeneklilik söz konusudur (Sing, 1985). Poroz materyallerin katalitik reaksiyonlarda daha aktif olduğu bilinmektedir (Rinaldi ve Schüth, 2009b).

Laboratuvar ortamında hazırlanan katalizörün yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutlarının nispeten düşük değerlerde kaldığı görülmektedir. Bu değerlerin düşük olması yarı karbonizasyon sıcaklığı ile ilişkilendirilmektedir.

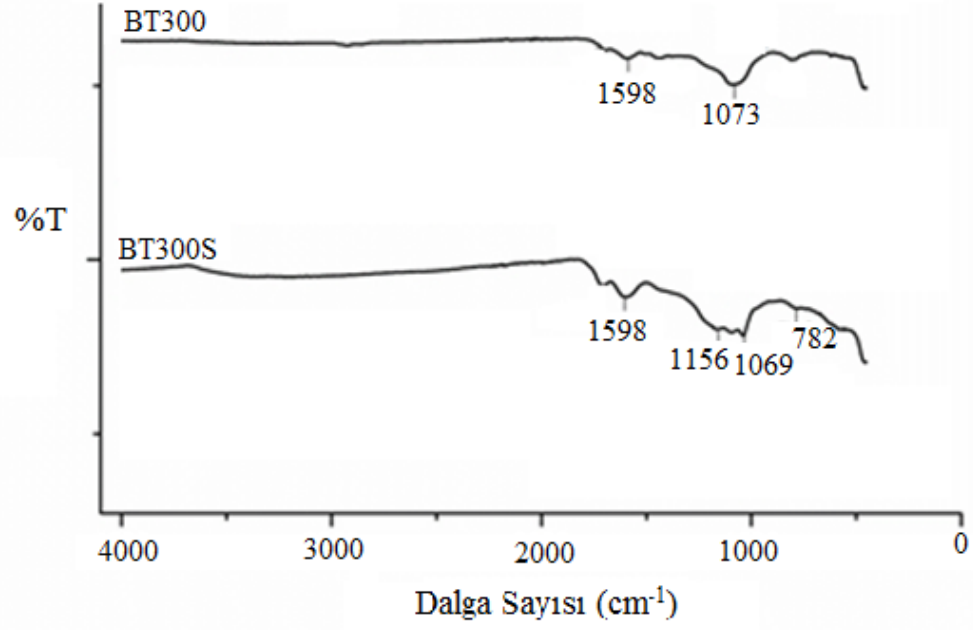
Elementel analiz sonuçlarına bakıldığında buğday samanından elde edilen katalizörün S içeriğinin biyokütledeki S içeriğinden % 5 oranında fazla olduğu görülmektedir (Çizelge 3.1 ve 3.5). S miktarındaki artış yapıya $-SO_3H$ grubunun başarı ile bağlandığını doğrular niteliktedir.

Çizelge 3.5 : BT300S katalizörünün BET gözenek boyut analizi ve elementel analiz sonuçları.

BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Gözenek Boyutu (nm)	-SO ₃ H (mmol/g)	S (%)	C (%)	N (%)	O (%)
36,4	0,01	1,23	1,76	5,7	47,1	0,5	3,4

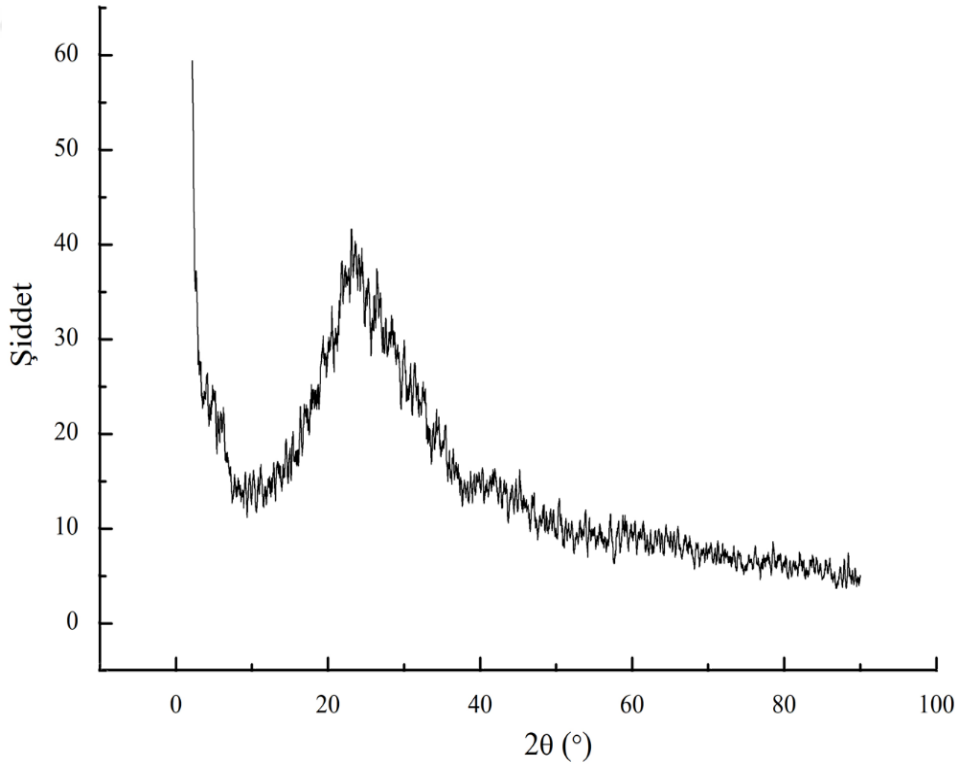
300°C sıcaklıkta yarı karbonize edilmiş buğday samanı ve bu materyalin sülfolanması ile hazırlanmış olan katalizörün FTIR spektrumları Şekil 3.2'de verilmiştir.

BT300 spektrumunda gözlenen 1598 cm⁻¹ bölgesindeki pik doymamışlık içeren aromatik yapıdaki C=C bağlarına, 1073 cm⁻¹ bölgesindeki pik C-C gerilmelerine aittir. BT300S spektrumunda 782 cm⁻¹ bölgesinde yer alan pik S-O gerilmelerine, 595 cm⁻¹ bölgesinde yer alan pik ise $-SO_3H$ içerisindeki $-OH$ gerilmelerine aittir. 1069-1156 cm⁻¹ aralığındaki pikler O=S=O simetrik gerilmelerine ait piklerdir (Li ve Zeng, 2017).



Şekil 3.2 : Yarı karbonize buğday samanı (BT300) ve BT300S katalizörüne ait FTIR spektrumları.

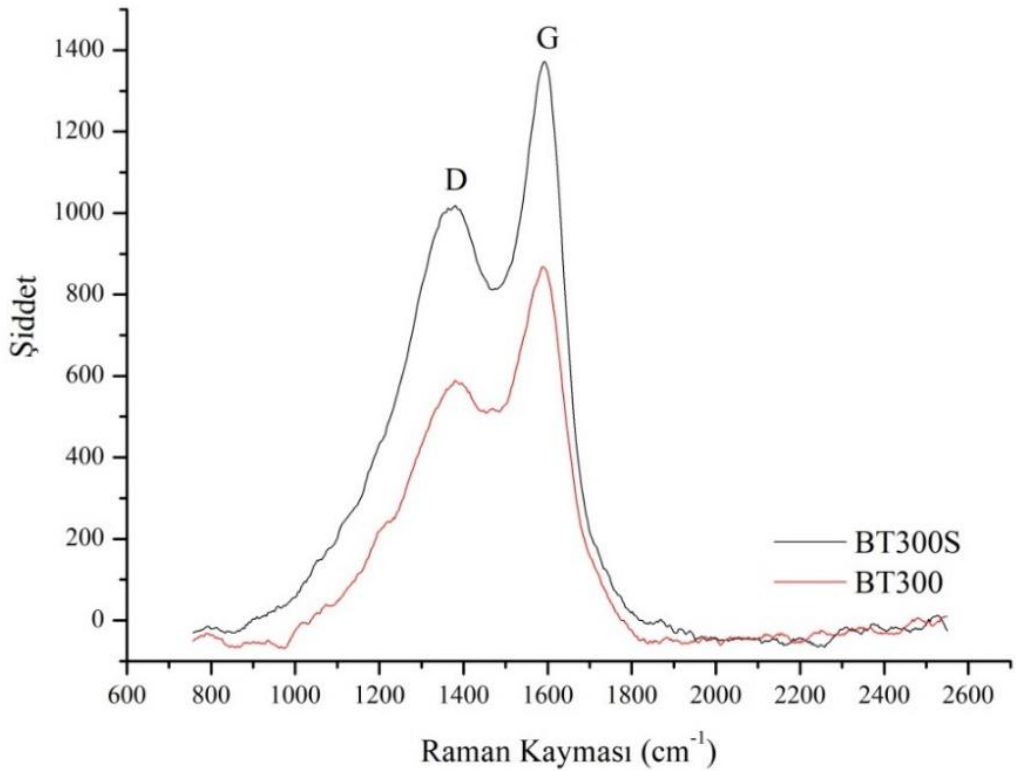
BT300S katalizörüne ait X-ışını kırınım deseni Şekil 3.3’de verilmiştir. Katalizöre ait en güçlü pik (002) difraksiyonu ile $2\theta=25^\circ$ ’de gözlenmektedir. Bu pik amorf yapıdaki C düzlemine ait pik olarak yorumlanmaktadır (Qiufeng Wang ve diğ, 2018).



Şekil 3.3 : BT300S katalizörüne ait XRD görüntüsü.

Raman spektroskopisi madde üzerine monokromatik ışının yansıtılması ve saçılan ışının belirli bir açıda ölçülmesi (genellikle 90°) temeline dayanan spektroskopik bir yöntemdir. Burada gerçekleşen saçılma elastik olmayan saçılmadır ve Raman Saçılması olarak adlandırılmaktadır. Raman spektroskopisinde madde ile etkileşen ışının dalga boyunda farklanmalar olduğu gözlenir ve bu farklar Raman kayması olarak adlandırılır.

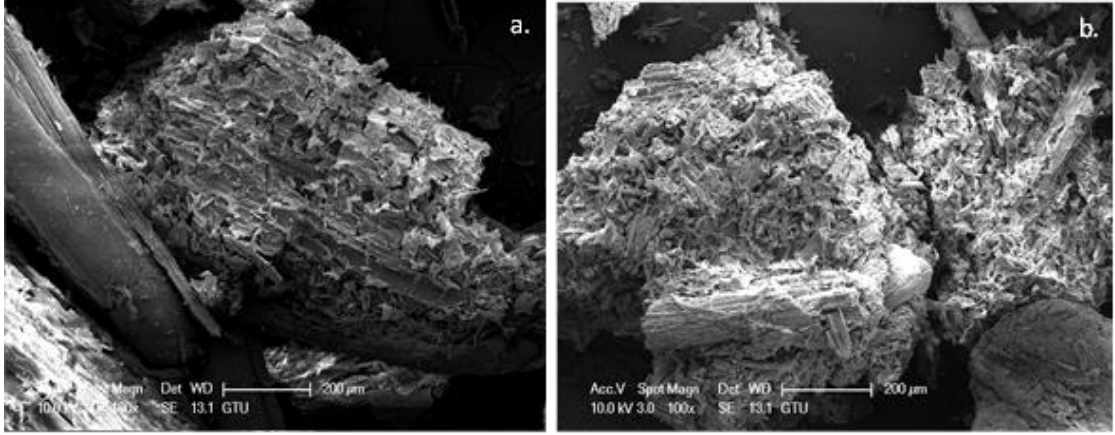
Yapıdaki değişimleri gösteren Raman spektrumunda D bandı amorf bölgeleri temsil ederken, G bandı düzenli aromatik yapıları temsil etmektedir. D bandı sp³ hibritleri, G bandı ise sp² hibritleri ile ilişkilendirilmektedir (Yazıcı ve diğ., 2016). BT300 yarı karbonize materyale ve BT300S katalizörüne ait Raman spektroskopisi Şekil 3.4'te verilmiştir. I_D/I_G oranı yapının düzenliliği hakkında bilgi vermektedir. I_D/I_G oranı arttıkça yapıdaki düzensizlik artmaktadır. Sülfolama prosesi ile I_D/I_G oranında meydana gelen artış bu işlem ile yapıdaki düzensizliğin arttığını göstermektedir (Lin ve diğ., 2019).



Şekil 3.4 : Yarı karbonize buğday samanı (BT300) ve BT300S katalizörüne ait Raman spektrumları.

Şekil 3.5'te buğday samanının yarı karbonizasyona uğratılması ile elde edilen katı ve laboratuvar ortamında hazırlanan BT300S katalizörüne ait SEM görüntüleri yer

almaktadır. Sülfolama işlemi ile malzemenin yapısında parçalanma meydana geldiği ve gözenekliliğin arttığı görülebilmektedir.



Şekil 3.5 : a. Yarı karbonize buğday samanı (BT300) ve b. BT300S katalizörüne ait SEM görüntüleri

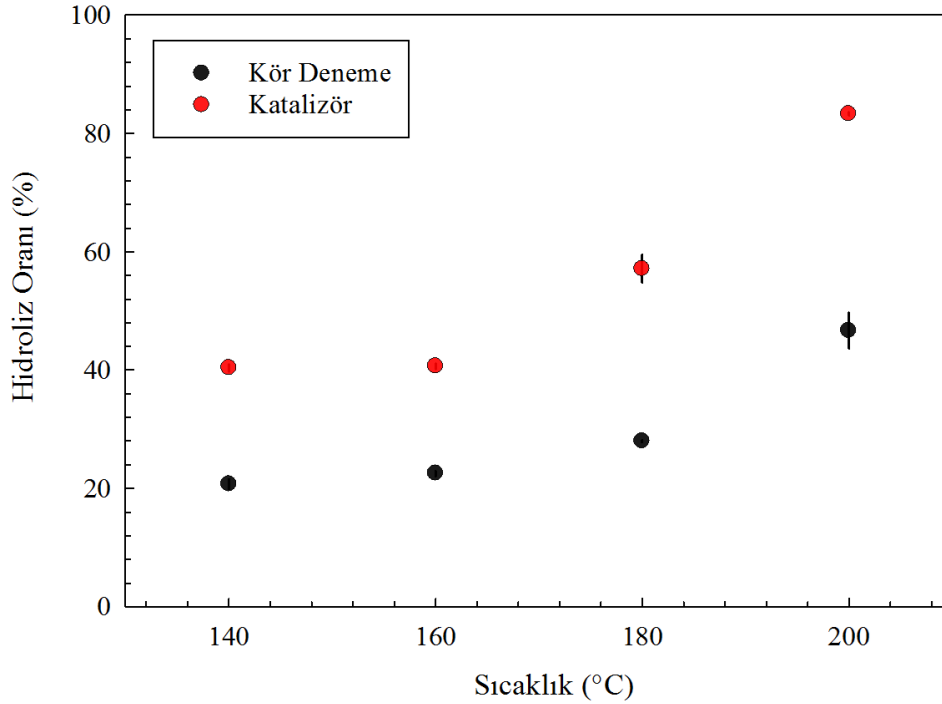
3.4 Biyokütlenin Organik Çözücü-Su Ortamında Hidroliz ve Dönüşümü

Organik çözücü-su ortamında yapılan çalışmalarda ilk olarak reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, çözücü oranı ve katalizör miktarı değiştirilerek optimum koşulların belirlenmesi hedeflenmiştir. Belirlenen optimum koşullarda tüm biyokütleler için dört farklı organik çözücü ortamında denemeler gerçekleştirilmiştir. En yüksek hidroliz ve dönüşüm verimine sahip çözücü ortamında model bileşik olan selüloz ve en yüksek verimin sağlandığı biyokütle kullanılarak laboratuvar ortamında hazırlanan BT300S katalizörünün etkisi incelenmiştir.

3.4.1 Metanol-su ortamında sıcaklık optimizasyonu

Organik çözücü-su ortamında yapılan sıcaklık optimizasyonunda çözücü ortamı olarak 3:1 (v/v) metanol:su, biyokütle olarak ise mısır samanı kullanılmıştır. Literatürde yer alan çalışmalar göz önünde bulundurulduğunda organik çözücü-su ortamında 80-200°C olmak üzere geniş sıcaklık aralığında çalışmalar yer aldığı görülmektedir (Gomes ve diğ, 2015; Nguyen ve diğ, 2016; Peng ve diğ, 2017; Yang ve diğ, 2012a). Bu basamakta, literatürden yararlanılarak belirlenen 4 farklı sıcaklık değeri kullanılmıştır. Denemelerde süre 30 dk olarak sabit tutulup sıcaklık değerleri 140, 160, 180 ve 200°C olarak değiştirilmiştir. Her bir sıcaklık değeri için katalizörlü (Amberlist-15) ve katalizörsüz (kör deneme) olmak üzere denemeler ikişer tekrarlı

olarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.6'dan biyokütle hidroliz yüzdesinin sıcaklık artışı ile doğru orantılı olarak arttığı gözlemlenmektedir.

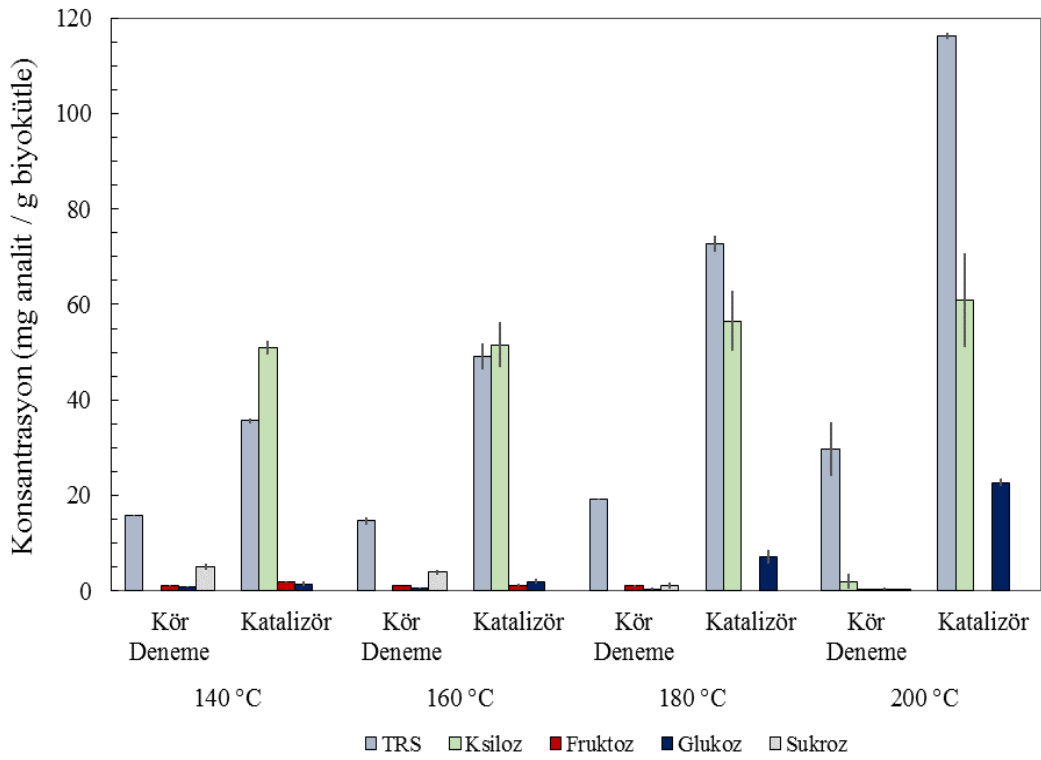


Şekil 3.6 : Metanol-su ortamında reaksiyon sıcaklığının hidroliz oranına etkisi.

Sıcaklık artışı ile yapıda bulunan lignin, selüloz ve hemiselüloz termal katalitik parçalanma (craking) reaksiyonları sonucu monomerlerine parçalanmaktadır. Ancak sıcaklığın belirli bir değerden sonra hidroliz üzerine negatif etki gösterdiği, biyokütle bileşenlerinin çözelti içerisindeki monomerlerin polimerizasyona uğrayarak kül oluşumu reaksiyonuna katkı sağladığı Huang ve ark. tarafından rapor edilmiştir (Huang ve diğ., 2017). Bununla birlikte katalizör kullanımının biyokütle hidrolizini olumlu yönde etkilediği saptanmıştır. Bunun temel nedeni katalizör kullanımı ile çözelti ortamına asidik özellik kazandırılmasıdır. Lignoselülozik biyokütle yapısında bulunan selüloz, hemiselüloz ve ligninin bir kısmı asit katalizli hidroliz reaksiyonu sonucu yapıdan uzaklaşıp, monomerleri halinde çözelti ortamına alınmaktadır. (Tucker ve diğ., 2003).

Şekil 3.7'de farklı sıcaklıklarda yapılan denemeler sonucunda elde edilen toplam indirgen şeker (glukoz eşdeğeri), monosakkarit (ksiloz, glukoz, fruktoz) ve disakkarit (sukroz) içerikleri mg analit/g biyokütle olarak verilmiştir. Biyokütlenin monosakkaritlere hidrolizinde toplam indirgen şeker içeriği sıcaklık artışı ve katalizör kullanımı ile artmaktadır. Belirli bir değere kadar lignoselülozik biyokütle

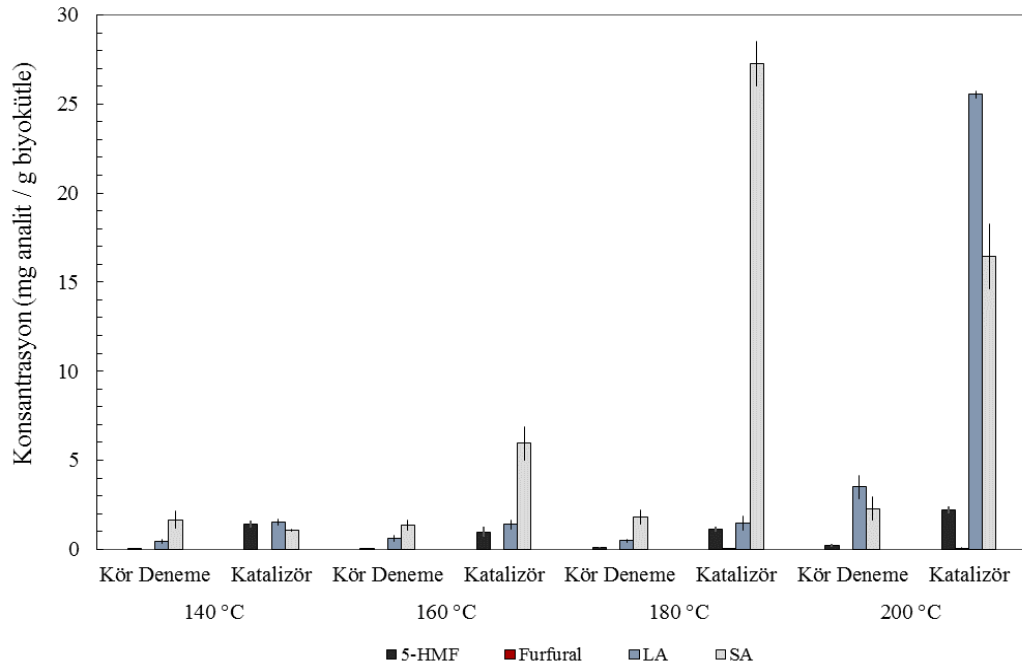
bileşenlerinden elde edilen monosakkarit miktarı sıcaklık artışı ile katalizlenmektedir (Huang ve diğ, 2017). Monosakkaritlerden olan ksiloz ve glukoz derişimi toplam indirgen şeker ile benzer şekilde artarken, fruktoz ve sukroz derişimi azalmaktadır. Sıcaklık artışı ve katalizör kullanımı ile oluşan sukrozun monosakkaritleri olan glukoz ve fruktoza hidroliz olduğu düşünölmektedir (Melo ve diğ, 1992). Bununla birlikte katalizör kullanımının monosakkaritlerin dönüşümü üzerine pozitif etkisi olduğu bilinmektedir. Fruktozun 5 karbonlu halka yapısından dolayı glukozla kıyasla 5-HMF'ye dönüşümünün kolay olması fruktoz derişiminde meydana gelen azalmayı açıklamaktadır.



Şekil 3.7 : Metanol-su ortamında reaksiyon sıcaklığının karbonhidrat miktarına etkisi.

Sıcaklığın katma değeri yüksek kimyasal eldesi üzerine etkisi Şekil 3.8'de ayrıntılı olarak verilmiştir. Biyokütlenin dönüşümü sonrasında yapılan analizlere bakıldığında kullanılan dört farklı sıcaklık değeri içerisinde en yüksek süksinik asit veriminin sağlandığı sıcaklık 180°C, en yüksek levulinik asit veriminin sağlandığı sıcaklık ise 200°C'dir. Furfural ve 5-HMF derişimlerinin bu değerler yanında çok düşük olduğu görölmektedir. 180°C'ye kadar ürünlerde furfurala rastlanmazken 200°C'de katalizör varlığında yalnızca 0,06±0,02 mg furfural elde edilmiştir. Benzer şekilde, aynı

koşullarda yapılan deneme sonucunda g biyokütle başına yalnızca $2,19 \pm 0,20$ mg 5-HMF elde edilebilmiştir.



Şekil 3.8 : Metanol-su ortamında reaksiyon sıcaklığının katma değeri yüksek kimyasal miktarına etkisi.

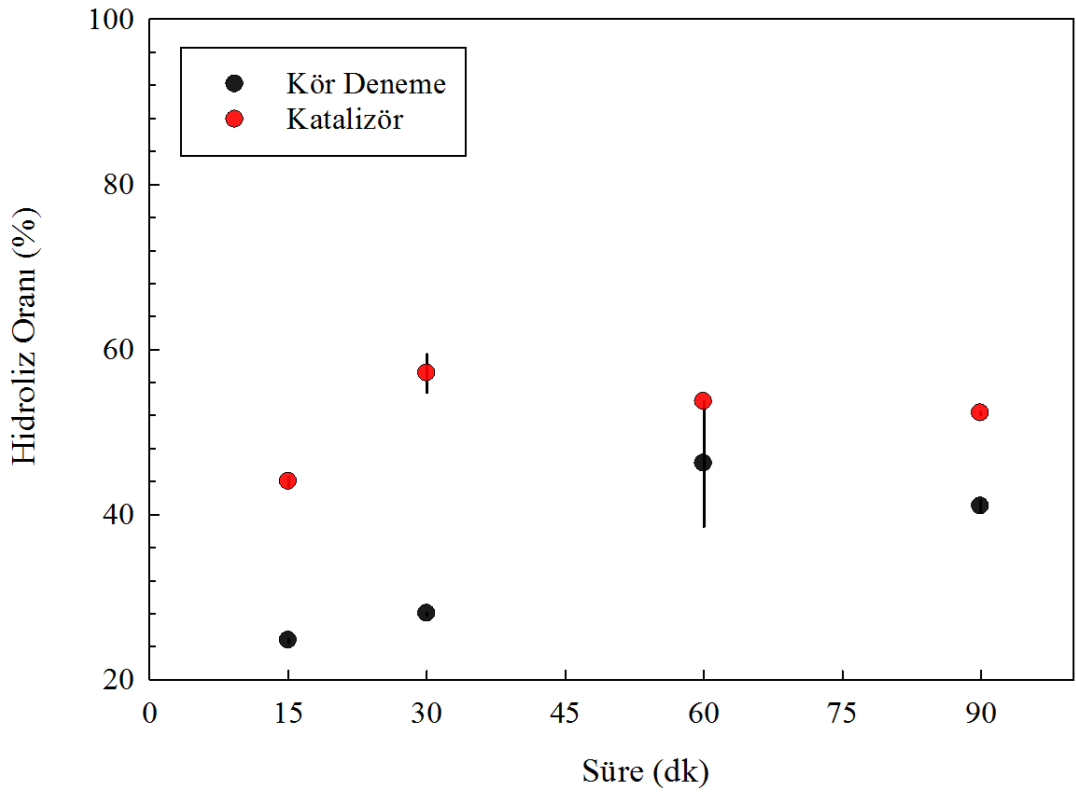
Katma değeri yüksek kimyasal eldesi üzerine yapılan analizlerde analizlerinde 180°C sıcaklıkta süksinik asit, 200°C 'de ise levulinik asit veriminin yüksek olduğu belirlenmiştir. Proses boyunca harcanacak enerji miktarı göz önünde bulundurulduğunda daha ılımlı koşullarda çalışmanın avantaj olduğu düşünülerek 180°C sıcaklık ile çalışmanın uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

3.4.2 Metanol-su ortamında reaksiyon süresi optimizasyonu

Belirlenen en uygun sıcaklık kullanılarak reaksiyon süresinin katma değeri yüksek kimyasalların eldesi ve biyokütle materyallerinin hidrolizi üzerine etkisi incelenmiştir. Literatürde yer alan çalışmalarda mikrodalga reaktör ile çalışıldığında birkaç dakika gibi kısa süreler tercih edilirken, konvansiyonel ısıtma sistemine sahip reaktörlerde genellikle 30 dk ile 4 saat aralığında çalışılmıştır (Fu ve diğ., 2017; Xia ve diğ., 2017; Yang ve diğ., 2012a; Yu ve diğ., 2016). Bununla birlikte düşük sıcaklıklarda verimin artması için daha uzun reaksiyon sürelerine (6-24 saat) ihtiyaç duyulmaktadır (Binder ve Raines, 2009; Chen ve diğ., 2017). Belirlenen reaksiyon sıcaklığına uygun olarak 4 farklı süre değeri için optimizasyon gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.9'da 15, 30, 60 ve 90

dk için biyokütlenin hidroliz oranları verilmiştir. Sonuçlara bakıldığında katalizör kullanılmadan yapılan denemede 30 dk'dan 60 dk'ya çıkılması ile hidroliz oranında artış gözlenirken katalizör varlığında 30. dk'dan sonra hidroliz veriminde azalma gözlenmiştir.

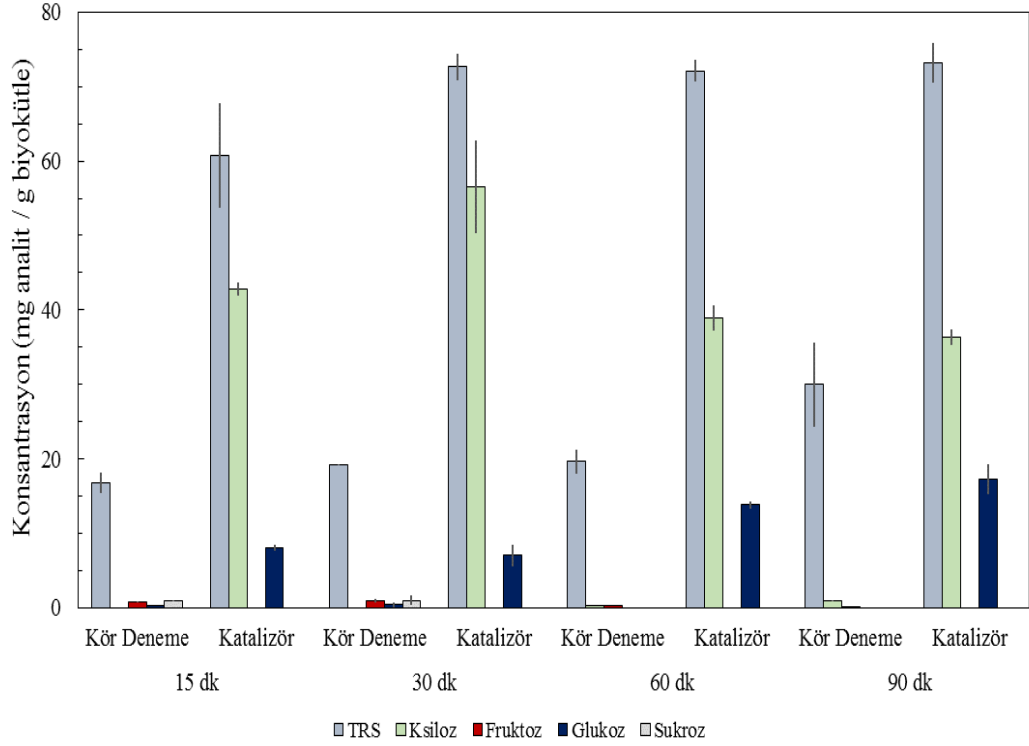
Kesikli tip reaktör ile çalışılması nedeni ile elde edilen ürünlerin ortamdaki uzaklaştırılması mümkün olmadığından, yüksek sıcaklıkta reaksiyon süresinin arttırılması sonucu oluşan yüksek ürün derişimi sebebi ile moleküller üzerinde polimerizasyon ve aglomerasyon reaksiyonlarının ön plana çıktığı ön görülmektedir (Fachri ve diğ., 2015).



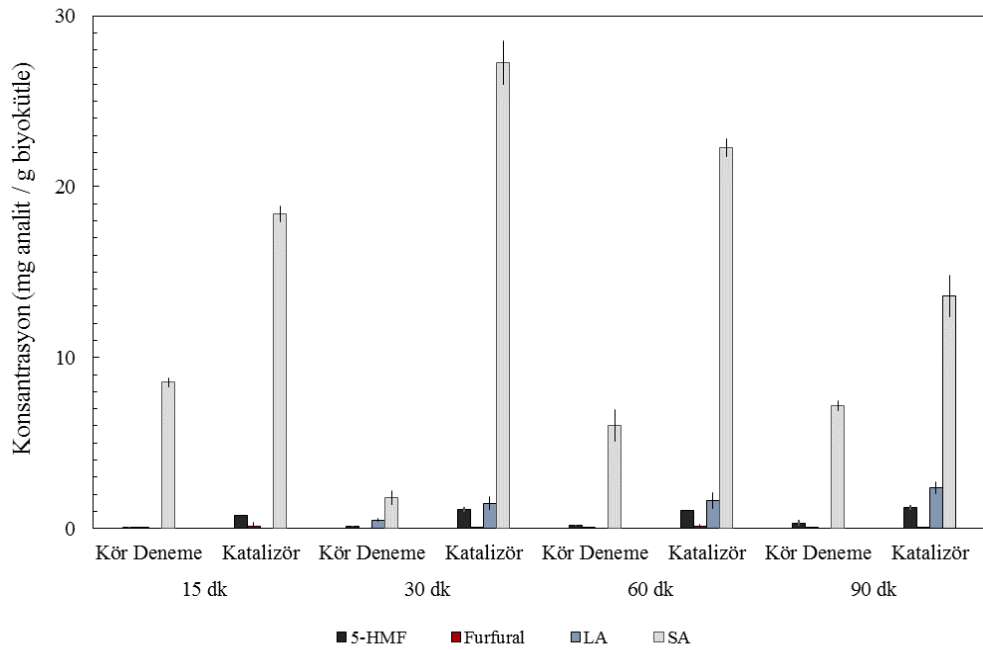
Şekil 3.9 : Metanol-su ortamında reaksiyon süresinin hidroliz oranına etkisi.

Reaksiyon süresinin karbonhidrat türevi bileşiklerin oluşumuna etkisi Şekil 3.10'da verilmiştir. Reaksiyon süresinin artması ile elde edilen şeker miktarında anlamlı bir artış gözlenmemektedir. Ksiloz eldesinde 30 dk'da katalizör varlığında maksimum ürün konstrasyonuna ($56,57 \pm 6,18$ mg) ulaşılmıştır. Katalizör varlığında 90 dk reaksiyon süresinde g biyokütle başına $17,28 \pm 1,99$ mg glukoz elde edilmiştir. Kontrol denemelerinde oluşan fruktoz ve sukrozun reaksiyon süresinin artması ve katalizör kullanımı ile tamamen tükendiği ve sakkariterin dönüşüme uğradığı görülmektedir.

Şekil 3.11'e bakıldığında uygulanan reaksiyon sürelerinin furfural, 5-HMF ve levulinik asit verimini arttırmada net bir etkisinin olmadığı görülmesine karşın süksinik asidin 30. dk'da maksimum değere ($27,26 \pm 1,26$ mg) ulaştığı görülmüştür.



Şekil 3.10 : Metanol-su ortamında reaksiyon süresinin karbonhidrat miktarına etkisi.



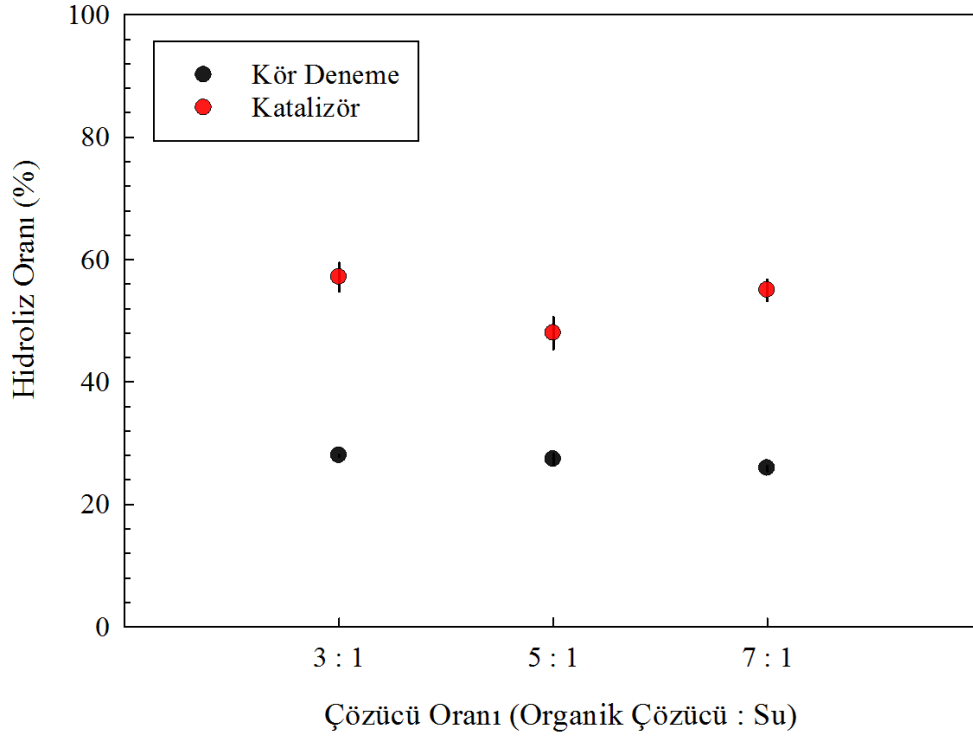
Şekil 3.11 : Metanol-su ortamında reaksiyon süresinin katma değeri yüksek kimyasal miktarına etkisi.

Uygulanan reaksiyon süreleri kıyaslandığında katalizör varlığında hidroliz veriminin 30. dk'dan sonra azalması, yan reaksiyonların ön plana çıkması ve hedeflenen ürün miktarlarının bu süreden itibaren yakın seyretmesi nedeni ile optimum reaksiyon süresinin 30 dk olduğuna karar verilmiştir.

3.4.3 Metanol-su ortamında çözücü oranı optimizasyonu

Belirlenen sıcaklık ve sürede su ve metanol oranı değiştirilmiş ve ürünler üzerine etkisi incelenmiştir. Şekil 3.12'ye bakıldığında organik çözücü miktarının artırılmasının hidroliz yüzdesi üzerinde anlamlı bir değişime neden olmadığı gözlenmektedir. 3:1 oranında organik çözücü-su ortamında katalizör varlığında mısır samanı hidrolizi % $57,14 \pm 2,39$ iken bu oran 7:1 olarak değiştirildiğinde $55,01 \pm 1,85$ 'e düşmektedir. Kör denemede ise organik çözücü miktarı arttıkça hidroliz yüzdesinin $27,96 \pm 0,25$; $27,33 \pm 1,00$; $25,86 \pm 0,55$ şeklinde azaldığı görülmektedir.

Reaksiyon ortamında bulunan suyun dehidrasyon ve hidroliz reaksiyonları basamaklarında eşik enerjisini düşürecek aktivite göstermesi meydana gelen bu düşüşü açıklayabilmektedir (Savage, 2002). Bu nedenle ortamda bulunan su miktarı arttıkça hidroliz oranı artmaktadır.



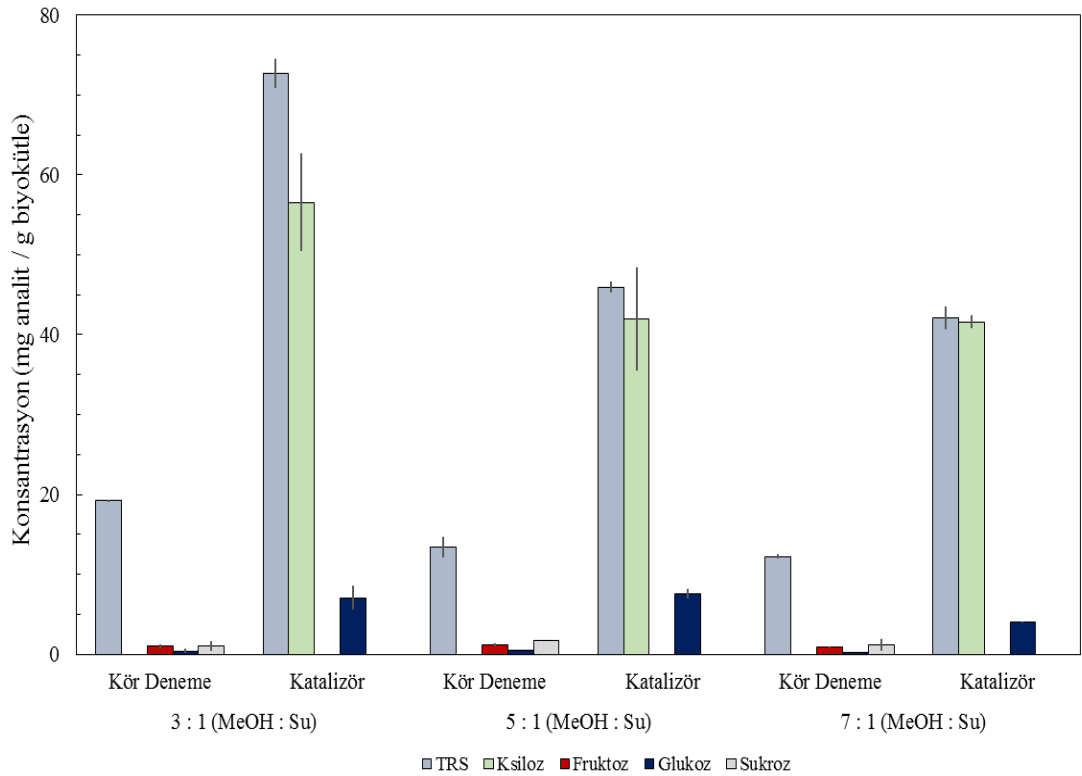
Şekil 3.12 : Metanol-su ortamında çözücü oranının hidroliz oranına etkisi.

Organik çözücü oranının karbonhidrat oluşumuna etkisi Şekil 3.13'de verilmiştir. Organik çözücü miktarı arttıkça kör deneme sonrası elde edilen toplam indirgen şeker içeriği arasında anlamlı bir fark oluşmazken, katalizör kullanıldığında indirgen şeker miktarında azalma gözlenmiştir.

Yalnızca çözücü oranını değiştirmek ürün konsantrasyonuna etki etmezken katalizör kullanımı ile çözücü oranının hidroliz üzerine etkisini değiştirmektedir. Toplam indirgen şeker içeriğindeki azalmanın nedeni oluşan şekerlerin katalizör etkisi ile hedeflenen ürünlere dönüşmesidir.

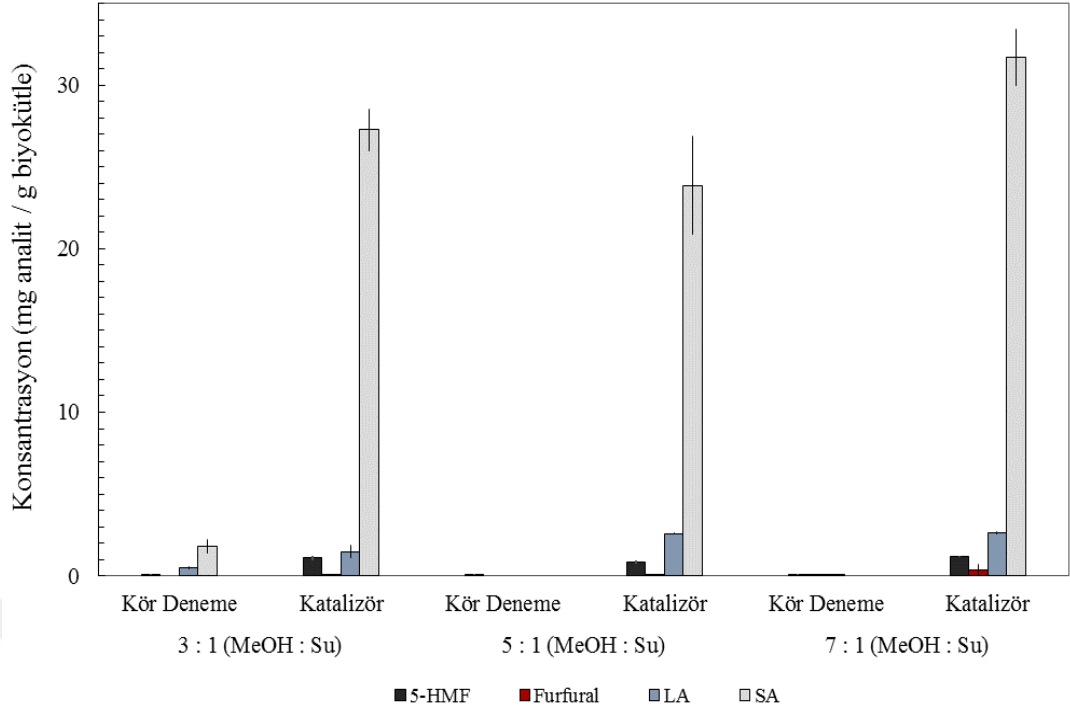
Oluşan monosakkarit miktarlarına bakıldığında katalizör varlığında yapılan deneylerde organik çözücü miktarı arttıkça ksiloz ve glukoz miktarlarında azalma meydana gelmiştir.

Kör denemelerde organik çözücü-su oranı 5:1 olduğunda fruktoz ($1,18 \pm 0,19$ mg), glukoz ($0,50 \pm 0,00$ mg) ve sukroz ($1,68 \pm 0,02$ mg) miktarlarında diğer oranlara kıyasla en yüksek değere ulaşılmıştır.



Şekil 3.13 : Metanol-su ortamında çözücü oranının karbonhidrat miktarına etkisi.

Şekil 3.14'de çözücü oranının katma değeri yüksek kimyasal eldesi üzerine etkisi görülmektedir.



Şekil 3.14 : Metanol-su ortamında çözücü oranının katma değeri yüksek kimyasal miktarına etkisi.

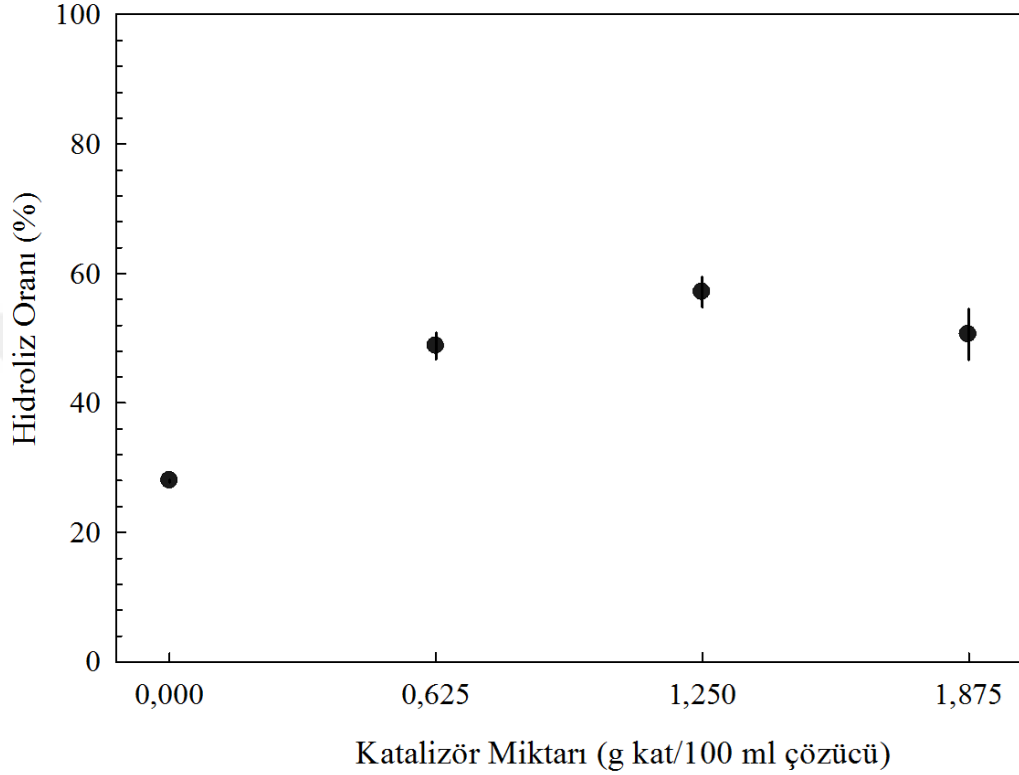
Kör denemelerde 5:1 organik çözücü-su oranında süksinik asit ve levulinik asit, 7:1 organik çözücü-su oranında ise süksinik asit HPLC analizi sonucunda dedekte edilememiştir. Bu koşullarda furfural oluşumu gözlemezken, çözücü sisteminin değişmesi 5-HMF miktarını değiştirmemiş ve 1 g biyokütleden yaklaşık olarak 0,10 mg ürün elde edilmiştir. Amberlist-15 katalizörü varlığında yapılan denemelerde maksimum SA miktarı $31,71 \pm 1,71$ mg, maksimum LA miktarı $2,61 \pm 0,06$ mg olarak 7:1 organik çözücü-su oranında yapılan deneme sonucu elde edilmiştir.

Sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda organik çözücü-su oranının 3:1 olduğu koşullarda biyokütle hidrolizi ve şeker içeriklerinin yüksek olmasının yanı sıra, organik çözücülere kıyasla daha suyun çevre dostu bir çözücü olması bu oranda çalışmaya devam edilmesinde etkili olmuştur.

3.4.4 Metanol-su ortamında katalizör miktarı optimizasyonu

Optimizasyon işleminde son basamak katalizör miktarının etkisinin incelenmesidir. Bu amaçla biyokütle ve çözücü miktarı sabit tutularak 180°C sıcaklıkta, 30 dk reaksiyon süresinde katalizör miktarı 3:1 oranda çözücüye göre % 0,625, 1,250 ve 1,875 (w/v) olacak şekilde değiştirilmiştir.

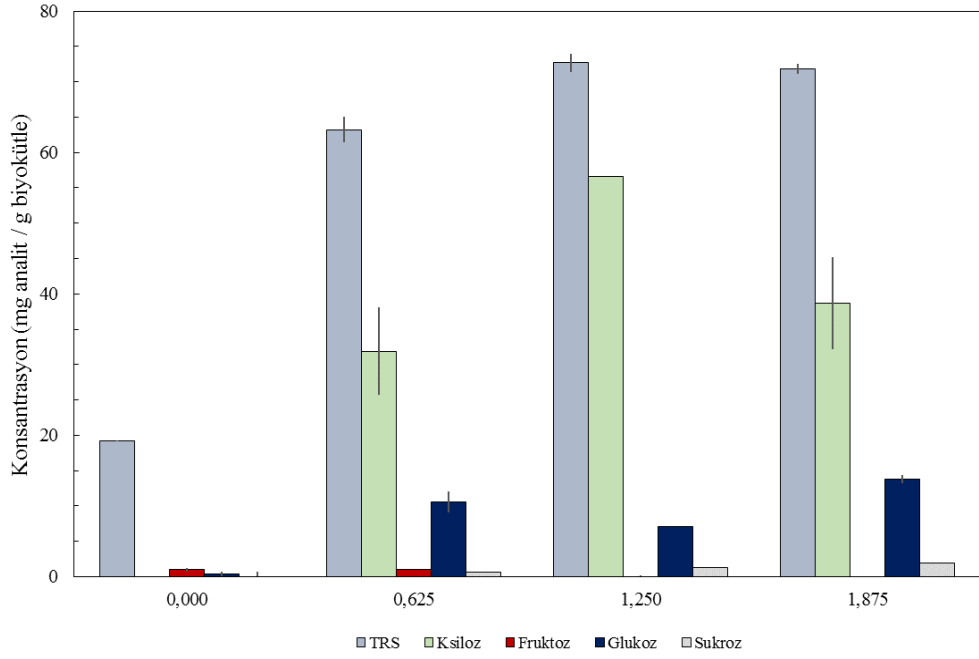
Belirlenen şartlarda yapılan deneyler sonucunda elde edilen mısır samanının hidroliz yüzdeleri Şekil 3.15’de verilmiştir. Katalizör oranı % 1,250 (w/v) olduğunda en yüksek hidroliz yüzdesi değeri olan $57,14 \pm 2,39$ ’a ulaşılmıştır. Bu değerden sonra katalizör miktarını arttırmanın hidroliz yüzdesi üzerine olumlu etkisinin olmadığı görülmüştür.



Şekil 3.15 : Metanol-su ortamında katalizör miktarının hidroliz oranına etkisi.

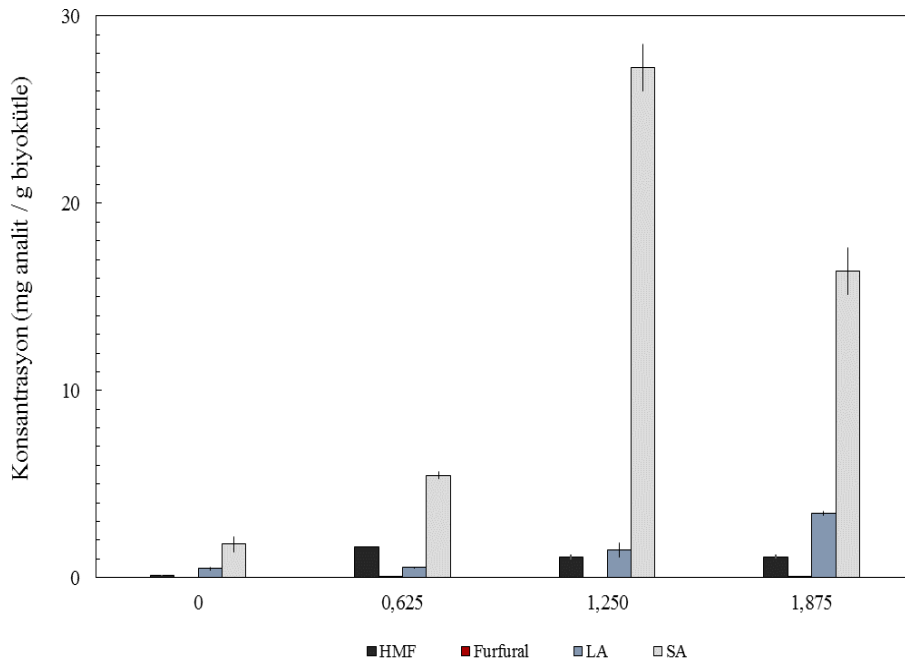
Şekil 3.16’da katalizör miktarının şeker oluşumuna etkisi verilmiştir. Hidroliz yüzdesiyle doğru orantılı olarak katalizör miktarı arttıkça toplam indirgen şeker miktarı artmıştır.

Katalizör kullanılmadan yapılan deney sonucunda ksiloz oluşumu gözlenmezken, maksimum ksiloz miktarına ($56,57 \pm 6,18$) % 1,250 (w/v) oranında katalizör kullanımı ile ulaşılmıştır. Glukoz miktarına bakıldığında katalizör kullanılmadığında 1 g biyokütleden $0,42 \pm 0,33$ mg ürün elde edilirken % 1,875 (w/v) oranında katalizör ilavesi ile bu değer $13,75 \pm 3,19$ mg’a ulaştığı gözlenmiştir. Hemiselülozdan ağırlıklı olarak ksiloz, selülozdan ise glukoz elde edildiği göz önünde bulundurulduğunda Amberlist-15 katalizörünün hem selüloz hem de hemiselüloz hidrolizini arttırdığı düşünülmektedir (Wettstein ve diğ, 2012).



Şekil 3.16 : Metanol-su ortamında katalizör miktarının karbonhidrat miktarına etkisi.

Şekil 3.17’de katalizör miktarının katma değeri yüksek kimyasal eldesi üzerine etkisi verilmiştir. Katalizör miktarı arttıkça LA derişimi artmaktadır. En yüksek 5-HMF miktarına % 0,625 (w/v) oranında katalizör kullanılarak (1,62±0,02 mg) ulaşılırken, en yüksek SA miktarına % 1,250 (w/v) oranında katalizör kullanılarak (27,26±1,26 mg) ulaşılmıştır.



Şekil 3.17 : Metanol-su ortamında katalizör miktarının katma değeri yüksek kimyasal miktarına etkisi.

100 mL çözücü başına 1,250 g katalizör kullanımı ile maksimum hidroliz verimi, ksiloz miktarı, toplam indirgen şeker miktarı ve SA miktarına ulaşıldığından bu oranda çalışmaya karar verilmiştir.

3.4.5 Organik çözücü-su ortamı için belirlenen optimum koşullarda farklı çözücülerin biyokütle hidrolizi ve dönüşümü üzerine etkisi

Mısır samanı biyokütlesi kullanarak optimum koşulların belirlenmesinin ardından denemeler buğday samanı, sorgum, atık hav, linter ve selüloz için de aynı şartlarda tekrar edilmiş ve biyokütle materyali türünün ürün oluşumuna etkisi incelenmiştir.

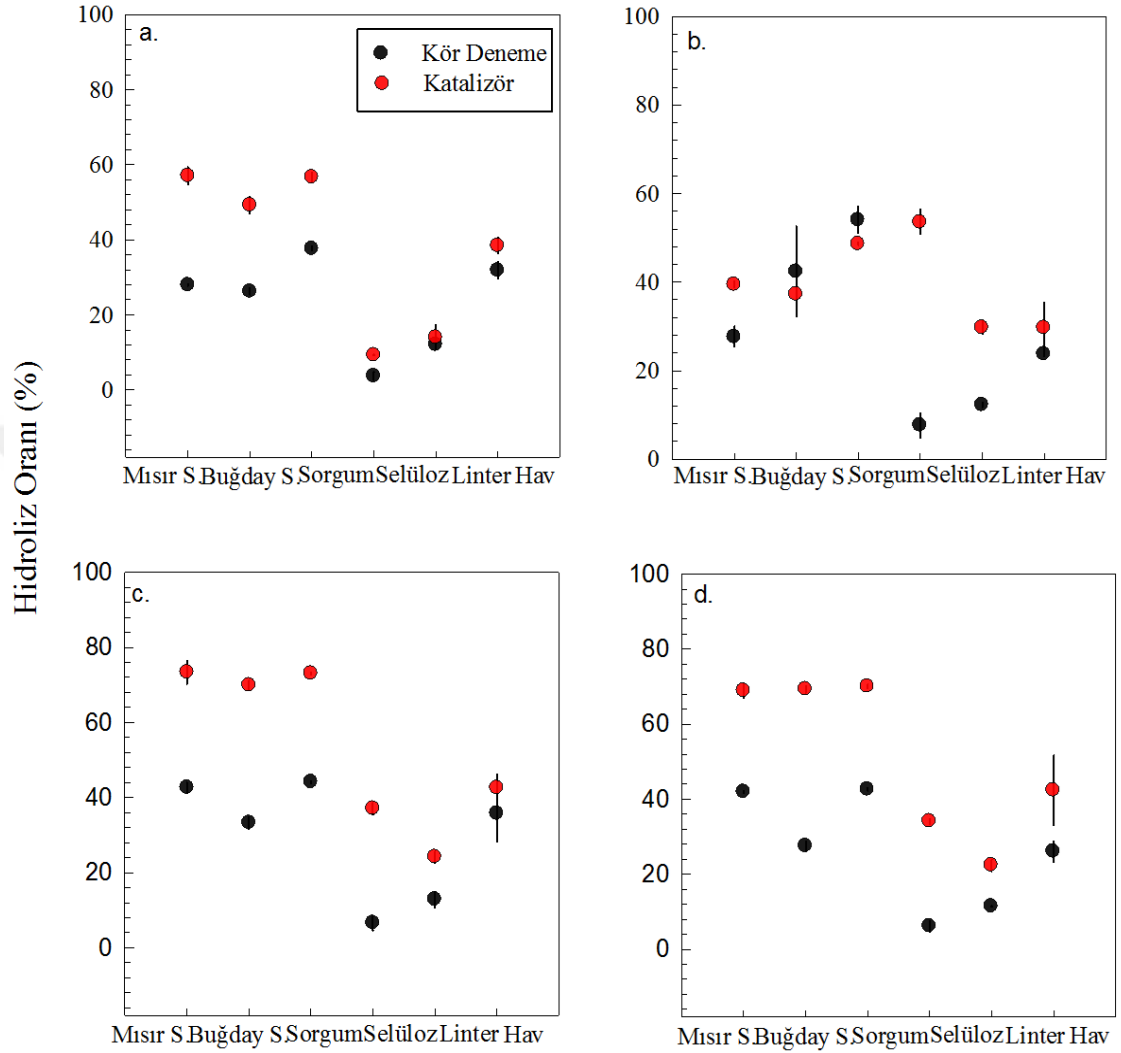
Bununla birlikte tüm biyoküteller için denemeler organik çözücü olarak metanol, hegzan, THF ve aseton kullanılarak gerçekleştirilmiş ve organik çözücünün kimyasal yapısının biyokütlenin dönüşüm ve hidrolizi üzerine etkisi incelenmiştir. En yüksek verime ulaşılan biyokütle olan sorgum ve model bileşik olarak seçilen selüloz ile yapılan deneylerde laboratuvar ortamında düşük maliyetle sentezlenen BT300S katalizörü de kullanılmış, etkinliği incelenmiş ve ticari katalizör ile kıyaslanmıştır.

Şekil 3.18’de farklı biyokütle materyallerinin 180°C sıcaklıkta 30 dk ısıtılması sonucu dört farklı çözücü sisteminde gerçekleşen hidroliz oranları verilmiştir.

Hidroliz oranının en düşük olduğu çözücünün apolar çözücü olan hegzan olduğu görülmektedir. 3:1 (v/v) hegzan:su çözücü ortamında Amberlist-15 katalizörü model bileşik olan selülozun hidrolizinde % 45 oranında bir artış meydana getirirken, gerçek biyokütellere uygulandığında buğday samanı ve sorgumun hidrolizini sınırlandırmıştır. Bu ortamda Amberlist-15’in selüloz hidrolizini katalizlediği görülmüştür Bu sonuç yapısında % 82,20±0,79 oranında selüloz içeren linterin hidrolizinde meydana gelen artışı da desteklemektedir.

Polar protik çözücü olan metanolün kullanılması ile tüm biyoküteller için hegzana kıyasla hidroliz oranında artış meydana geldiği görülmektedir. Bu artışın sebebi doğrudan biyokütle ile çözücü arasında oluşan hidrojen bağı ile ilişkilendirilebilir. En yüksek hidroliz oranına ise polar aprotik çözücüler olan THF ve aseton kullanılan sistemlerde ulaşılmıştır. Katalizörsüz ortamda bu artışın daha çok lignoselülozik biyokütellerin hidrolizinde meydana geldiği görülmektedir. Lignoselülozik biyokütle yapısının hem polar hem de apolar gruplar içermesi güçlü polariteye sahip çözücüler yerine aseton, THF gibi daha düşük polariteye sahip çözücüler ile etkileşimini kolaylaştırmakta ve hidroliz basamağında bu çözücülerini ön plana çıkarmaktadır. Tüm

bunlar ile birlikte Amberlist-15 katalizörünün polar aprotik çözücüler içerisinde daha etkin olduğu görülmektedir. Polar protik çözücü içerisinde katalizörün çözücü ile hidrojen bağı yapabilme potansiyeli biyokütle ile oluşacak etkileşimi azaltmaktadır.

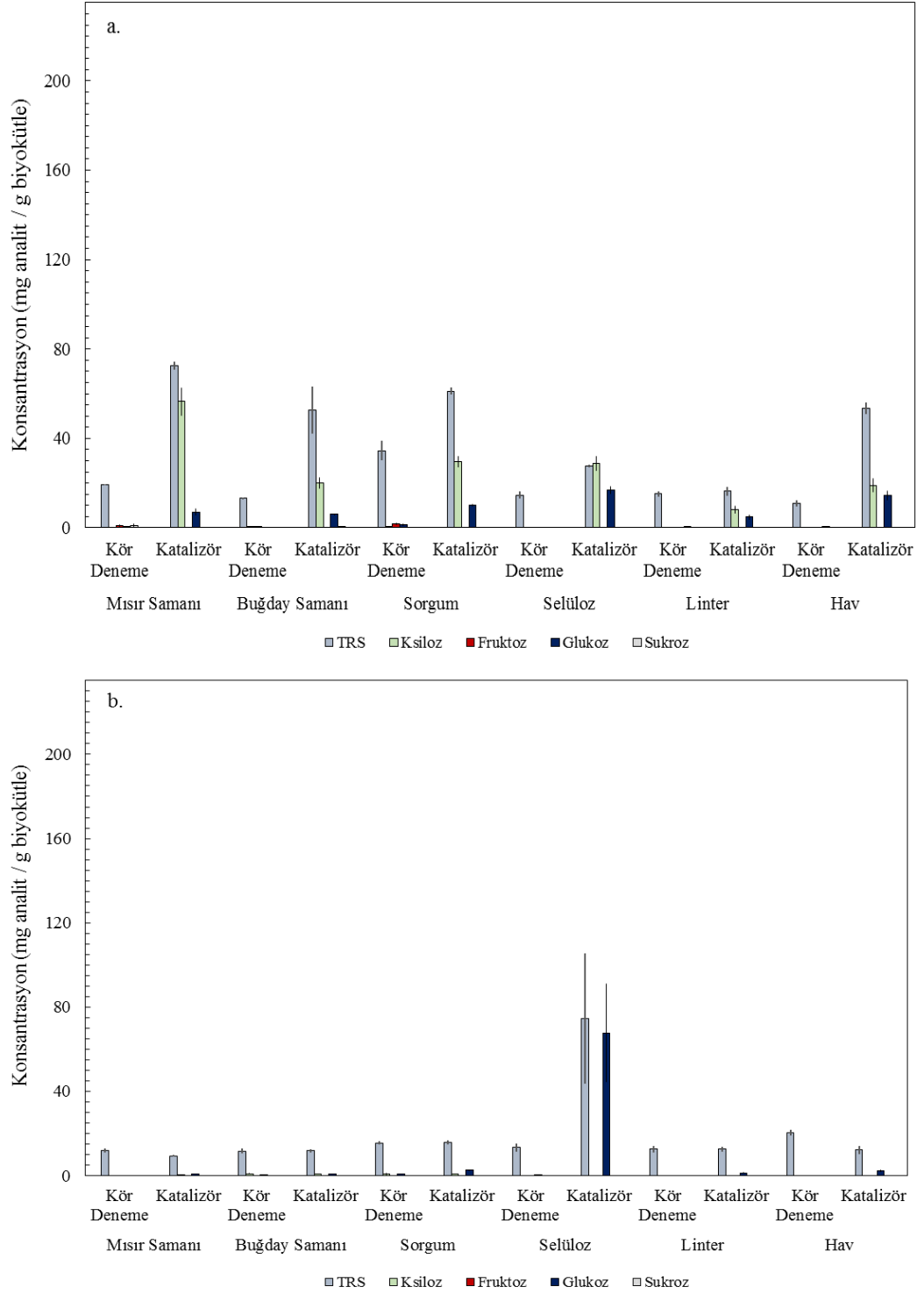


Biyokütle

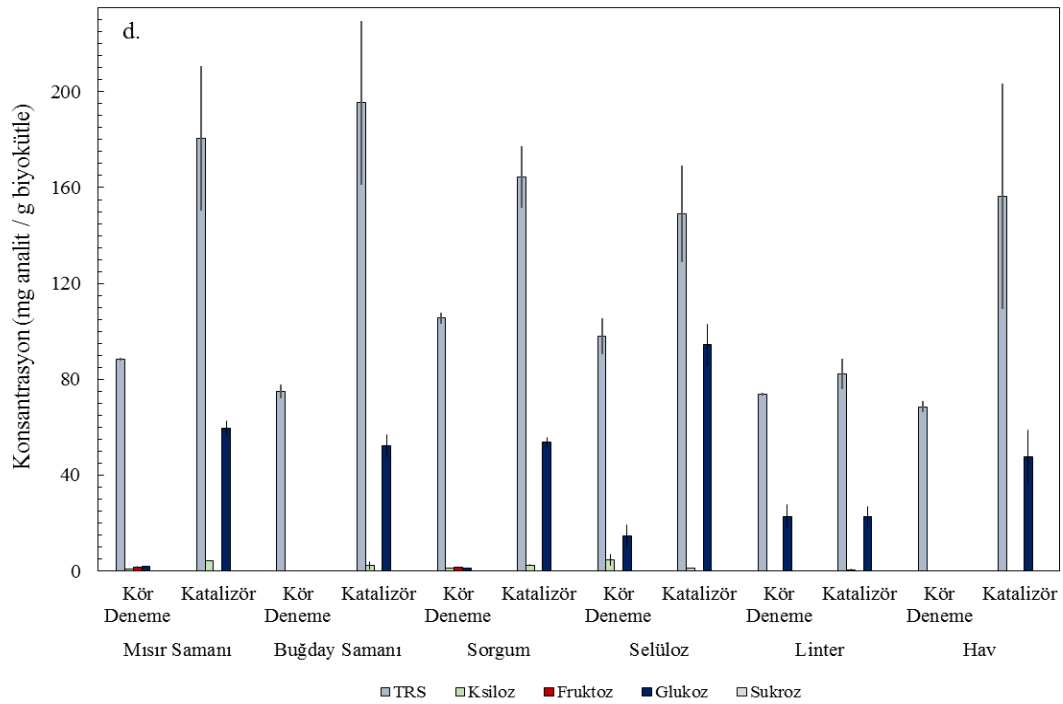
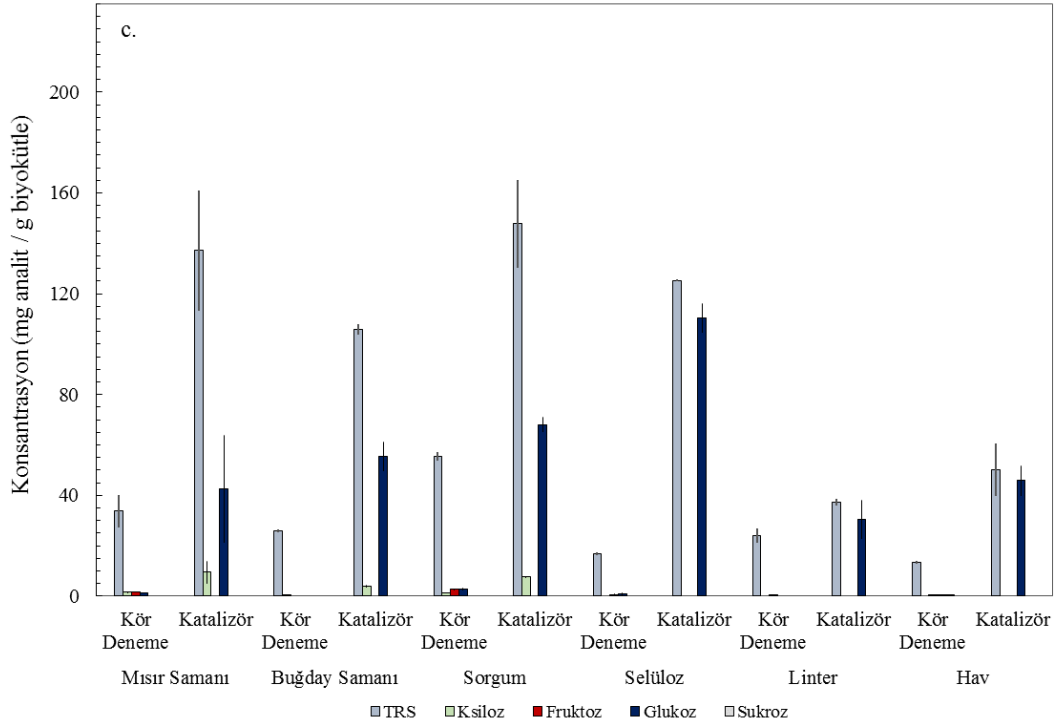
Şekil 3.18 : Farklı organik çözücü ortamlarında biyokütlelerin hidroliz oranları a. Metanol-su, b. Hegzan-su, c. THF-su, d. Aseton-su.

Şekil 3.19'da biyokütlelerin farklı çözücü ortamlarında hidrolizi sonucu elde edilen çözeltinin şeker içerikleri verilmiştir. Çözeltilerin içerdiği toplam indirgen şeker miktarı doğrudan hidroliz oranı ile ilişkilendirilebilmektedir. Metanol-su çözücü ortamında gerçekleştirilen denemelerde katalizör kullanılmadığında monosakkarit miktarının 2 mg'ı geçmediği görülmektedir. Katalizör kullanımı ile glukoz ve ksiloz derişiminin arttığı görülmüştür. En yüksek ksiloz miktarına 56,57±6,18 mg ile mısır samanında, en yüksek glukoz miktarına ise 17,00±1,55 mg ile model bileşik olan selülozda ulaşılmıştır. Kör denemede oluşan düşük miktardaki fruktoz ise katalizör

kullanımı ile tamamen tükenmiştir. Hegzan-su çözücü sisteminin kullanıldığı denemelerde hidroliz oranının düşük olması monosakakritlerin de düşük derişimde elde edilmesine sebep olmuştur. Bu ortamda kayda değer tek veriye selülozun katalizör varlığında hidroliz edilmesi ile (67,69±23,22 mg glukoz) ulaşılmıştır.



Şekil 3.19 : Farklı organik ortamlarında biyokütlelerin karbonhidrat içerikleri a. Metanol-su, b. Hegzan-su, c. THF-su, d. Aseton-su, Katalizör: Amberlist-15.



Şekil 3.19 (Devam) : Farklı organik ortamlarında biyokütlelerin karbonhidrat içerikleri a. Metanol-su, b. Hegzan-su, c. THF-su, d. Aseton-su, Katalizör: Amberlist-15.

Polar aprotik çözücü sisteminin kullanılması ile toplam indirgen şeker içeriği ve diğer karbonhidratların derişiminde artış gözlenmiştir. Hidroliz oranı ile benzer olarak bu çözücü sistemleri arasında aseton-su çözücü sisteminin ön plana çıktığı görülmektedir.

Katalizör kullanımı ise glukoz miktarında artış meydana getirmiştir. THF-su kullanılan sistemde en yüksek glukoz miktarına $110,50 \pm 5,69$ mg ile model bileşikten sağlanırken bunu $68,03 \pm 2,85$ mg ile sorgum takip etmiştir.

Aseton-su çözücü sisteminde ise 1 g model bileşikten $94,35 \pm 8,78$ mg glukoz elde edilmiştir. Lignoselülozik biyoküteller olan mısır samanı, buğday samanı ve sorgumdan elde edilen glukoz miktarında ise dikkate değer bir fark gözlenmemiştir.

Selülozik biyoküteller olan atık hav ve linter kıyaslandığında atık havın ön plana çıkması ise linterin yüksek selüloz içeriği dolayısıyla daha rijit yapısı nedeniyle daha zor hidrolize olması ile açıklanabilir.

Şekil 3.20’de farklı biyokütellerin hegzan, metanol, THF ve aseton ile su karışımından oluşan çözücü ortamında hidrolizi sonucu oluşan katma değeri yüksek kimyasal miktarları verilmiştir.

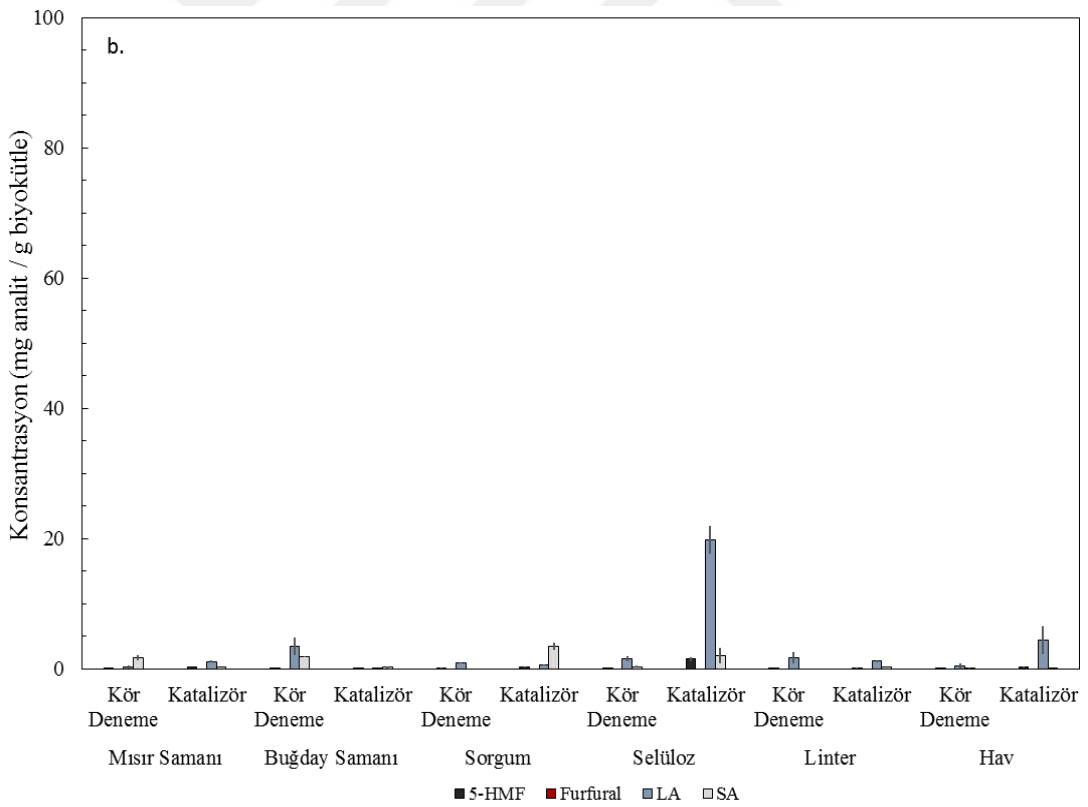
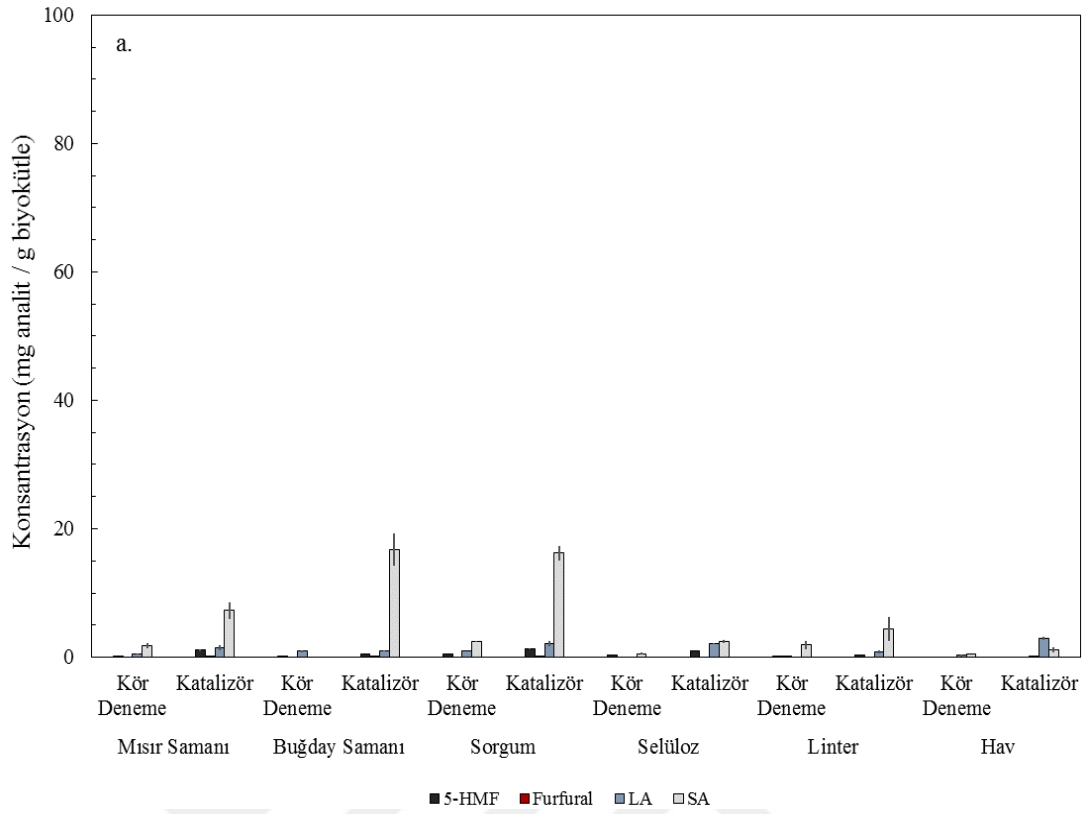
Metanol-su çözücü ortamında kayda değer tek ürün süksinik asittir ve yalnızca katalizör varlığında lignoselülozik biyokütellerin hidrolizi sonucu elde edilebilmiştir.

Hegzan-su ortamında gerçekleştirilen denemeler sonucunda ise yalnızca model bileşik olan selülozun Amberlist-15 varlığına hidrolizi sonucu elde edilen LA miktarı ($19,79 \pm 2,09$ mg/g biyokütle) dikkat çekmektedir.

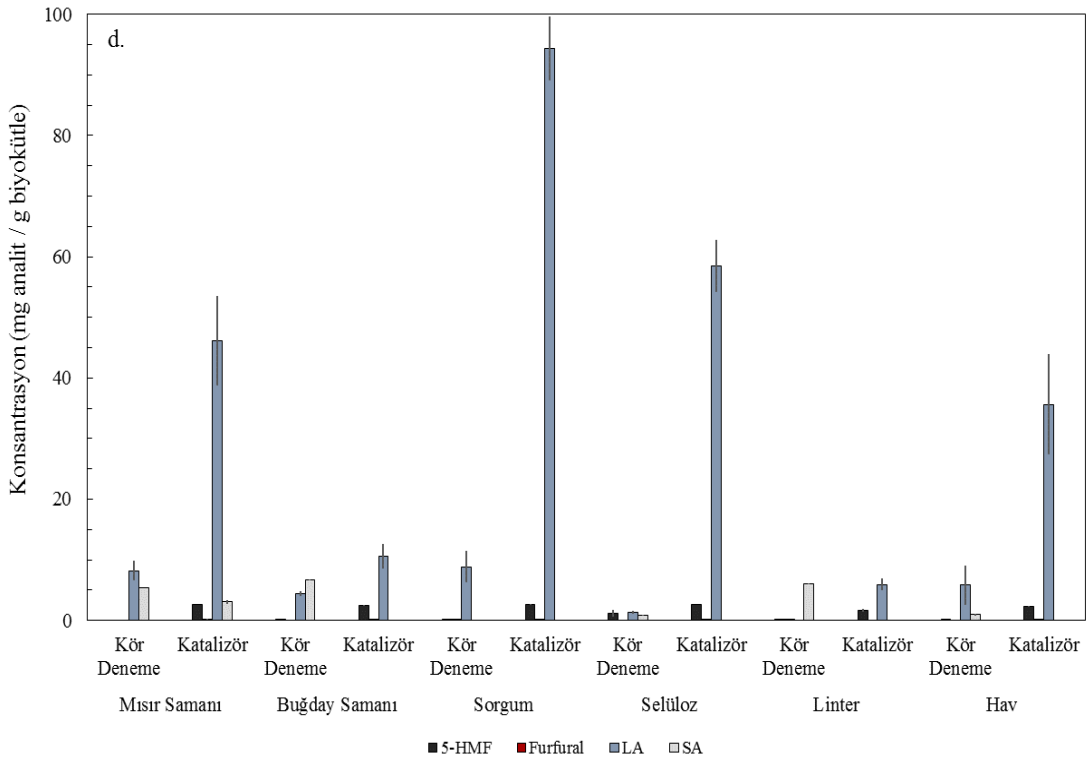
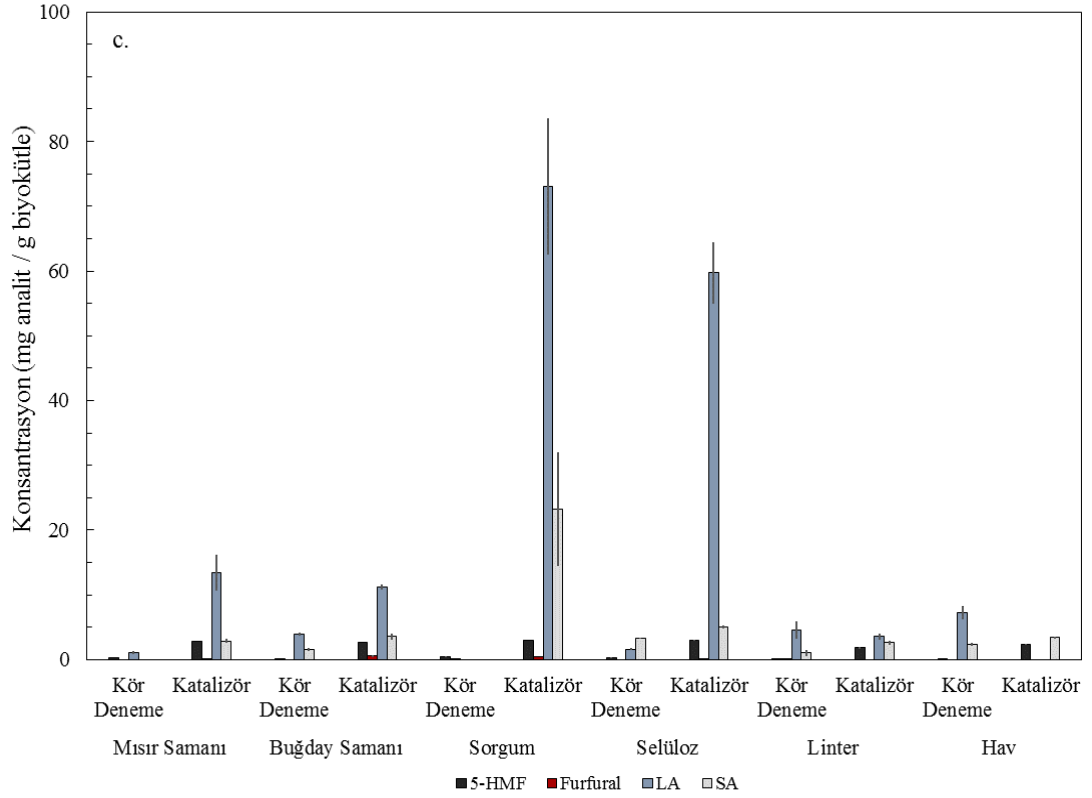
İki fazlı çözücü sistemleri biyokütlenin sulu ortamda hidrolizi sonucu elde edilen monosakkaritlerin katma değeri yüksek kimyasallara dönüştükten sonra, bu kimyasalların daha iyi çözüldüğü organik faza geçmesi sonucu ürün oluşumu reaksiyonunu ürünler lehine kaydırması nedeni ile dikkat çeken sistemlerdir. Ancak yapılan denemelerde kullanılan şartların istenilen etkiyi sağlayamadığı görülmüştür.

Polar aprotik çözücülerin kullanımı katalizörsüz ortamda yüksek aktivite göstermezken Amberlist-15 katalizörünün kullanımı ile bu çözücüler LA’ya dönüşüm reaksiyonlarında etkin hale gelmektedir.

Aseton varlığında elde edilen LA miktarının THF’e kıyasla yüksek olması THF’in nispeten daha yüksek viskozite ve yoğunluk değerlerine sahip olması ve kütle transferini sınırlandırması ile ilişkilendirilmektedir.



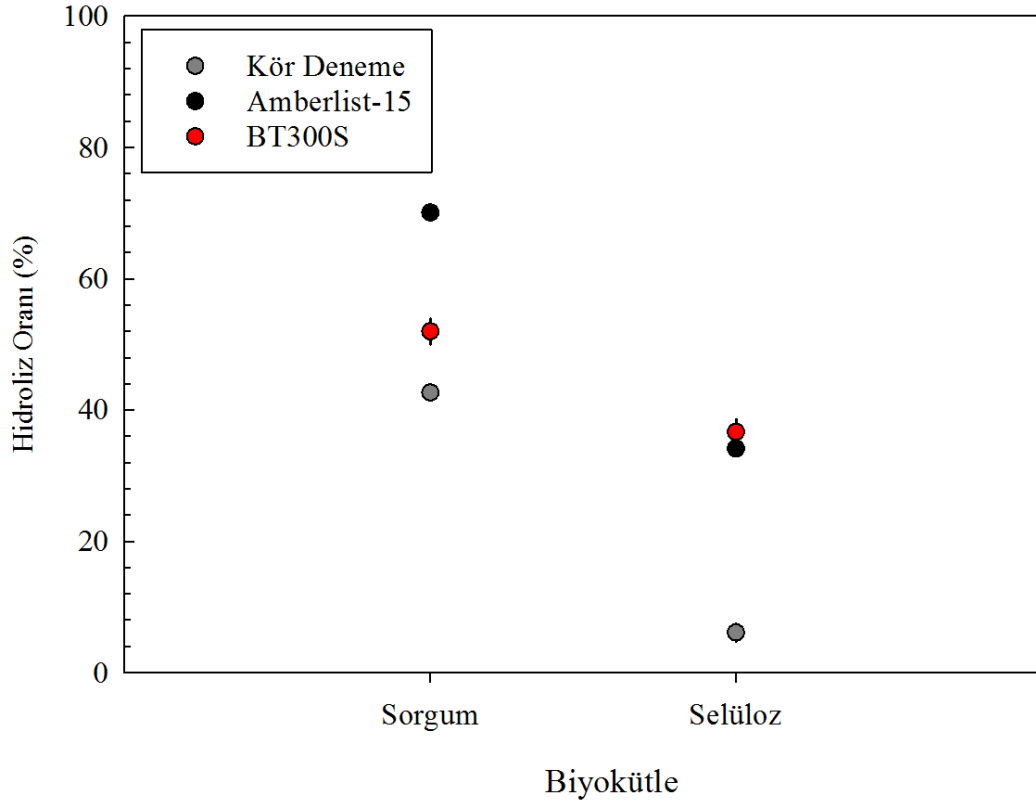
Şekil 3.20 : Farklı organik çözücü ortamlarında biyokütlelerin katma değeri yüksek kimyasal içerikleri a. Metanol-su, b. Hegzan-su, c. THF-su, d. Aseton-su, Katalizör: Amberlist-15.



Şekil 3.20 (Devam) : Farklı organik çözücü ortamlarında biyokütlelerin katma değeri yüksek kimyasal içerikleri a. Metanol-su, b. Hegzan-su, c. THF-su, d. Aseton-su, Katalizör: Amberlist-15.

Şekil 3.21’de sorgum ve selülozun aseton-su çözücü ortamında hidrolizine katalizör türünün etkisi verilmiştir.

Model bileşik ile yapılan çalışmada her iki katalizör de benzer aktivite göstermiş ve hidrolizi yaklaşık % 30 oranında arttırmıştır. Ancak gerçek biyokütlenin hidrolizinde ticari katalizör ön plana çıkmıştır.

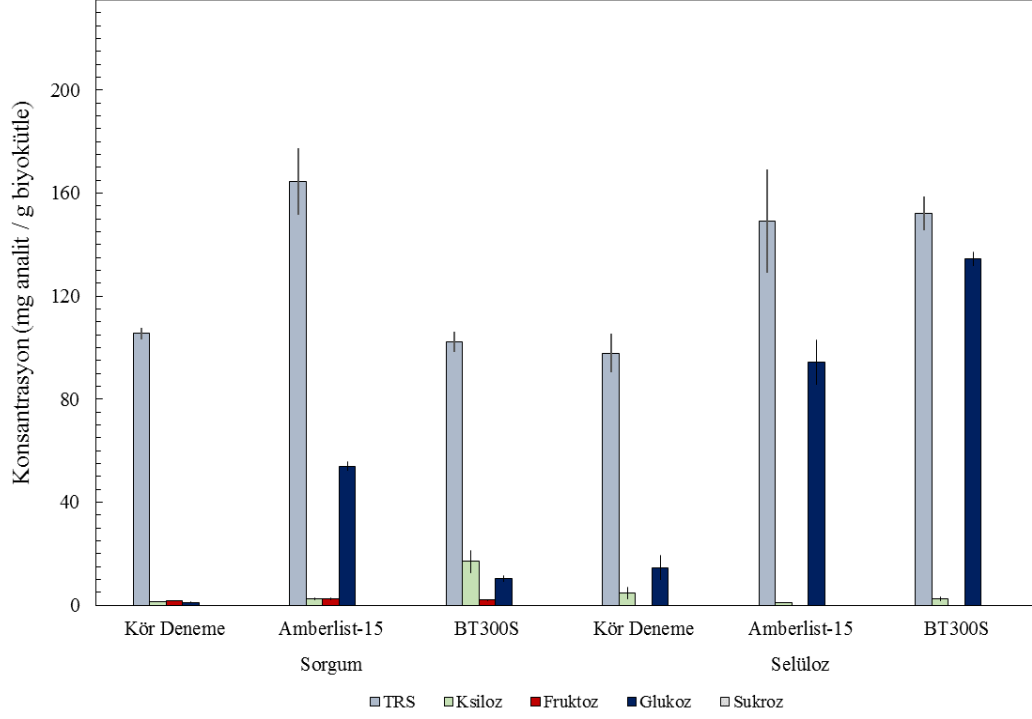


Şekil 3.21 : Aseton-su ortamında Amberlist-15 ve BT300S katalizörlerinin sorgum ve selüloz hidrolizi üzerine etkisi.

Şekil 3.22’de katalizörlerin karbonhidrat eldesi üzerine etkisi verilmektedir. Model bileşik kullanıldığında her iki katalizör de toplam indirgen şeker miktarını arttırırken, biyokütle materyali olarak sorgum kullanıldığında BT300S katalizörünün indirgen şeker içeriğine etkisi olmamıştır.

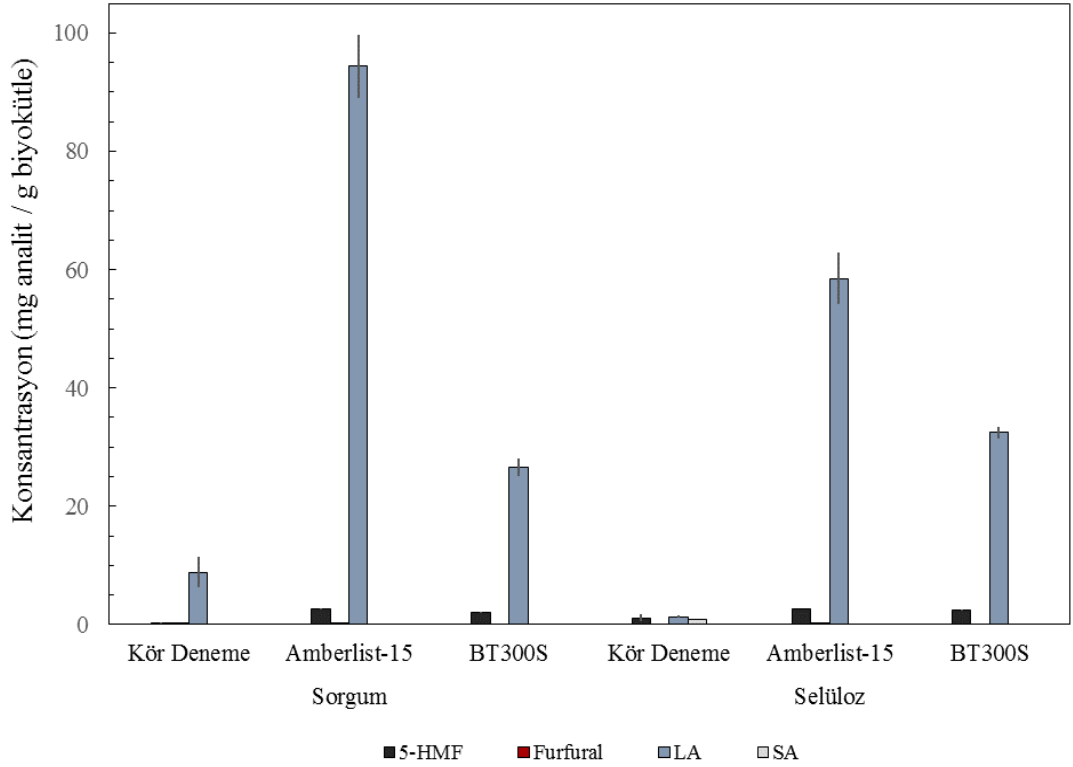
Sorgumun hidrolizi sonucu glukoz miktarlarına bakıldığında Amberlist-15 katalizörü ön plandayken, BT300S katalizörünün ksiloz miktarında artışa sebep olduğu görülmüştür.

Model bileşiğin hidrolizinde ise laboratuvar ortamında hazırlanan BT300S katalizörünün yüksek aktivite gösterdiği görülmektedir. Kör deneme sonucunda 1 g selülozdan $14,61 \pm 4,63$ mg glukoz elde edilirken, Amberlist-15 katalizörü varlığında bu değer $94,35 \pm 8,78$ mg’a, BT300S katalizörü varlığında ise $134,50 \pm 2,59$ mg’a ulaşmaktadır.



Şekil 3.22 : Aseton-su ortamında Amberlist-15 ve BT300S katalizörlerinin sorgum ve selülozdan elde edilen karbonhidrat miktarına etkisi.

Şekil 3.23’de katalizörlerin sorgum ve selülozdan katma değeri yüksek kimyasal eldesi üzerine etkisi incelenmektedir.



Şekil 3.23 : Aseton-su ortamında Amberlist-15 ve BT300S katalizörlerinin sorgum ve selülozdan elde edilen katma değeri yüksek kimyasal miktarına etkisi.

Elde edilen ürünlerde SA ve furfurala rastlanmazken katalizör kullanımı ile LA ve 5-HMF miktarında artış meydana geldiği görülmektedir. 5-HMF miktarında benzer sonuçlar elde edilmesine rağmen hem model bileşiğin hem de lignoselülozik biyokütle olan sorgumun hidrolizi sonucunda levulinik asit dönüşümünün sağlanmasında ticari katalizör olan Amberlist-15 ön plana çıkmaktadır.

BT300S katalizörünün ise model bileşiğin dönüşümünde biyokütlenin dönüşümüne kıyasla daha yüksek aktivite gösterdiği görülmektedir. Hazırlanan katalizör yüzeyinde yapılabilecek modifikasyonlar sonucunda bu etkinliğin arttırılabileceği öngörülmektedir. Bununla birlikte karbon bazlı katalizörler maliyetinin düşük olması, kolay hazırlanması, geri dönüştürülebilir kaynaklardan elde edilmesi, tekrar aktive edilebilmesi gibi avantajlara sahip olması nedeni ile de bu proseste alternatif olarak kullanılabilir hale gelmektedir.

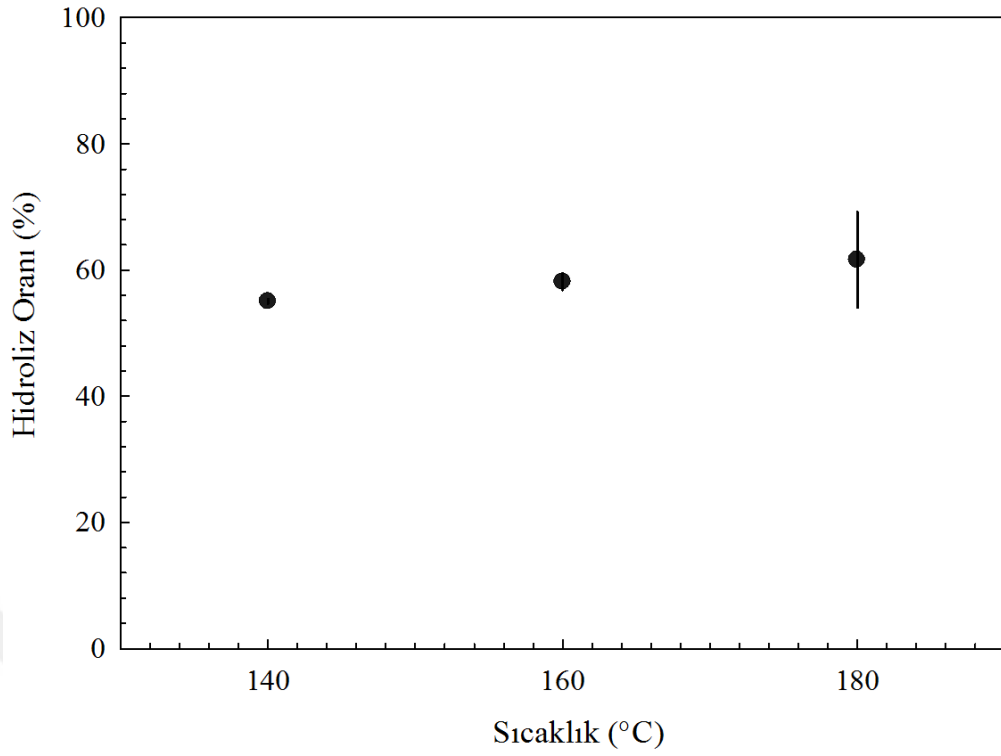
3.5 Biyokütlenin İyonik Sıvı-Su Ortamında Hidroliz ve Dönüşümü

İyonik sıvı-su çözücü ortamında biyokütle materyali olarak mısır samanı, iyonik sıvı olarak [BMIM]HSO₄ kullanılarak hidroliz ve dönüşüm için optimum reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve iyonik sıvı:su oranı belirlenmiştir. Optimum koşullarda denemeler tüm biyoküteller için iyonik sıvı olarak [BMIM]HSO₄ ve literatürde sıklıkla yer alan [BMIM]Cl kullanılarak tekrar edilmiştir.

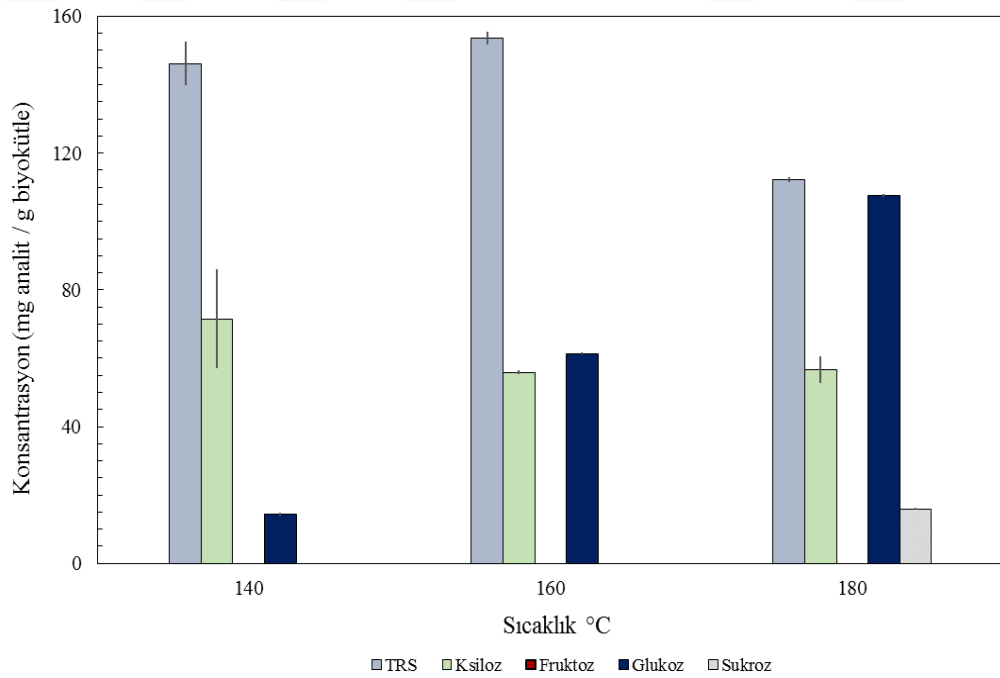
En yüksek verimin elde edildiği biyokütle olan sorgum ve model bileşik olan selüloz için denemeler Amberlist-15 ticari katalizörü ve laboratuvarında hazırlanan BT300S katalizörü kullanılarak gerçekleştirilmiş ve katalizör etkisi incelenmiştir.

3.5.1 [BMIM]HSO₄-su ortamında sıcaklık optimizasyonu

İyonik sıvı-su ortamında yapılan sıcaklık optimizasyonunda IL:su oranı 1:5 (w/w), karıştırma hızı 150 rpm, reaksiyon süresi ise 30 dk olarak sabit tutulmuştur. Reaksiyon sıcaklığı belirlenirken literatürde yer alan çalışmalar göz önünde bulundurularak 3 farklı sıcaklık ile çalışılmasına karar verilmiştir (Liu ve diğ, 2018; Ramli ve Amin, 2014, 2015; Tiong ve diğ, 2017; Wang ve diğ, 2017). Bu koşullarda reaksiyon sıcaklığı 140, 160 ve 180°C olarak değiştirilmiş ve etkisi incelenmiştir. Şekil 3.24’de reaksiyon sıcaklığının artması ile hidroliz oranında büyük bir değişimin olmadığı gözlenmektedir.

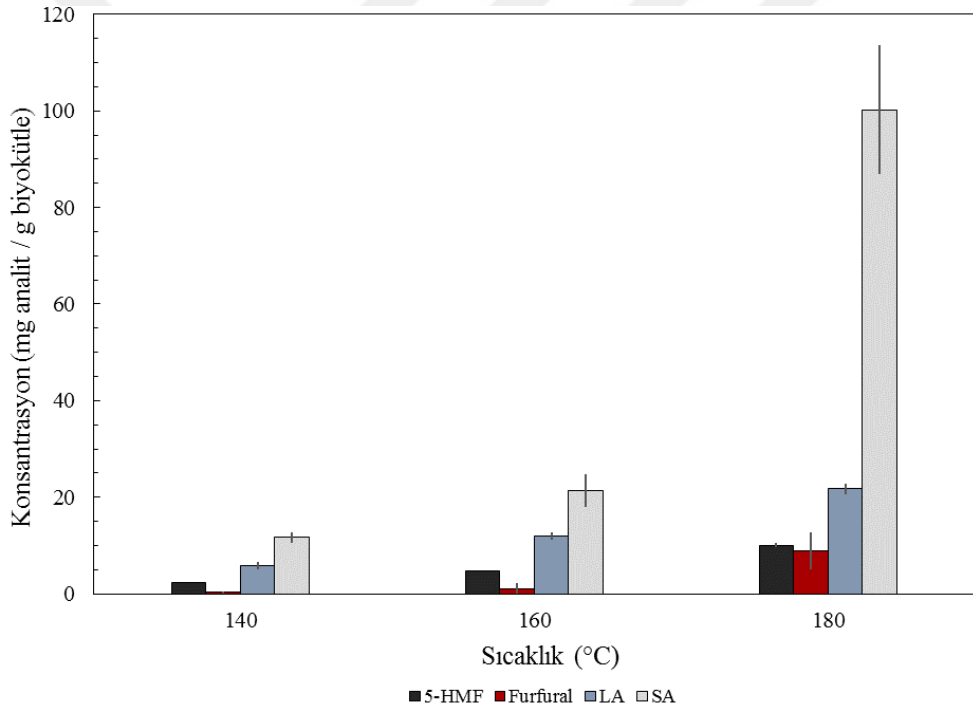


Şekil 3.24 : [BMIM]HSO₄-su ortamında reaksiyon sıcaklığının hidroliz oranına etkisi. Hidrolizat çözeltilerinden elde edilen şeker miktarlarına sıcaklığın etkisi Şekil 3.25'te verilmiştir.



Şekil 3.25 : [BMIM]HSO₄-su ortamında reaksiyon sıcaklığının karbonhidrat miktarına etkisi.

Sıcaklık artışı ile toplam indirgen şeker içeriğinin ve ksiloz miktarının azaldığı gözlenirken, glukoz ve sukroz miktarında ise orantılı olarak artış meydana gelmiştir. Bununla birlikte bu koşullarda fruktoz dedekte edilememiştir. Sıcaklık artışı ile ksilozun dönüşümü artıp miktarı azalırken, biyokütle materyalindeki selülozik yapı parçalanarak glukoz miktarında artışa sebep olmuştur. 140°C sıcaklıkta 14,39±0,51 mg glukoz elde edilirken 180°C çıkılması ile bu değer 107,56±0,4 mg'a ulaşmaktadır. Sıcaklık artışı dönüşüm reaksiyonlarını katalizlediğinden 5-HMF, Furfural, SA ve LA miktarlarında artış gözlenmiş ve 180°C sıcaklıkta tüm ürünlerde en yüksek derişim değerine ulaşılmıştır (Ramli ve Amin, 2014) (Şekil 3.26). Optimizasyon sonucu aldehit ve organik asitler için en yüksek ürün verimine ulaşılan 180°C sıcaklık ile çalışılmasına karar verilmiştir.

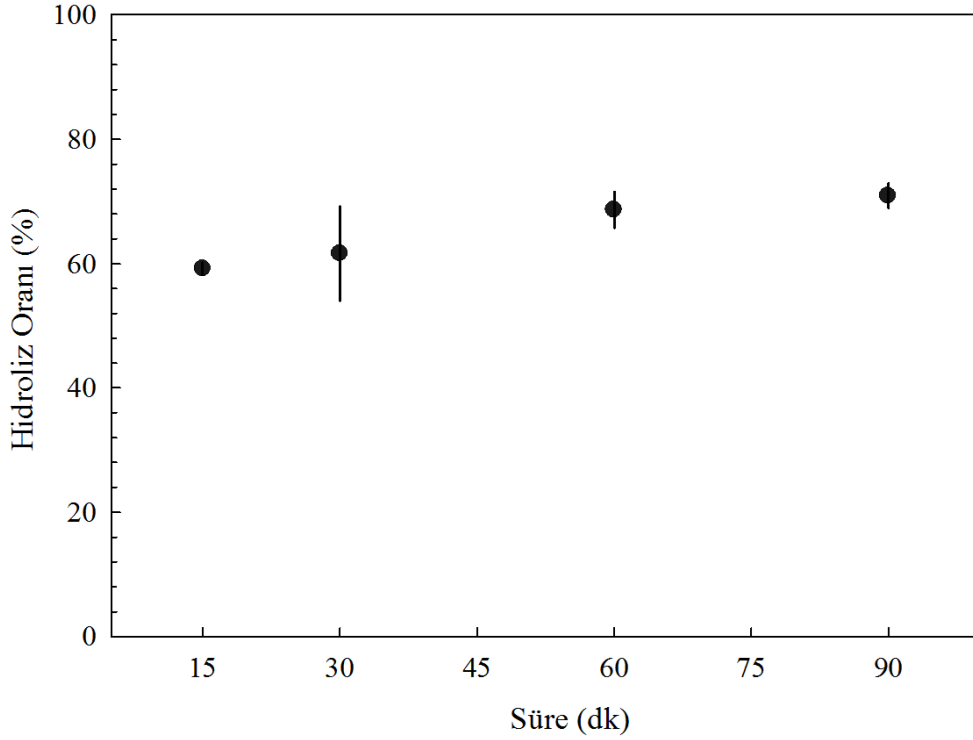


Şekil 3.26 : [BMIM]HSO₄-su ortamında reaksiyon sıcaklığının katma değeri yüksek kimyasal miktarına etkisi.

3.5.2 [BMIM]HSO₄-su ortamında süre optimizasyonu

İyonik sıvı-su ortamında optimum sıcaklığın belirlenmesinin ardından bu sıcaklık değerinde diğer tüm koşullar sabit tutularak uygun reaksiyon süresi belirlenmiştir. Literatürde 30 dk ile 24 saat gibi geniş süreler aralığında çalışmalar bulunmaktadır (Khan ve diğ, 2018; Liu ve diğ, 2018; Luo ve diğ, 2013; Ramli ve Amin, 2014). Özellikle iyonik sıvıların ön işlem basamağında kullanıldığı çalışmalarda sürelerin

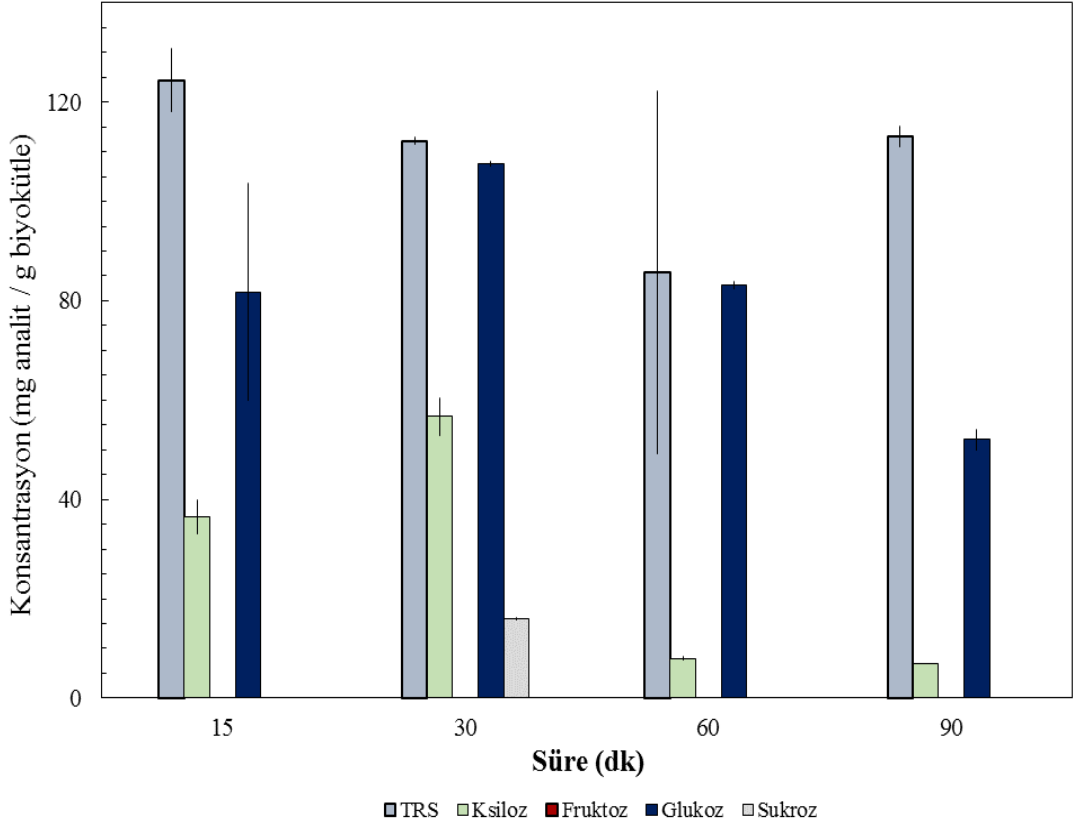
genel olarak 12 saat ve üzerinde olduğu görülmektedir. Kassaye ve ark. yaptığı çalışmada ön işleme tabii tutulmuş biyokütlenin [BMIM]Cl ortamında farklı sıcaklık ve sürelerde hidrolizi sonucu en yüksek toplam indirgen şeker içeriğine 30 dk reaksiyon süresinde ulaşımlardır (Kassaye ve diğ, 2017). Khan ve ark. yaptıkları çalışmada farklı tür iyonik sıvılar kullanarak selülozdan elde edilen LA miktarını belirlemiştir. 100°C sıcaklıkta yapılan denemelerde 1,5 saat sonunda % 45 LA dönüşümü sağlanırken maksimum dönüşüme % 55 LA eldesi ile 3 saat sonunda ulaşılmıştır (Khan ve diğ, 2018). Literatürde yer alan çalışmalar ve enerji tasarrufu göz önünde bulundurularak, organik çözücü-su ortamı ile benzerlik göstermesi ve kıyas yapabilmek adına 15, 30, 60 ve 90 dk reaksiyon sürelerinin denenmesine karar verilmiştir. Şekil 3.27’de verilen değerler göz önünde bulundurulduğunda reaksiyon süresi arttıkça hidroliz oranının arttığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 3.27 : [BMIM]HSO₄-su ortamında reaksiyon süresinin hidroliz oranına etkisi.

İyonik sıvı-su ortamında yapılan denemelerde 15 dk’dan 30 dk’ya çıkılması ile g biyokütle başına ksiloz miktarının 36,40±3,42 mg’dan 56,70±3,85 mg’a, glukoz miktarının 81,81±21,95 mg’dan 107,56±0,40 mg’a ve sukroz miktarının ise 0,00 mg’dan 16,00±0,23 mg’a yükseldiği gözlenmiştir. Sürenin uzatılması ile ürün verimlerinde azalma meydana gelmiştir (Şekil 3.28). Reaksiyon, 30. dk’ya kadar biyokütle materyalindeki selüloz ve hemiselüloz yapısının parçalanması yönünde

ilerlerken, bu süre aşıldıktan sonra oluşan şekerlerin polimerizasyona uğrayarak farklı ürünlere dönüşmesi yönünde ilerlemektedir. Bu nedenle derişimde azalma meydana gelmektedir.

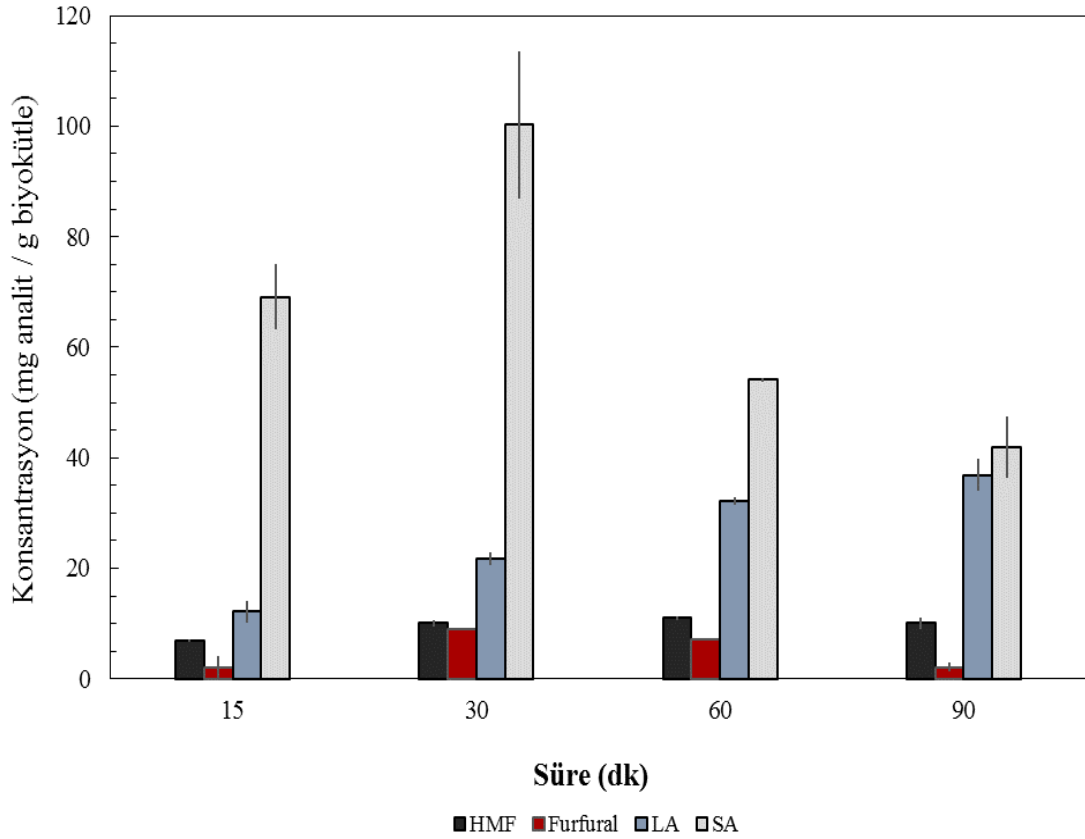


Şekil 3.28 : [BMIM]HSO₄-su ortamında reaksiyon süresinin karbohidrat miktarına etkisi.

Şekil 3.29'da reaksiyon süresinin katma değeri yüksek kimyasal oluşumuna etkisi incelenmektedir. 5-HMF miktarına bakıldığında 15, 30, 60, 90 dk süre için g biyokütle başına sırası ile $6,90 \pm 0,33$, $10,10 \pm 0,48$, $11,00 \pm 0,26$ ve $10,10 \pm 1,05$ mg ürün elde edilmiş ve 30. dk'dan sonra değerin sabit kaldığı görülmüştür. Furfural miktarına bakıldığında reaksiyon süresinin 15 dk'dan 30 dk'ya çıkarılması ile ürün veriminin 4 katına çıktığı, 60 dk'ya çıkarılması ile değer benzer seyrederken 90 dk'ya çıkılması ile azaldığı gözlenmiştir.

SA için en yüksek verime 30. dk'da g biyokütle başına $100,20 \pm 13,31$ mg ürün elde edilerek ulaşılmıştır. LA miktarında ise sıcaklık arttıkça ürün verimi artmış ve 90 dk sonunda 1 g mısır samanından $36,90 \pm 2,90$ mg ürün elde edilmiştir. Hidrolizat çözeltilerinde yapılan analizler sonucunda en yüksek şeker ve katma değeri yüksek

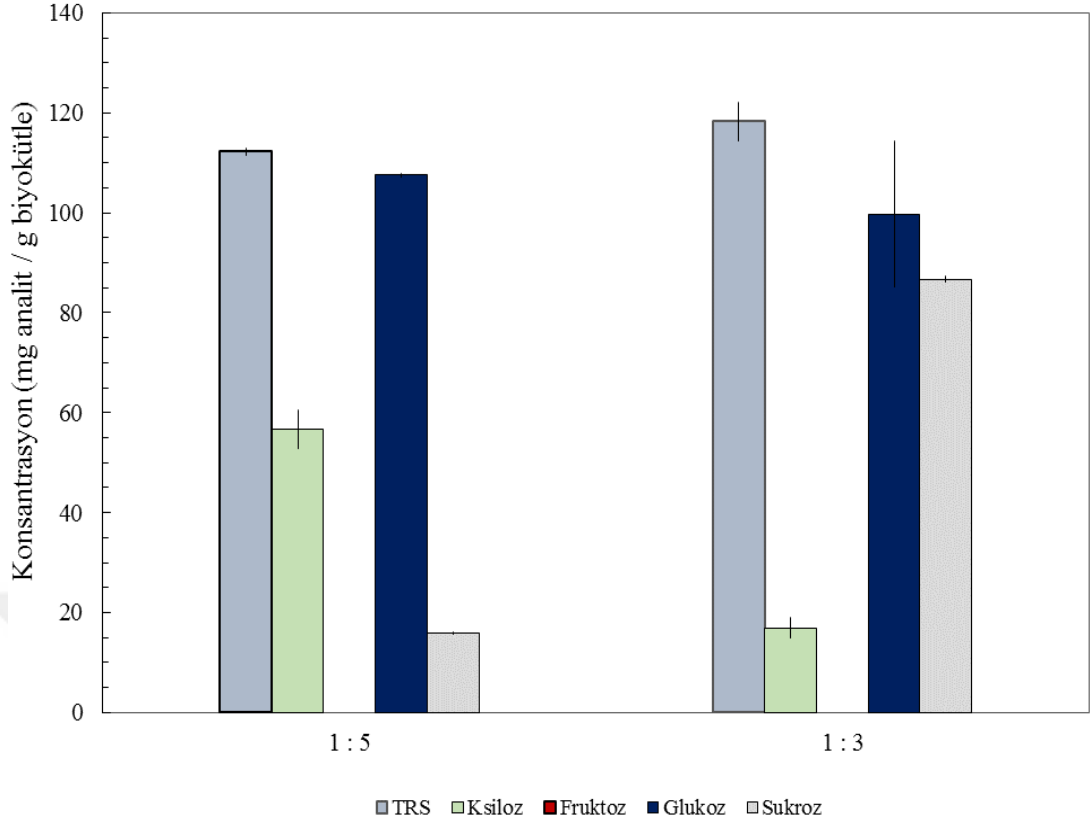
kimyasal verimine 30 dk ile ulaşıldığından; enerji, maliyet ve zaman tasarrufu göz önünde bulundurularak bu reaksiyon süresinde çalışılmasına karar verilmiştir.



Şekil 3.29 : [BMIM]HSO₄-su ortamında reaksiyon süresinin katma değeri yüksek kimyasal miktarına etkisi.

3.5.3 [BMIM]HSO₄-su ortamında çözücü oranı optimizasyonu

Belirlenen sıcaklık ve süre değerlerinde yapılan denemeler, toplam çözücü miktarı sabit tutularak reaksiyon ortamındaki iyonik sıvı miktarı artırılıp tekrar edilmiştir. İyonik sıvı:su oranı 1:5 (w/w) iken yapılan deneme sonucunda mısır samanının % 64,64±7,66'sı hidroliz olurken bu oran 1:3 olarak değiştirildiğinde % 67,22±1,73'ü hidroliz olmuştur. Bu artışın sebebi iyonik sıvı ile katı biyokütle yapısında bulunan moleküller arasında oluşan hidrojen bağı sayesinde çözünürlüğün artmasıdır. Ortamdaki su, iyonik sıvı anyonunu inhibe edeceğinden su miktarının artması hidroliz oranını düşürmüştür (Yufan Wang, 2017). Şekil 3.30'da çözücü oranı değiştirilerek yapılan denemeler sonucunda elde edilen şeker içerikleri mg analit/g biyokütle olarak verilmiştir. İyonik sıvı miktarının artırılması ile ksiloz miktarı azalırken sukroz miktarı artmıştır. Çalışılan koşullarda çözücü oranının toplam indirgen şeker içeriği ve glukoz miktarı üzerine net bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir.



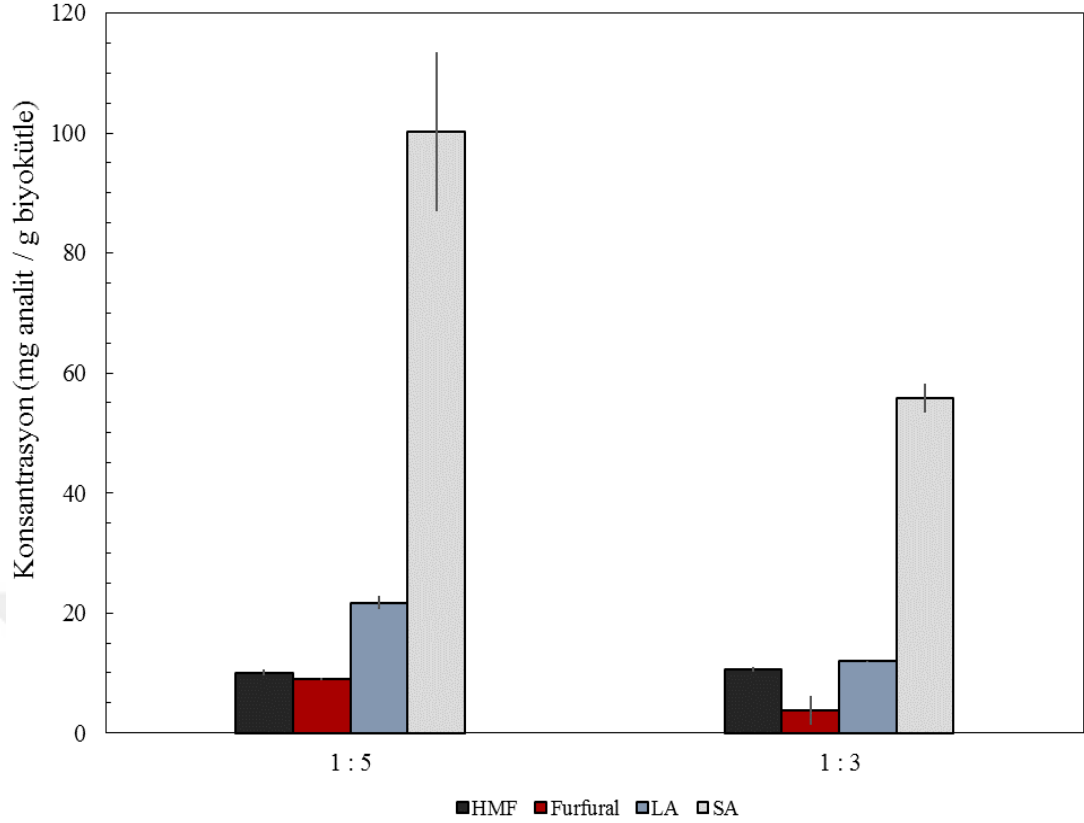
Şekil 3.30 : [BMIM]HSO₄-su ortamında çözücü oranının karbonhidrat miktarına etkisi.

Reaksiyon ortamında iyonik sıvı oranının artırılmasının 5-HMF eldesi üzerine etkisi gözlenmezken LA, SA ve furfural eldesinde azalma meydana geldiği Şekil 3.31’de görülmektedir.

Bernardo ve ark. farklı oranlarda su ve IL içeren çözelti ortamında 140°C sıcaklıkta 90 dk boyunca buğday samanını hidroliz etmiş ve elde edilen pentozların (ksiloz ve arabinoz) miktarlarını tayin etmişlerdir. Çalışma sonucunda IL miktarının % 30’a (w/w) ulaşana dek artırılmasının ürün verimini artırdığını, ancak bu değerün üstüne çıkıldığında iyonik sıvının negatif etki gösterdiğini belirtmişlerdir (Bernardo ve diğ, 2019).

Wei ve ark. ise yaptıkları çalışmada baklagil samanlarını [BMIM]Cl ortamında % 9,8 oranında hidroliz ederken, reaksiyon ortamına % 20 oranında su eklediklerinde bu oranın % 29,1’e yükseldiğini görmüşlerdir (Wei ve diğ, 2012).

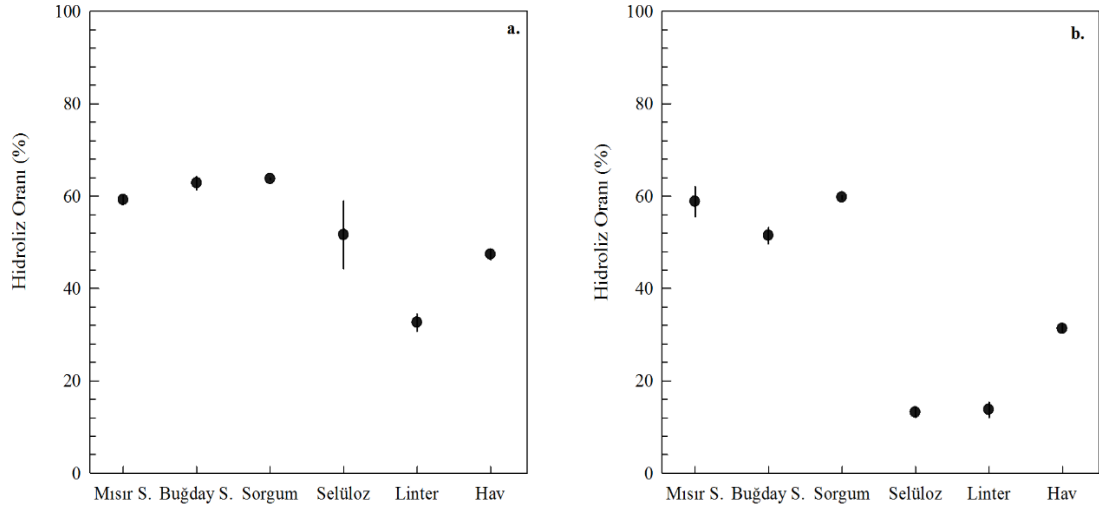
Elde edilen katma değeri yüksek kimyasal miktarlarında meydana gelen azalma ve çözücü toksisitesi dikkate alınarak 1:5 (w/w) iyonik sıvı:su çözücü oranında çalışılmasına karar verilmiştir.



Şekil 3.31 : [BMIM]HSO₄-su ortamında çözücü oranının katma değeri yüksek kimyasal miktarına etkisi.

3.5.4 IL-su ortamında optimum koşullarda farklı biyokütellerin hidroliz ve dönüşümü

Reaksiyonlar tüm biyoküteller için 1:5 (w/w) IL:su oranındaki çözücü ortamında, 180°C sıcaklıkta, 150 rpm karıştırma hızı ile 30 dk boyunca iyonik sıvı olarak [BMIM]Cl ve [BMIM]HSO₄ kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.32). Lignoselülozik biyokütle materyallerinin hidroliz oranları hemiselüloz yapısının parçalanmasının daha kolay olması ve yapı rijiditesinin daha düşük olması nedeniyle selülozik biyokütle materyallerinden yüksektir. İyonik sıvı türü lignoselülozik materyallerin hidrolizine etki etmezken, selülozik biyokütelerde halojen anyonu içeren iyonik sıvının kullanılması ile hidroliz oranının düştüğü görülmektedir. [BMIM]HSO₄'ın termal kararlılığının yüksek olması, yüksek asidik karakterde olması ve hidrojen bağı yapabilme yeteneğine sahip olması hidroliz verimini arttırmada etkin görev almaktadır. Selülozik biyokütellerden olan atık havın lintere kıyasla daha iyi hidroliz olmasının sebebi linterin daha rijit yapıda selüloz içermesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.32 : Farklı iyonik sıvı ortamlarında farklı biyokütlelerin hidroliz oranları a. [BMIM]HSO₄, b. [BMIM]Cl

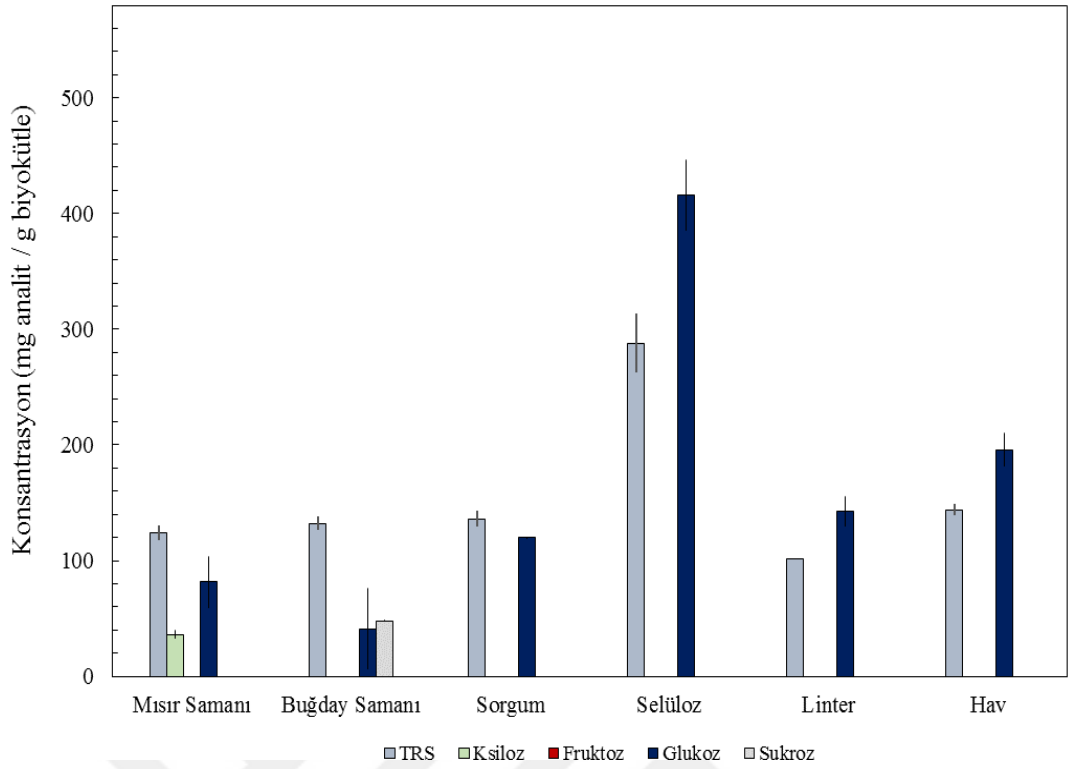
Sun ve ark. yaptığı çalışmada [BMIM]Cl varlığında güney sarı çamını 110°C sıcaklıkta 16 saat sonunda % 26 oranında hidroliz edebilmişlerdir (N. Sun ve diğ., 2009). [BMIM]Cl varlığında yapılan denemeler sonucunda lignoselülozik biyokütlelerin hidroliz oranının % 50'nin üzerinde olması hidroliz basamağının başarı ile gerçekleştirildiğini göstermektedir. [BMIM]HSO₄ varlığında ise katalizör kullanımı ile selülozun % 77,08±1,37 oranında hidrolizi sağlanabilmiştir.

Biyokütlelerin hidrolizi sonucu elde edilen şeker içerikleri Şekil 3.33 ve Şekil 3.34'de verilmiştir. [BMIM]Cl ile yapılan denemelerde hidrolizat çözeltilerinin şeker içerikleri örneklerin HPLC'de analize uygun olmaması sebebi ile UV-VIS cihazı ile toplam indirgen şeker olarak belirlenmiştir.

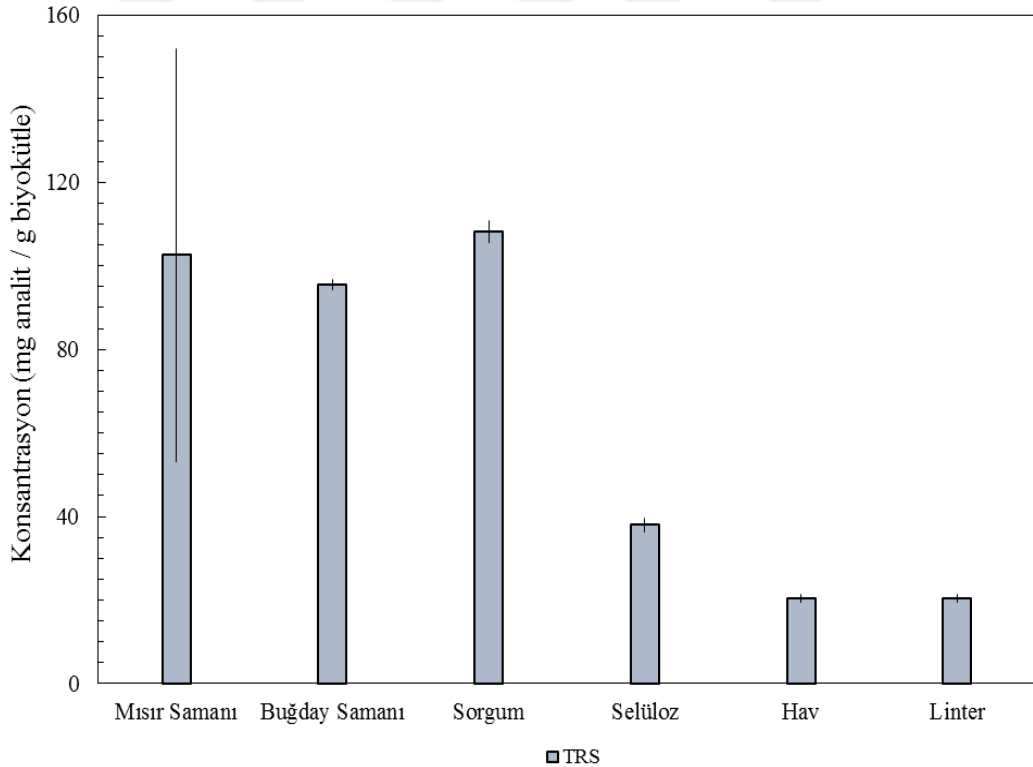
[BMIM]HSO₄ ile yapılan denemelerde etkin olarak elde edilen monosakkarit glukozdur. Selülozik biyokütlelerin hidroliz oranlarının lignoselülozik materyallere kıyasla düşük olmasına karşın glukoz içerikleri daha yüksektir.

Glukozun selüloz hidrolizi sonucu elde edildiği göz önünde bulundurulduğunda lignoselülozik biyokütlelerde seçimli olarak hemiselüloz yapısının hidroliz olduğu sonucuna varılmaktadır. [BMIM]HSO₄ ortamında lignoselülozik biyokütleler içerisinde en yüksek glukoz miktarı (119,78±0,63 mg) sorgumdan sağlanırken, selülozik biyokütleler arasında atık hav (195,90±14,35 mg) ön plana çıkmaktadır.

Model bileşik olan selülozda ise glukoz içeriği, en yüksek verime sahip olan atık havdan elde edilen miktarın yaklaşık 2 katı kadardır.



Şekil 3.33 : [BMIM]HSO₄-su ortamında farklı biyokütellerin karbonhidrat içerikleri.



Şekil 3.34 : [BMIM]Cl-su ortamında farklı biyokütellerin toplam indirgen şeker içerikleri.

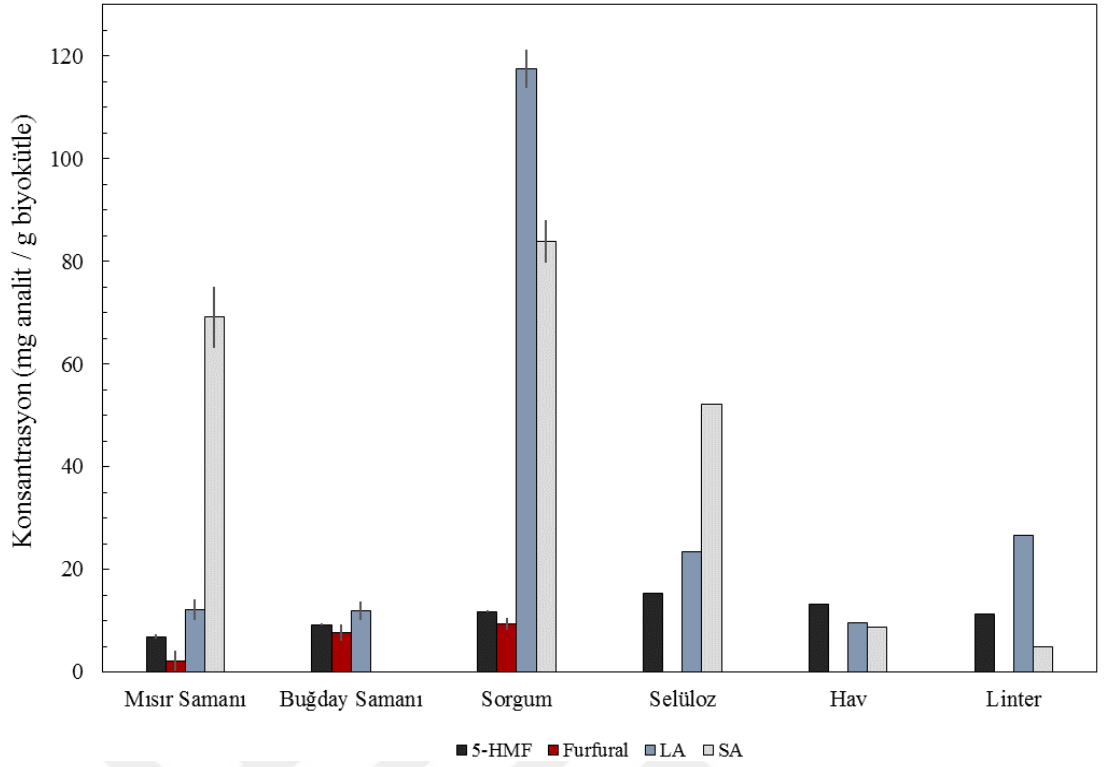
Diğer biyokütle materyallerinden farklı olarak mısır samanında ksiloza rastlanırken, buğday samanında sukroz oluşmaktadır. Toplam indirgen şeker içeriğine bakıldığında

selüloz hidrolizi sonucu 1g reaktant başına $287,74 \pm 25,41$ mg ürün elde edilirken, biyokütlelerde en yüksek verime $143,90 \pm 5,04$ mg ürün elde edilerek atık havda ulaşılmıştır. Diğer biyokütlelerin içerdiği indirgen şeker miktarı arasında büyük bir fark gözlenmezken, linterden $101,24 \pm 0,30$ mg olarak en düşük miktarda ürün elde edilmiştir.

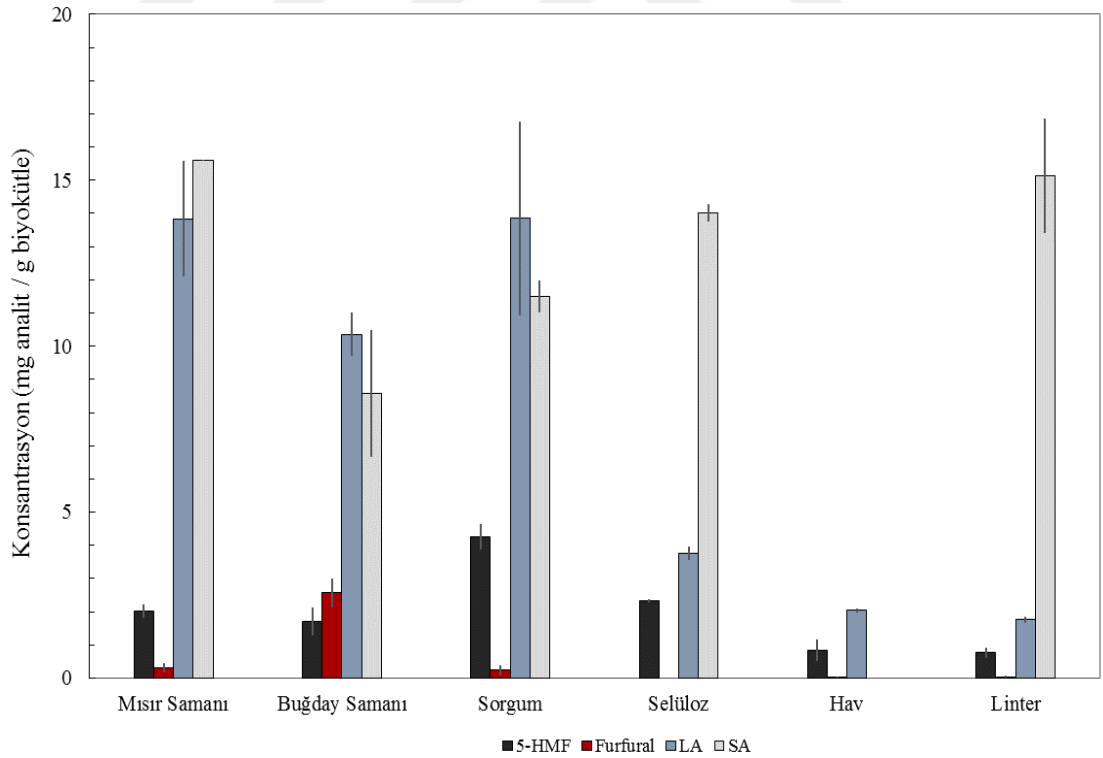
[BMIM]HSO₄ kullanılan sistemde elde edilen toplam indirgen şeker içeriği selülozik biyokütlelerde yüksek iken, IL olarak [BMIM]Cl kullanıldığında lignoselülozik biyokütlelerden elde edilen toplam indirgen şeker içeriği daha yüksektir. Bunun temel nedeni [BMIM]Cl varlığında yapılan reaksiyonlarda selülozik biyokütlelerin hidroliz edilememesidir.

Hidroliz oranının [BMIM]Cl varlığına düşük olması ise pH etkisi ile açıklanabilmektedir. [BMIM]Cl-su çözücü ortamında ortam pH'sı 6,08 iken, [BMIM]HSO₄-su ortamında pH 1,41'dir. Asidik koşullar selüloz hidrolizini katalizlemektedir. Lignoselülozik biyokütlelerin ise her iki iyonik sıvıda da benzer oranda hidrolize olması toplam indirgen şeker içeriklerinin yakın değerlerde çıkmasına sebep olmuştur.

Şekil 3.35 ve Şekil 3.36'da aynı koşullarda [BMIM]HSO₄ ve [BMIM]Cl ortamında yapılan denemeler sonucunda elde edilen katma değeri yüksek kimyasal miktarları verilmiştir. Kullanılan iki iyonik sıvı kıyaslandığında halojen içeren IL varlığında çözeltilerin içerdiği ürün miktarının çok düşük değerlerde kaldığı görülmüştür. Bunun en temel nedeni [BMIM]Cl-su ortamında biyokütle içeriğinde bulunan selülozik yapının hidroliz edilememesi ve yeteri miktarda monosakkarit elde edilememesidir. Lignoselülozik biyokütlelerden elde edilen indirgen şeker miktarları her iki iyonik sıvı için de benzer olmasına karşın [BMIM]HSO₄ ortamında ürünlere dönüşüm artmıştır. Kullanılan iyonik sıvının sadece biyokütlenin hidrolizine değil dönüşüm reaksiyonlarına da katkısı olduğu görülmektedir. İki tür IL ile hazırlanan çözücü ortamlarının viskozite ve yoğunluk değerleri birbirine yakın seyretmesine rağmen bu değerler göz önünde bulundurulduğunda daha düşük viskozite ve yoğunluğa sahip olması ve halojen içeren IL'nin bulunduğu ortamda kütle transferinin daha kolay olması nedeni ile ön plana çıkması beklenmektedir. Ancak ortamda asit katalizli reaksiyonların baskın olduğu düşünüldüğünde çözeltiler arasındaki pH farkının yüksek olması sonucu [BMIM]HSO₄ ortamında yüksek verimin elde edilmesi beklenen bir durumdur.



Şekil 3.35 : [BMIM]HSO₄-su ortamında farklı biyokütlelerin katma değeri yüksek kimyasal içeriği



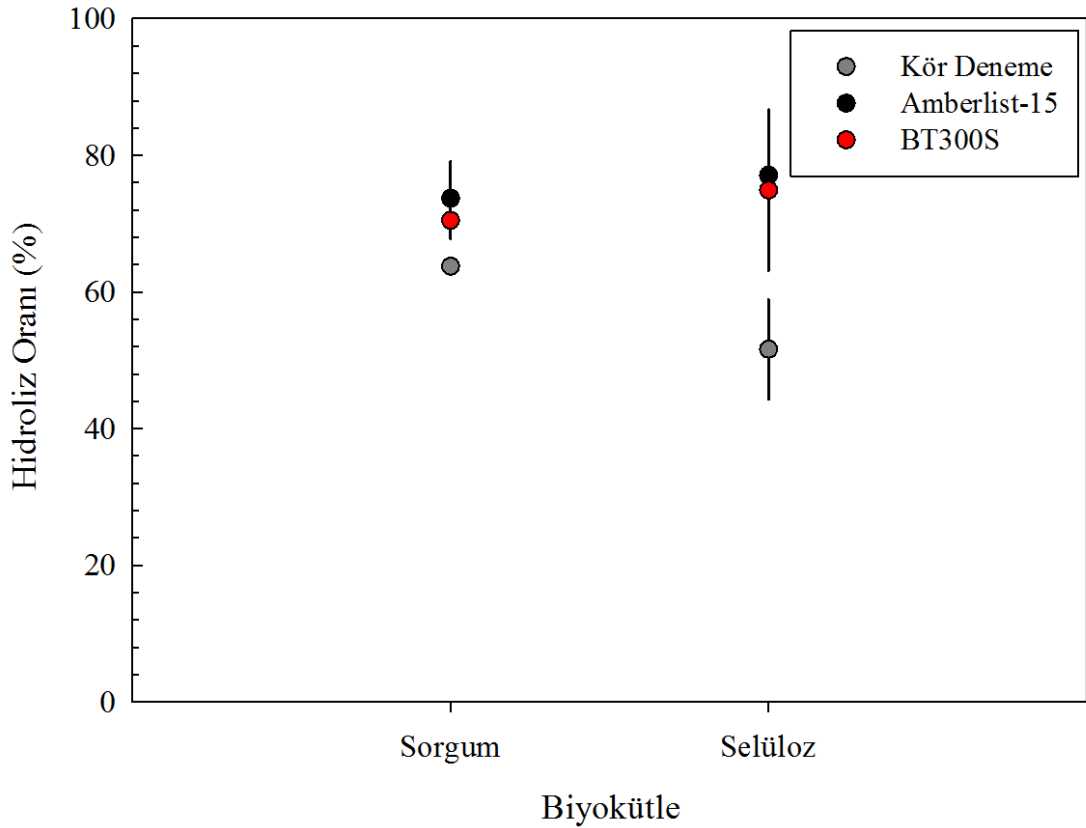
Şekil 3.36 : [BMIM]Cl-su ortamında farklı biyokütlelerin katma değeri yüksek kimyasal içeriği

Zhou ve ark. bambu filizi kabuğunu ZnCl₂ katalizörü varlığında [BMIM]Cl içerisinde 132,7°C sıcaklıkta 85 dk boyunca hidroliz etmiş ve % 38,2 oranında LA verimi

sağlamışlardır (Zhou ve diğ, 2013). Çalışma sonucunda 1 g bambu kabuğundan 158 mg LA elde edildiği görülmektedir. Bu değer [BMIM]Cl varlığında en yüksek LA miktarına ulaşılan sorgumun (13,85±2,93) yanında çok yüksek kalmaktadır. Bunun en temel nedeni ortamda katalizör bulunmamasıdır.

Cunshan Zhou ve ark. yaptıkları çalışmada bambu kabuğunu [BMIM]HSO₄ çözücü ortamında 145°C sıcaklıkta 104 dk boyunca hidroliz etmiş ve % 17,9 oranında LA verimi sağlamışlardır (Zhou ve diğ, 2013). Bu oran 1 g biyokütleden 67,7 mg LA eldesine tekabül etmektedir. Yapılan çalışmada ise 1g sorgumun hidrolizi sonucunda 117,38±3,73 mg LA elde edilmiş ve literatürde yer alan bu çalışmaya kıyasla iki katlık bir artış sağlandığı görülmüştür.

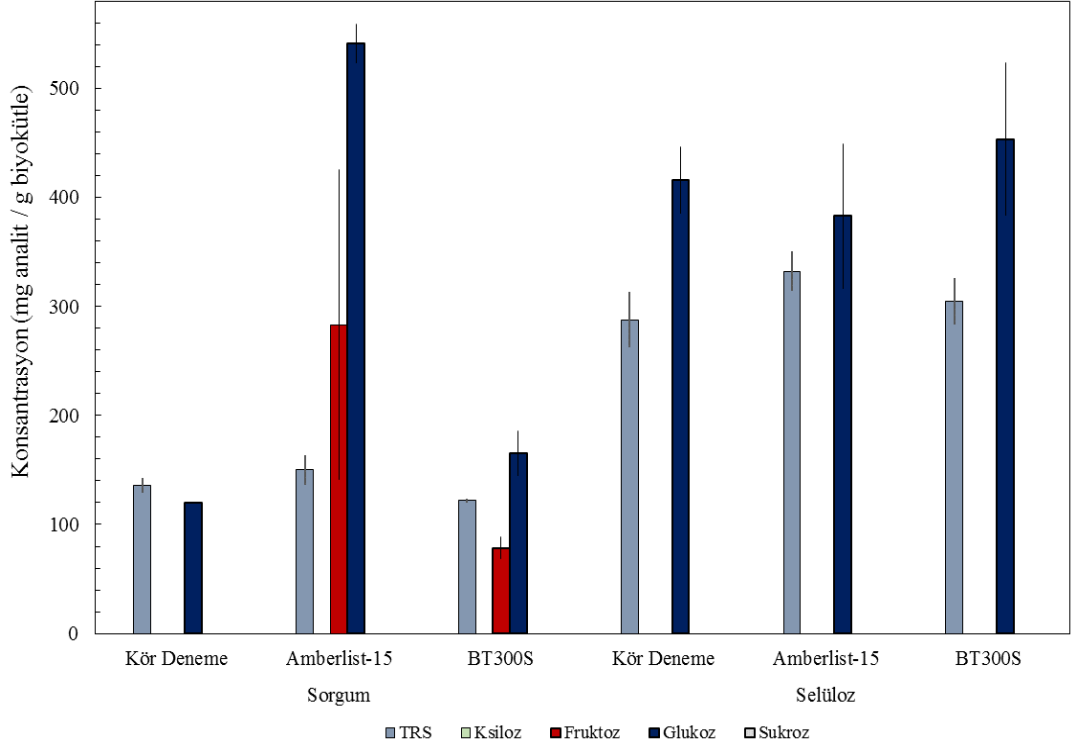
Şekil 3.37’de [BMIM]HSO₄-su ortamında katalizörlerin selüloz ve sorgum hidrolizi üzerine etkisi incelenmektedir. Hem model bileşik hem de biyokütlenin hidrolizinde her iki katalizörün de (Amberlist-15, BT300S) pozitif etkisi olduğu görülmektedir.



Şekil 3.37 : [BMIM]HSO₄-su ortamında Amberlist-15 ve BT300S katalizörlerinin sorgum ve selüloz hidrolizi üzerine etkisi.

Şekil 3.38’de sorgum ve selülozun Amberlist-15 ticari katalizörü ve laboratuvar ortamında hazırlanan BT300S katalizörü varlığında hidrolizi sonucu elde edilen şeker miktarları yer almaktadır. Toplam indirgen içeriğinde kör deneme ile katalizör

kullanılan denemeler arasında fark gözlenmemektedir. Bununla birlikte katalizör varlığında sorgumun hidrolizi sonucunda fruktoz oluşumu söz konusudur. BT300S katalizörünün glukoz oluşumunda meydana getirdiği artış göz ardı edilebilecek düzeyde iken, Amberlist-15 ticari katalizörünün sorgumdan glukoz eldesinde yaklaşık 5 katlık bir artış meydana getirdiği görülmektedir.



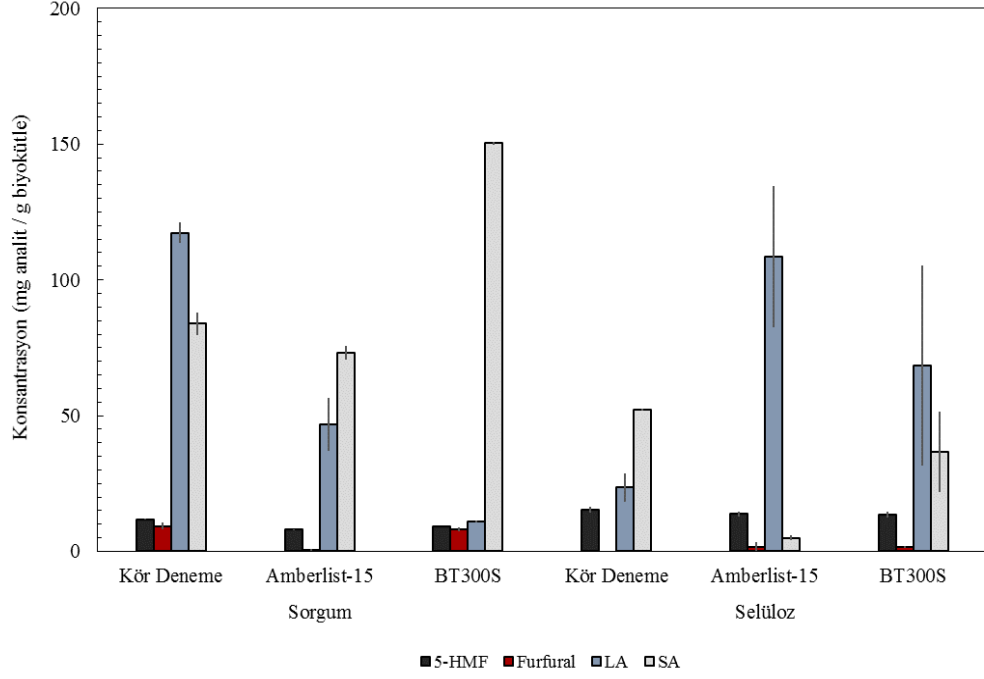
Şekil 3.38 : [BMIM]HSO₄-su ortamında Amberlist-15 ve BT300S katalizörlerinin sorgum ve selülozdan karbonhidrat eldesine etkisi.

Şekil 3.39’da sorgum ve selülozun [BMIM]HSO₄-su ortamında katalizör varlığında hidrolizi sonucu elde edilen katma değeri yüksek kimyasal miktarları verilmiştir. Değerlere bakıldığında katalizör kullanımının 5-HMF ve furfural eldesi üzerine etkisi olmadığı görülmektedir.

Her iki katalizörün de model bileşik olan selüloz hidrolizi sonucunda oluşan LA miktarına katkısı olduğu gözlenirken, gerçek biyokütle varlığında katalizör kullanımının LA eldesi üzerine deaktive edici özelliği olduğu görülmektedir. SA eldesinde katalizör kullanımı ile lignoselülozik biyokütleden elde edilen miktarda kör denemeye kıyasla artma gözlenmiştir.

Model bileşik olan selüloz hidrolizinden elde edilen SA miktarında katalizör kullanımı ile azalma meydana gelmiştir. SA için en yüksek verime g biyokütle başına

150,39±0,56 mg olarak sorgumdan BT300S katalizörü varlığında ulaşılrken, LA için 108,57±26,15 mg değerine selülozun Amberlist-15 ticari katalizörü varlığında hidrolizi sonucu ulaşılmıştır.



Şekil 3.39 : [BMIM]HSO₄-su ortamında Amberlist-15 ve BT300S katalizörlerinin sorgum ve selülozdan katma değeri yüksek kimyasal eldesi üzerine etkisi.

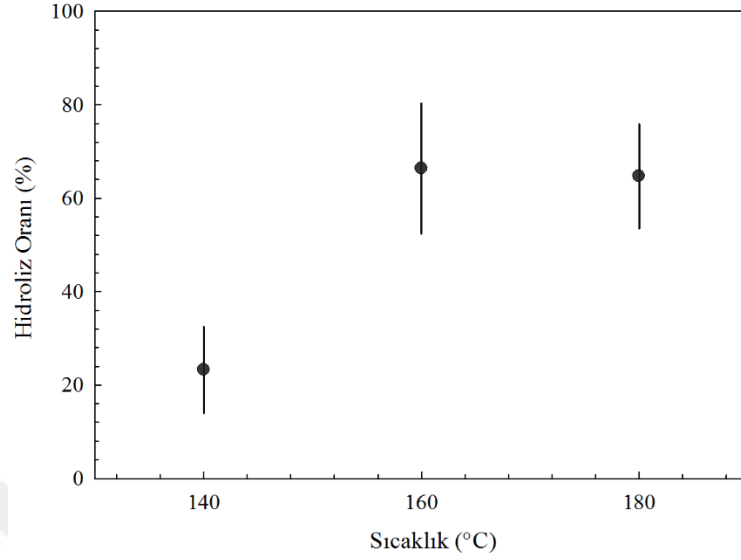
3.6 Biyokütlenin DES-Su Ortamında Hidroliz ve Dönüşümü

DES-su çözücü ortamında yapılan çalışmalarda biyokütle materyali olarak mısır samanı kullanılmıştır. DES olarak kolin klorür ve etilen glikolün 1:2 oranında kullanılması ile hazırlanan homojen çözelti kullanılmıştır. Sırası ile sıcaklık, süre ve DES:su çözücü oranı değiştirilerek en uygun koşullar belirlenmiştir. Reaksiyon optimum koşullarda tüm biyokütle materyalleri için tekrar edilmiştir. Sorgum ve selüloz için katalizör ilavesi ile reaksiyon üzerine katalizör etkisi incelenmiştir.

3.6.1 DES-su ortamında sıcaklık optimizasyonu

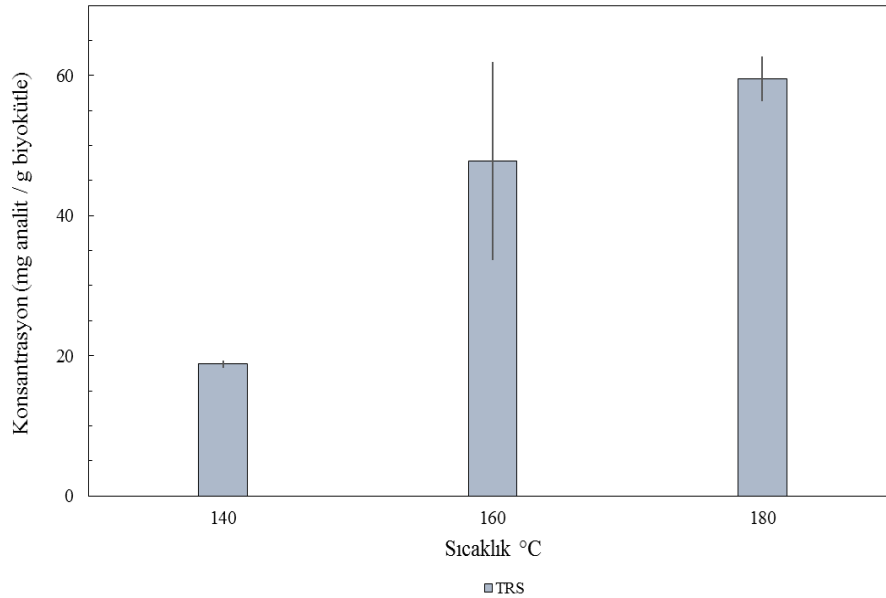
Literatürde yer alan çalışmalara bakıldığında DES ile yapılan çalışmalarda reaksiyon sıcaklığının 50-180°C aralığında değiştiği görülmektedir (Alvarez-Vasco ve diğ., 2016; Assanosi ve diğ., 2016; Loow ve diğ., 2018; Sert ve diğ., 2018; Zuo ve diğ., 2017). Sıcaklık optimizasyonunda reaksiyon süresi 120 dk, karıştırma hızı 150 rpm, DES:su oranı ise 5:1 (w/w) olarak sabit tutulmuş ve sıcaklık değerleri 140, 160 ve 180°C olarak değiştirilmiştir. Şekil 3.40'a bakıldığında % hidroliz oranının 140°C'den 160°C'ye

çıkılması ile arttığı, bu değerden sonra sıcaklık artışının hidroliz oranına pozitif etkisi olmadığı görülmektedir.



Şekil 3.40 : DES-su ortamında reaksiyon sıcaklığının hidroliz oranına etkisi.

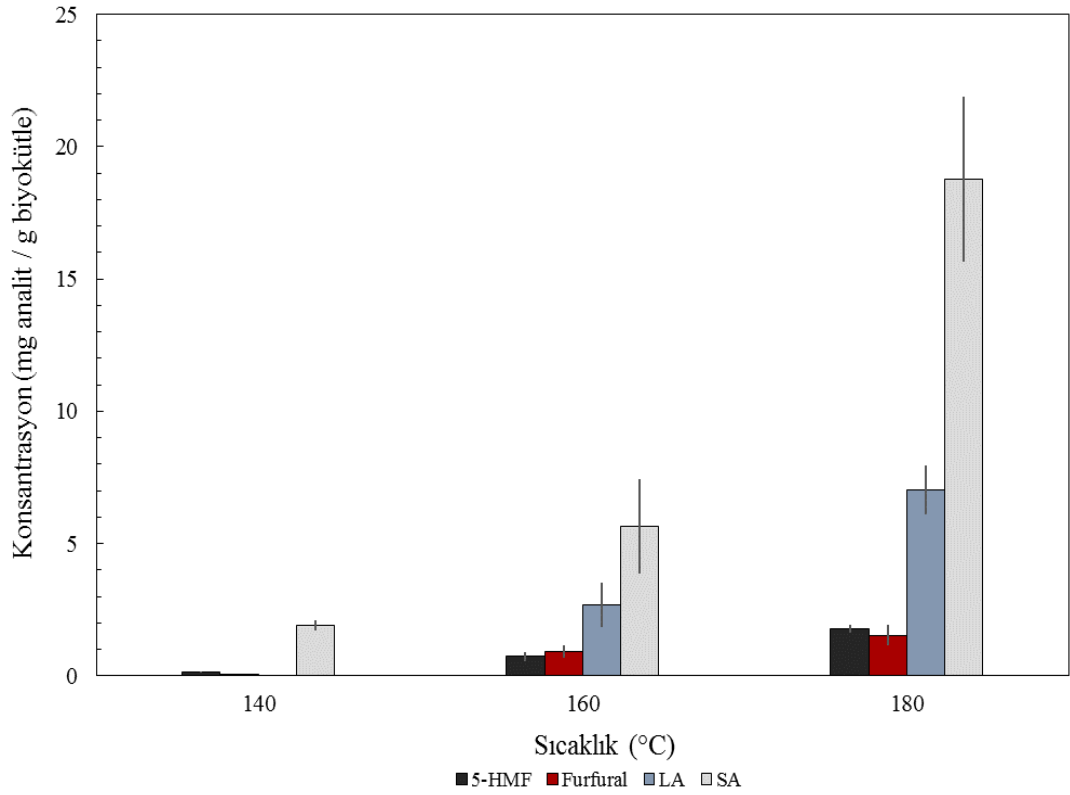
DES kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda elde edilen çözeltinin HPLC sistemine uygun olmaması nedeni ile monosakkarit ve disakkaritler analizleri yerine UV-VIS cihazı kullanılarak toplam indirgen şeker içeriği belirlenmiştir. Toplam indirgen şeker içeriğinin sıcaklık artışı ile arttığı gözlenmiştir (Şekil 3.41).



Şekil 3.41 : DES-su ortamında reaksiyon sıcaklığının toplam indirgen şeker miktarına etkisi.

Şekil 3.42'de sıcaklığın katma değeri yüksek kimyasal eldesi üzerine etkisi verilmiştir. Daha yüksek sıcaklık değerlerinin kullanılması ile ürün verimi artmıştır. Çalışmaya

tüm ürünler için en yüksek derişimin elde edildiği 180°C sıcaklık ile devam edilmesine karar verilmiştir.

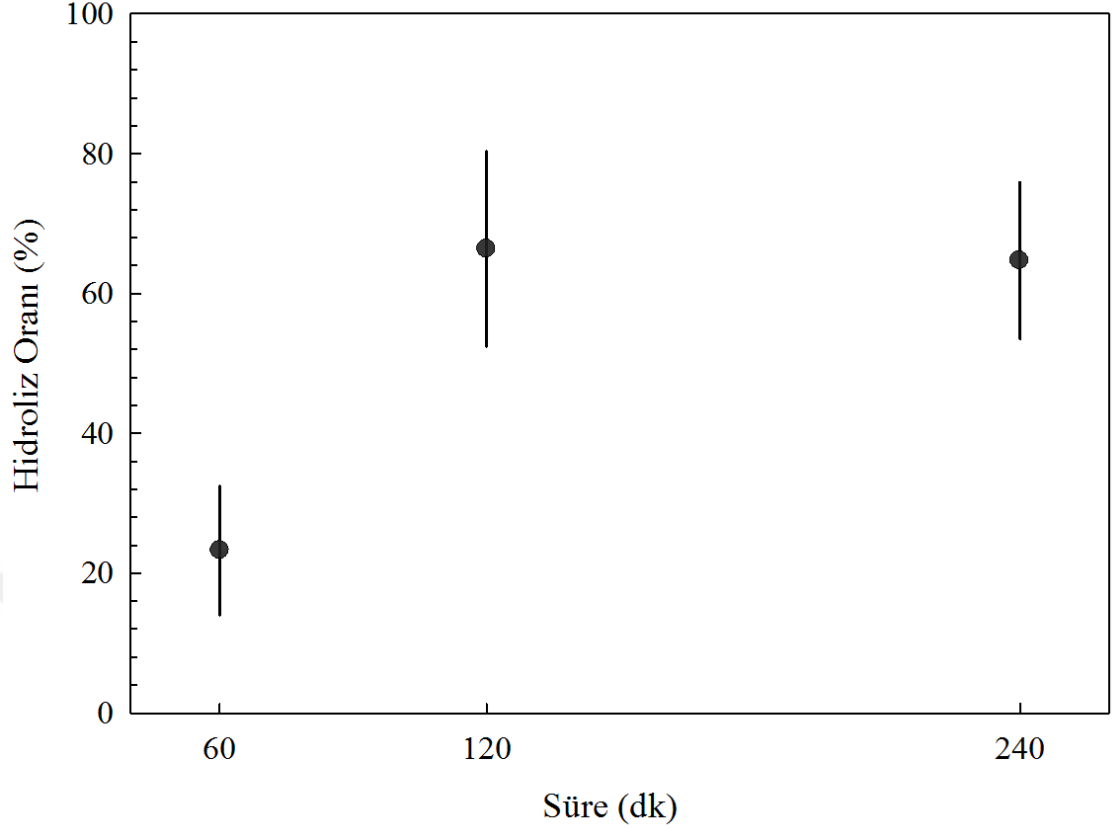


Şekil 3.42 : DES-su ortamında reaksiyon sıcaklığının katma değeri yüksek kimyasal miktarına etkisi.

3.6.2 DES-su ortamında süre optimizasyonu

Literatürde yer alan çalışmalarda reaksiyon süresinin 30 dk ile 15 saat arasında değiştii görülmektedir (Assanosi ve diğ, 2014; Loow ve diğ, 2018; Procentese ve diğ, 2015; Sert ve diğ, 2018; Wan ve Mun, 2018). Zuo ve ark. yaptıkları çalışmada fruktozdan DES ortamında 5-HMF eldesine reaksiyon süresinin ve sıcaklığının etkisini incelemiştirler. 4 saatten sonra reaksiyon süresinin uzatılmasının 5-HMF miktarında bir değişiklik meydana getirmediğini görmüşlerdir. (Zuo ve diğ, 2017).

Literatürde yer alan çalışmalarda ve ön denemeler sırasında elde edilen verimler göz önünde bulundurularak 60, 120 ve 240 dk olarak 3 farklı reaksiyon süresinin etkisinin incelenmesine karar verilmiştir. Reaksiyon süresini belirlenmesi işleminde reaksiyon sıcaklığı 180°C olarak sabit tutulmuş ve elde edilen hidrolizat çözeltileri üzerinden gerekli analizler yapılmıştır. Mısır samanı 60 dk sonunda % 23,25±9,31 oranında hidroliz olurken 120 dk sonunda bu değer 66,39±13,99'a ulaşmıştır. 120 dk'dan sonra hidroliz oranının sabit kaldığı belirlenmiştir (Şekil 3.43).



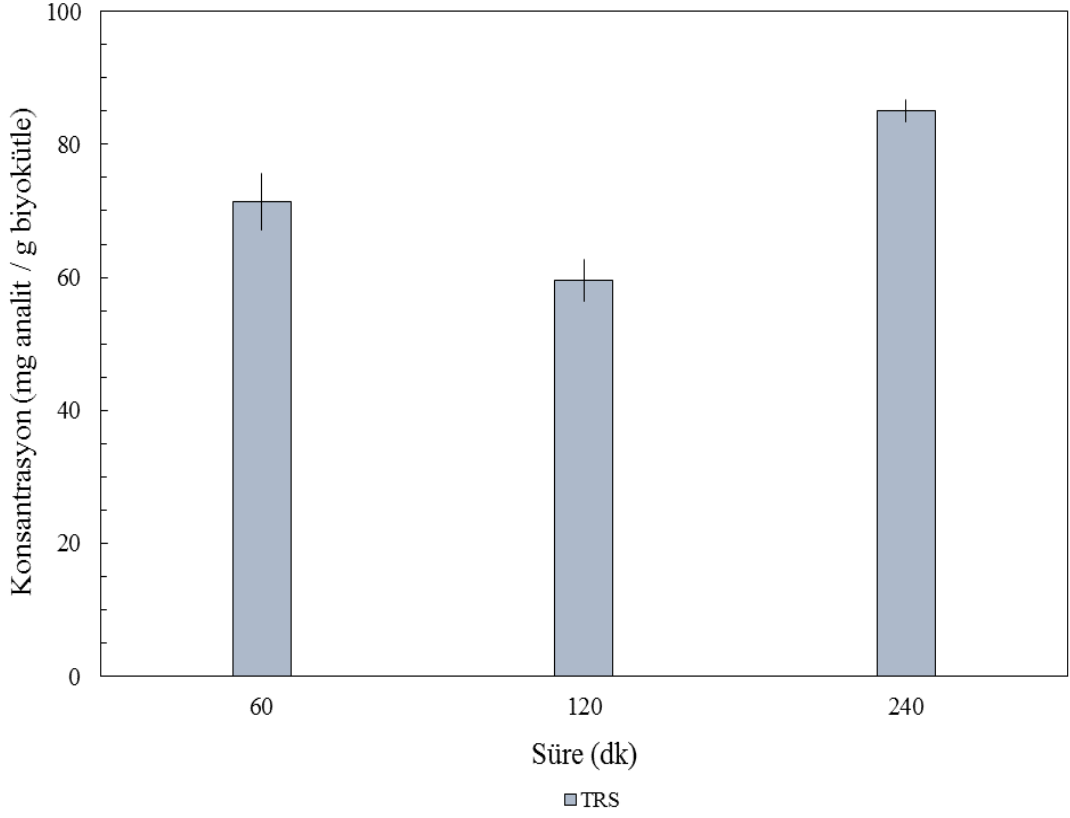
Şekil 3.43 : DES-su ortamında reaksiyon süresinin hidroliz oranına etkisi.

Şekil 3.44'de toplam indirgen şeker içeriğinin reaksiyon süresi ile doğrusal olarak değişmediği görülmektedir. Reaksiyon süresinin arttırılması ile değerler $71,37 \pm 4,24$, $59,50 \pm 3,17$ ve $85,10 \pm 1,65$ şeklinde değişmektedir.

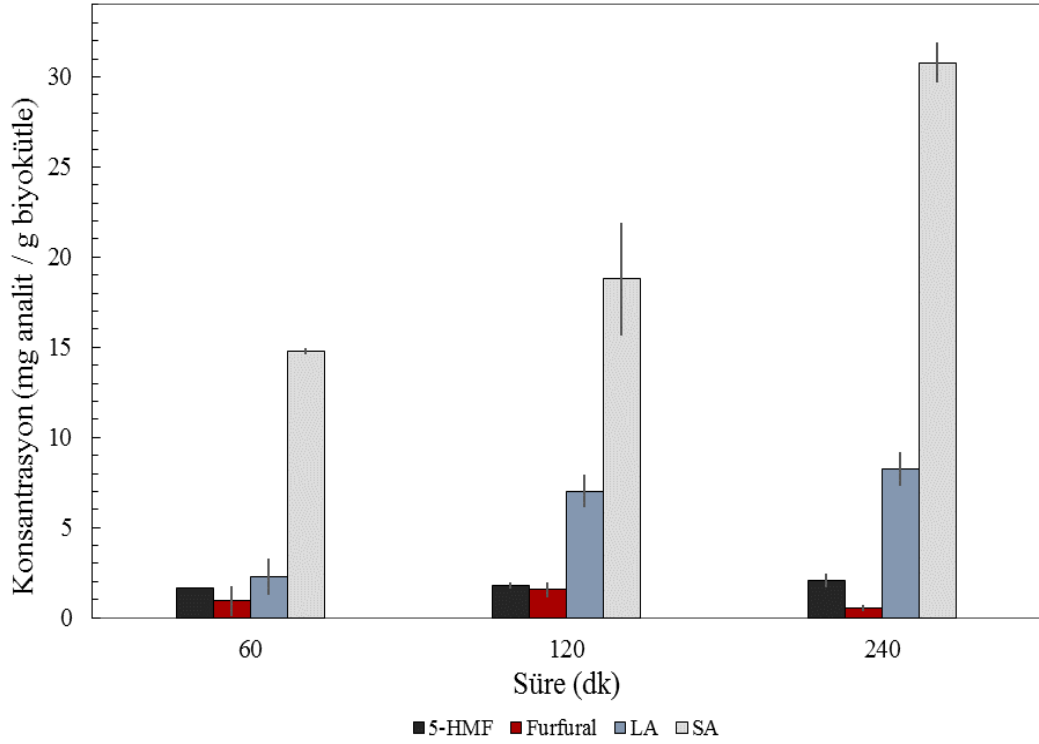
Şekil 3.45'de farklı reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilen denemeler sonucunda elde edilen katma değeri yüksek kimyasal miktarları verilmiştir.

Reaksiyon süresinin artması ile SA miktarlarında doğrusal olarak artış gözlenmiştir. Elde edilen LA miktarı ise 120 dk'dan sonra sabit kalmıştır. Furfural miktarı reaksiyon süresinin 120 dk'dan 240 dk'ya çıkarılması ile azalırken reaksiyon süresini değiştirmenin elde edilen 5-HMF miktarına etkisi olmamıştır.

Reaksiyon süresinin 240 dk'ya çıkarılmasının sadece SA miktarına etki etmesi ve proses boyunca harcanacak enerji miktarı göz önünde bulundurularak 120 dk reaksiyon süresi ile çalışılmasına karar verilmiştir.



Şekil 3.44 : DES-su ortamında reaksiyon süresinin toplam indirgen şeker miktarına etkisi.

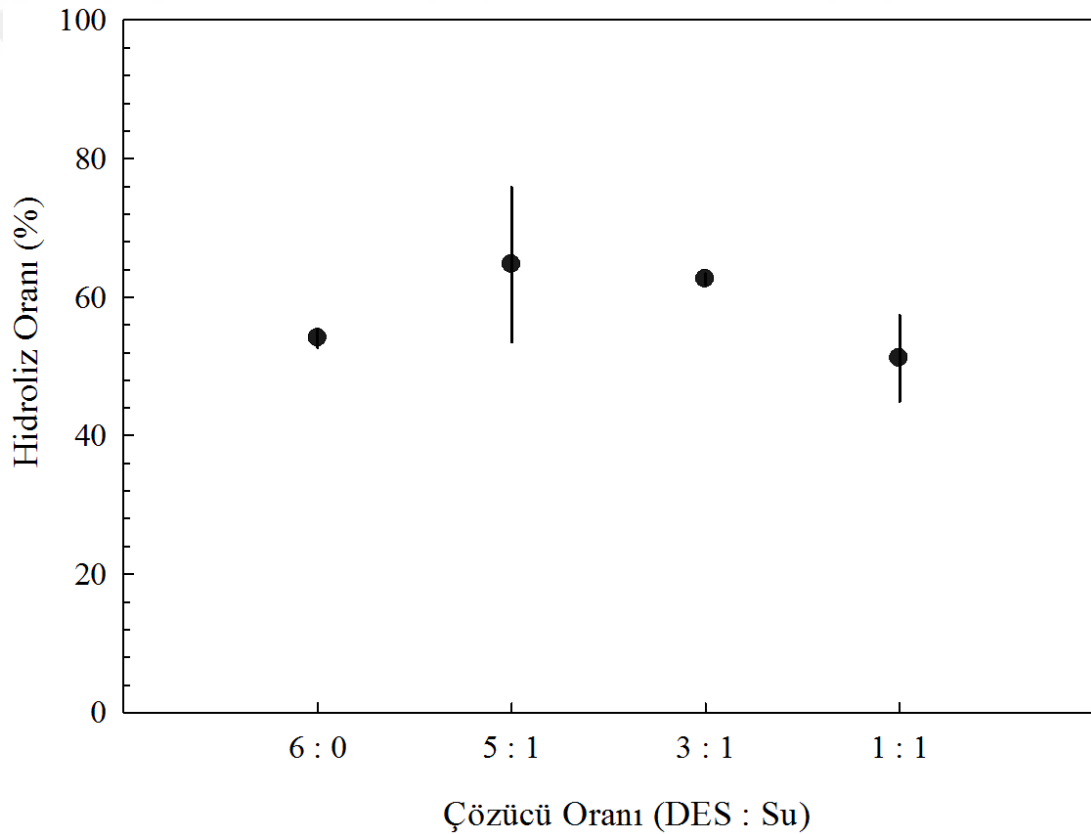


Şekil 3.45 : DES-su ortamında reaksiyon süresinin katma değeri yüksek kimyasal miktarına etkisi.

3.6.3 DES-su ortamında çözücü oranı optimizasyonu

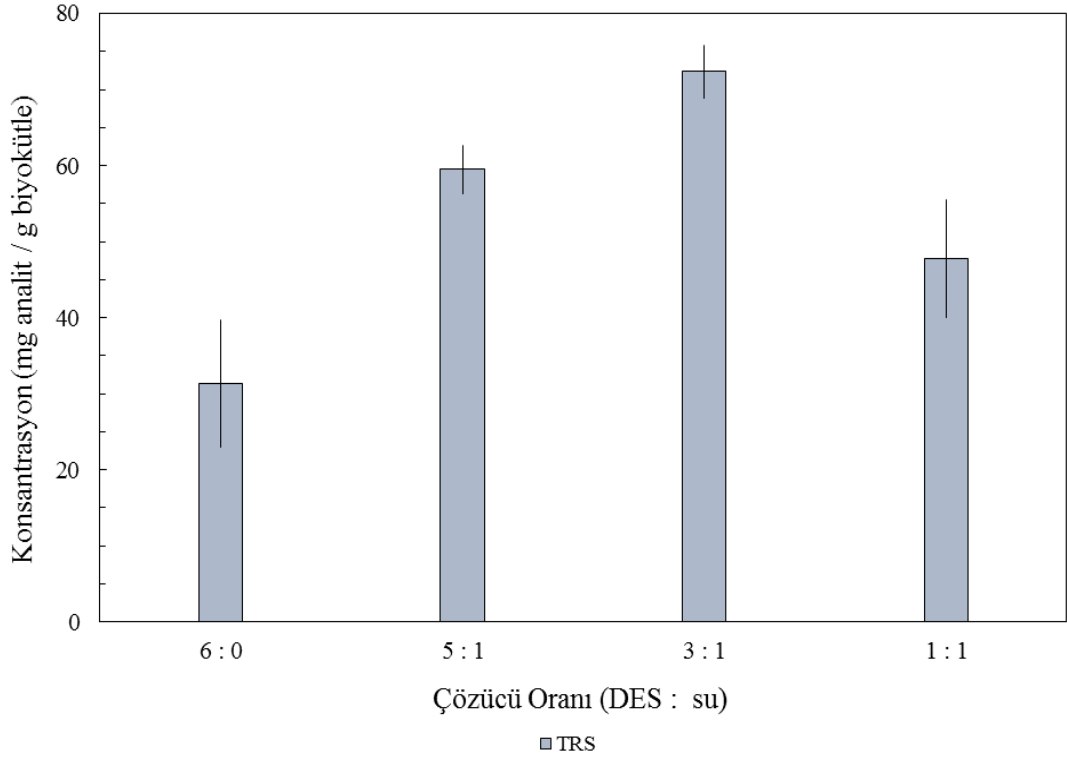
Hazırlanan DES çözeltilisinin yüksek yoğunluğa ve viskoziteye sahip olması kütle transferini engelleyeceğinden reaksiyon ortamında su kullanımını gerekli kılmaktadır. Çözücü oranının belirlenmesinde çözücü miktarı 6 g olarak sabit tutulup DES:su oranı 6:0, 5:1, 3:1 ve 1:1 (w/w) olacak şekilde değiştirilmiştir.

Reaksiyon ortamına suyun ilavesi ile sadece DES kullanılarak yapılan denemeye göre hidroliz oranının arttığı görülmektedir (Şekil 3.46). Bu artışın sebebi suyun biyokütle materyali yapısında bulunan hidrojen bağlarının kırılmasına olan katkısıdır. Ortamdaki su miktarının daha fazla artırılması ile amfoter özelliğe sahip su moleküllerinin bazik özellik göstermesi nedeniyle hidroliz oranında azalma meydana gelmiştir.

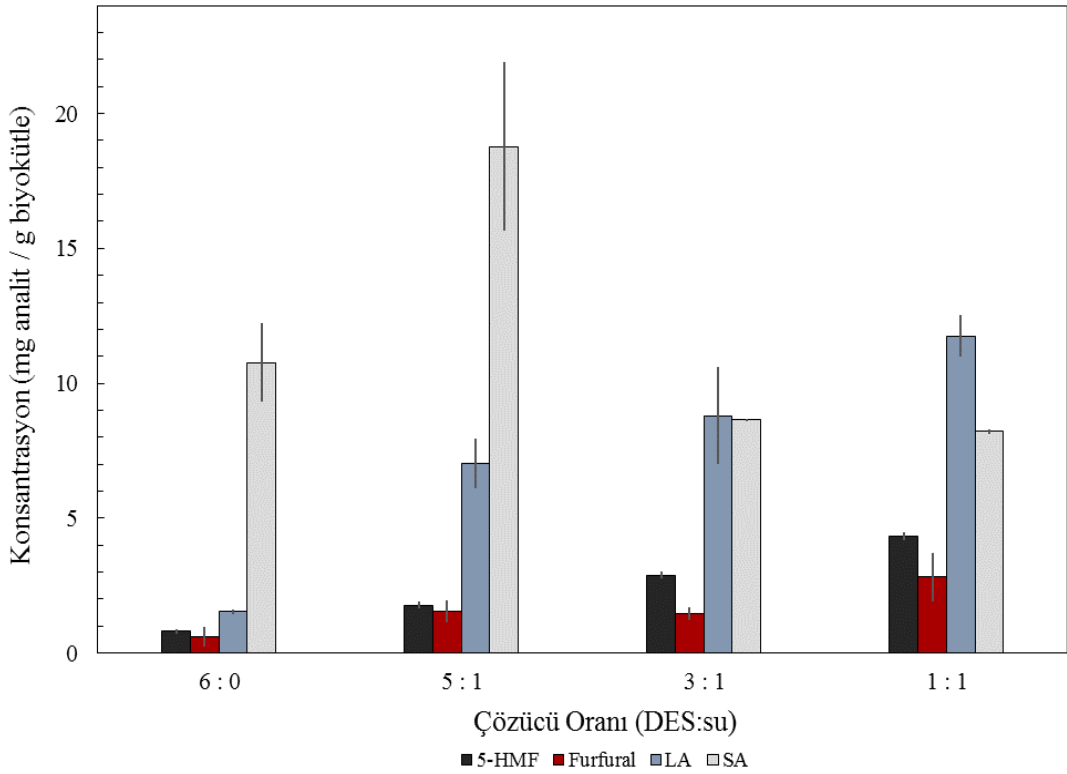


Şekil 3.46 : DES-su ortamında çözücü oranının hidroliz oranına etkisi.

Hidroliz oranı ile benzer olarak toplam indirgen şeker miktarının reaksiyon ortamına su eklenmesi ile arttığı ancak belirli bir orandan sonra su oranını arttırmanın negatif etkiye sebep olduğu görülmektedir (Şekil 3.47). DES:su oranının 3:1 (w/w) olduğu koşullarda 1 g mısır samanından $72,38 \pm 3,46$ mg glukoz eşdeğeri indirgen şeker elde edilerek en yüksek derişime ulaşılmıştır.



Şekil 3.47 : DES-su ortamında çözücü oranının toplam indirgen şeker miktarına etkisi. Şekil 3.48’de çözücü oranının değiştirilmesi ile elde edilen katma değeri yüksek kimyasal miktarları verilmiştir.

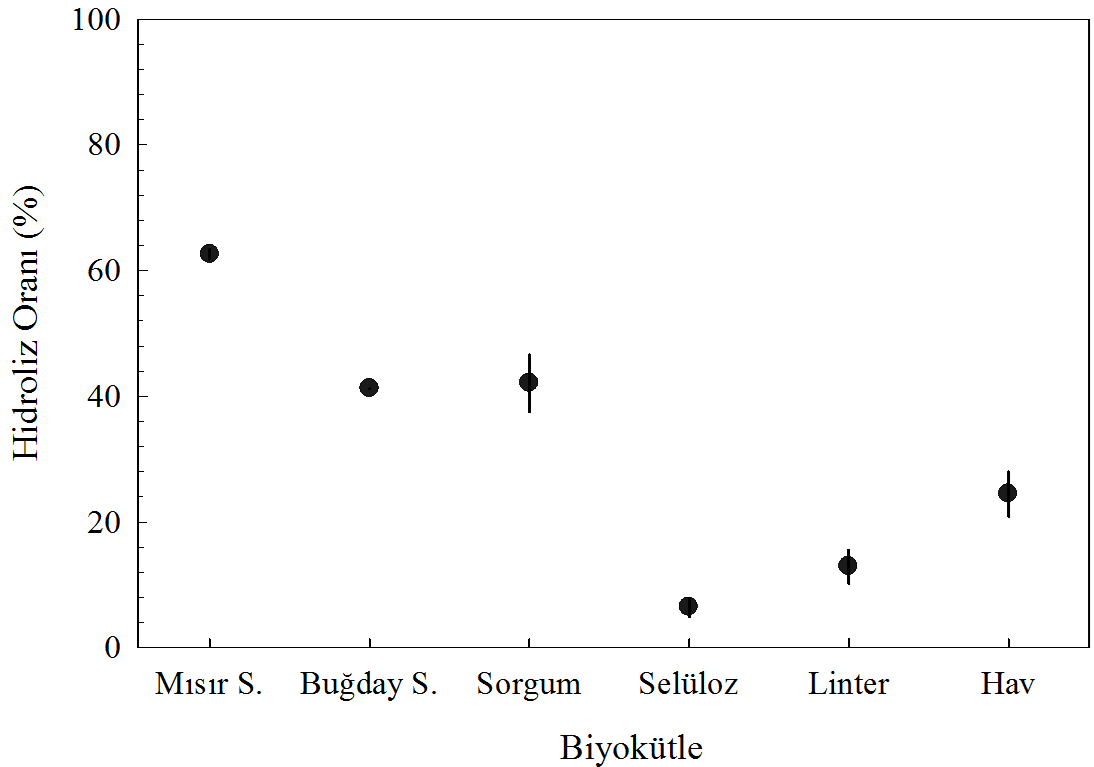


Şekil 3.48 : DES-su ortamında çözücü oranının katma değeri yüksek kimyasal miktarına etkisi.

5-HMF ve LA miktarları çözücü içerisindeki su miktarının artırılması ile doğrusal olarak artmıştır. Furfural içeriği dört çözücü oranı için de benzer seyrederken SA için en yüksek değere $18,78 \pm 3,12$ mg olarak 5:1 (w/w) DES:su oranının kullanıldığı koşullarda ulaşılmıştır. Optimum çözücü oranı analizlenen katma değeri yüksek kimyasallar için farklılık gösterdiğinden ve en yüksek indirgen şeker içeriğine 3:1 (w/w) DES:su oranında ulaşıldığında bu oranda çalışılmasına karar verilmiştir.

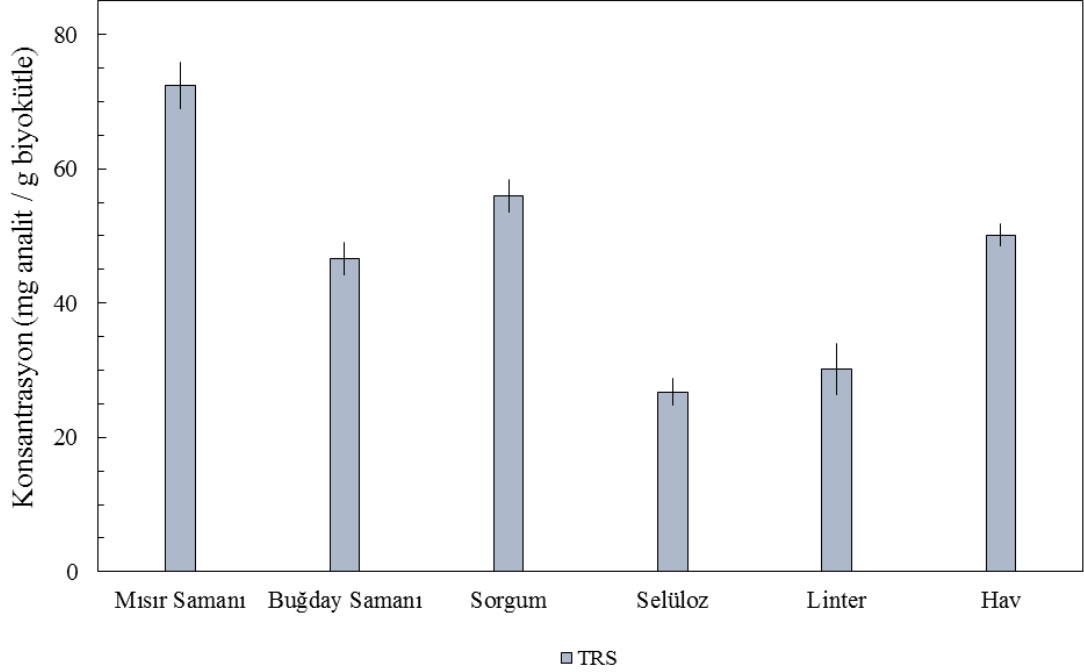
3.6.4 DES-su ortamında optimum koşullarda farklı biyokütlelerin hidroliz ve dönüşümü

Reaksiyonlar tüm biyokütleler için 3:1 (w/w) DES:su oranındaki çözücü ortamında, 180°C sıcaklıkta, 150 rpm karıştırma hızı ile 120 dk boyunca gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.49'da biyokütlelerin DES-su ortamında hidroliz oranları verilmiştir. Bu koşullarda selüloz yalnızca % $6,39 \pm 1,57$ oranında hidroliz olabilmektedir. Selülozik biyokütle olan selüloz % $12,86 \pm 2,79$ oranında hidroliz olurken biyokütle bileşeninde bulunan hemiselüloz içeriğinin artması ile hidroliz veriminin arttığı ve atık havda $24,42 \pm 3,65$ 'e ulaştığı görülmüştür. Lignoselülozik biyokütlelerde ise bu değer neredeyse iki katına çıkmış ve en yüksek hidroliz oranına % $62,61 \pm 0,86$ olarak mısır samanının kullanılması ile ulaşılmıştır.



Şekil 3.49 : DES-su ortamında farklı biyokütlelerin hidroliz oranı.

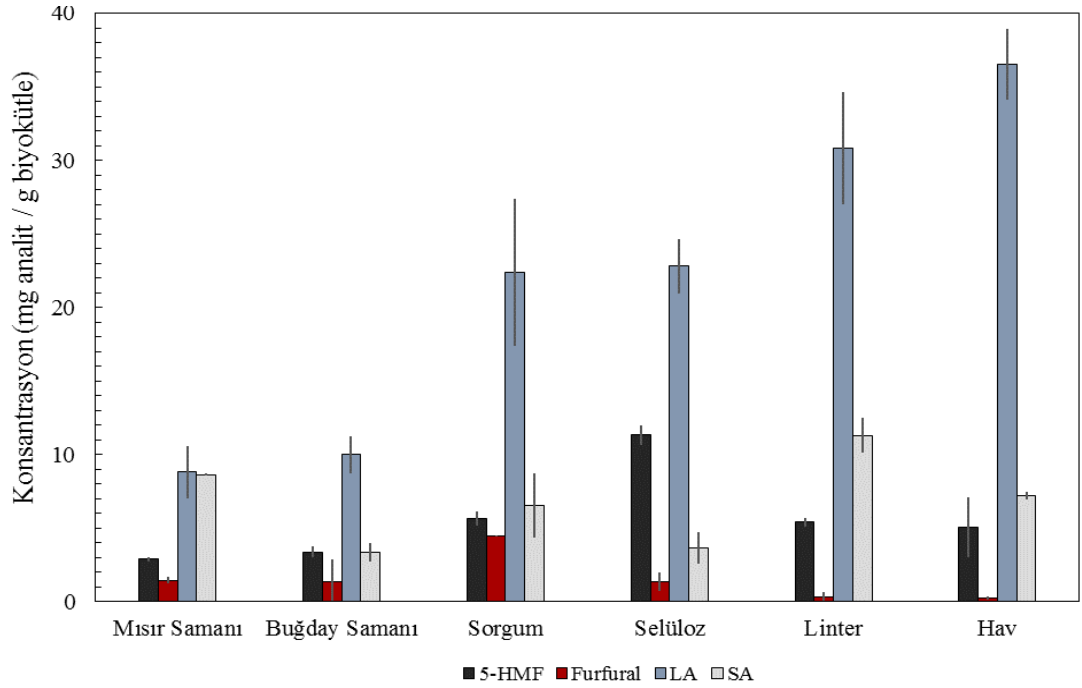
Şekil 3.50’de DES-su ortamında yapılan hidroliz sonrası elde edilen çözeltilerde bulunan toplam indirgen şeker miktarları görülmektedir. Elde edilen sonuçların hidroliz oranı ile doğrusal olarak değiştiği gözlenmiştir. 1 g mısır samanından $72,38 \pm 3,46$ mg glukoz eşdeğeri şeker elde edilerek en yüksek değere bu biyokütle ile ulaşılmıştır.



Şekil 3.50 : DES-su ortamında farklı biyokütellerin toplam indirgen şeker içerikleri. Şekil 3.51’de biyokütellerin DES-su ortamında hidrolizi elde edilen katma değeri yüksek kimyasal miktarları verilmiştir.

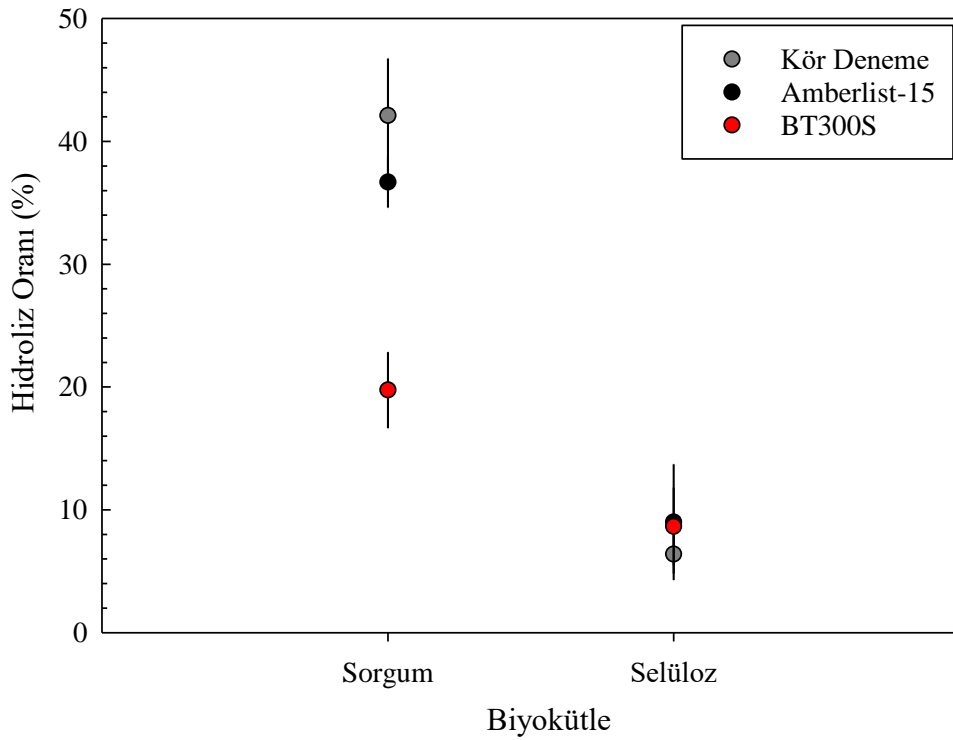
Elde edilen aldehitlere bakıldığında selülozik biyokütellerde 5-HMF ön plana çıkarken lignoselülozik biyokütellerde furfural miktarı önem kazanmaktadır. Diğer çözücü ortamlarına kıyasla DES kullanılması ile ürünlerde SA yerine LA miktarı öne çıkmaktadır. Selülozik biyoküteller için hidroliz yüzdesi düşük olmasına rağmen lignoselülozik biyokütelle kıyasla elde edilen LA miktarının daha yüksek olması dikkat çekicidir. En yüksek LA miktarına ($36,51 \pm 2,40$) atık havın hidrolizi sonucu ulaşılmıştır. Lignoselülozik biyoküteller kendi içerisinde kıyaslandığında ise en yüksek LA miktarı ($22,39 \pm 5,00$) tatlı sorgumun hidrolizi ile elde edilmiştir. Zuo ve ark. glukozun % 40 (w) oranında Amberlist-15 katalizörü ChCl-asetonitril içerisinde 2 saat boyunca 130°C sıcaklıkta hidrolizi sonucunda % 12,1 oranında 5-HMF elde edebilmişlerdir (Zuo ve diğ, 2018). Bu oran 1 g biyokütleden 121 mg LA eldesine eşdeğerdir. Yapılan çalışmada ise 1g selülozun hidrolizi sonucunda $11,33 \pm 0,66$ mg 5-HMF elde edilebilmiştir. Selülozun bu şartlarda yalnızca $6,39 \pm 1,57$ oranında hidroliz

olduğu göz önünde bulundurulduğunda bunun beklenen bir sonuç olduğu görülmektedir.



Şekil 3.51 : DES-su ortamında farklı biyokütlelerin katma değeri yüksek kimyasal içeriği.

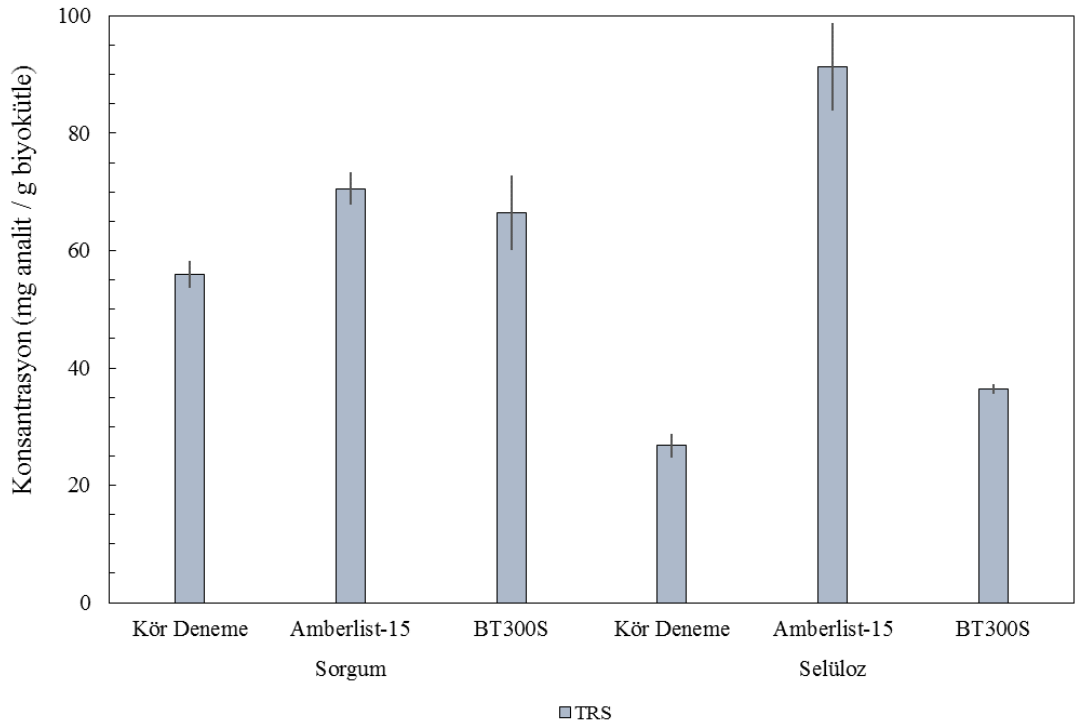
Şekil 3.52’de DES-su ortamında katalizörlerin (Amberlist-15, BT300S) selüloz ve sorgum hidrolizi üzerine etkisi incelenmektedir.



Şekil 3.52 : DES-su ortamında Amberlist-15 ve BT300S katalizörlerinin sorgum ve selüloz hidrolizi üzerine etkisi.

Her iki katalizörün de model bileşiğin hidrolizini yaklaşık olarak % 2 oranında arttırdığı görülmektedir. Buna karşın gerçek biyokütle kullanıldığında ortamda katalizörün bulunması hidroliz oranını azaltmıştır. Çözücü ile katalizör arasında oluşan H bağı biyokütle ile olan etkileşimleri azaltmış ve negatif etkiye sebep olmuştur.

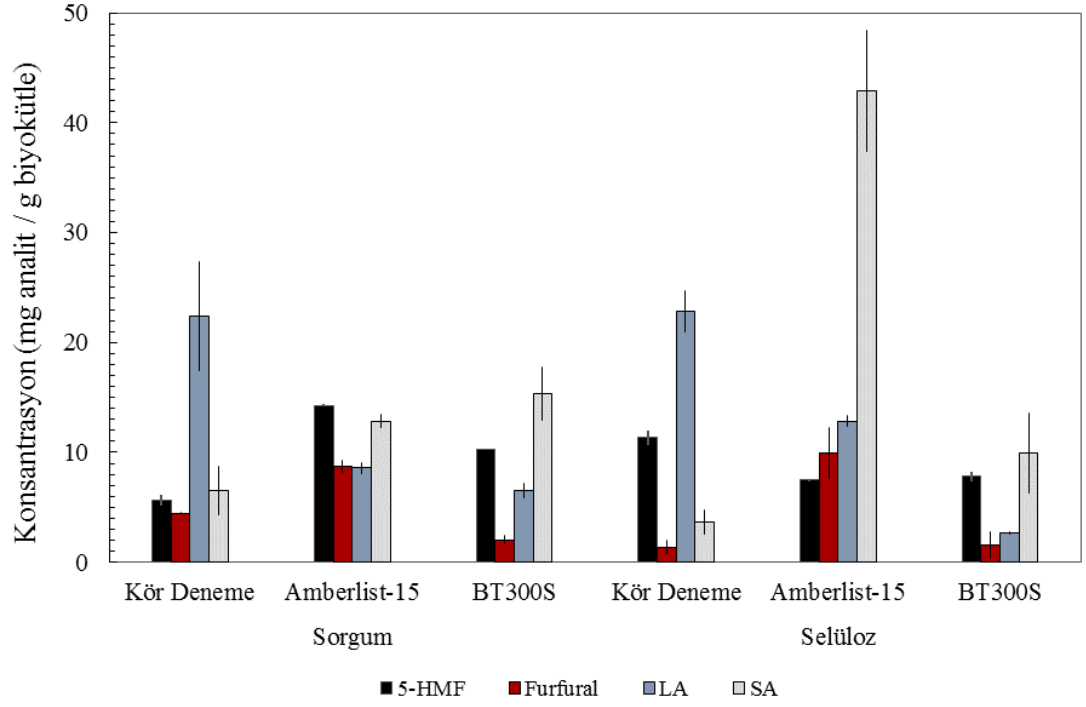
Şekil 3.53’de katalizör kullanımının toplam indirgen şeker içeriği üzerine etkisi incelenmektedir. Selüloz hidrolizinde katalizör kullanımı ile hidroliz oranının artması sonucu şeker miktarında artma olduğu gözlenmektedir. Lignoselülozik biyokütle olan sorgumda ise katalizör kullanımı ile hidroliz oranı azalmasına rağmen şeker miktarı artmıştır. Kör denemeye kıyasla katma değeri yüksek kimyasal eldesindeki azalış oluşan şekerlerin dönüşümediğini ispatlamakta ve şeker miktarındaki artmayı açıklamaktadır.



Şekil 3.53 : DES-su ortamında Amberlist-15 ve BT300S katalizörlerinin toplam indirgen şeker içeriği üzerine etkisi.

Sorgum ve selülozun hidrolizi sonucu elde edilen katma değeri yüksek kimyasal miktarına katalizörün etkisi Şekil 3.54’ten incelenebilmektedir. Amberlist-15 katalizörünün kullanılması her iki başlangıç maddesi için de furfural miktarında artış meydana getirirken, BT300S katalizörü azalmaya sebep olmaktadır. Kullanılan her iki katalizör de sorgumdan 5-HMF eldesinde pozitif etki gösterirken, model bileşikte ürün derişiminde azalmaya sebep olmuştur. Bununla birlikte her iki katalizör de asit

eldesinde benzer etki göstermiş, SA miktarında artışa ve LA miktarında azalmaya sebep olmuştur. BT300S katalizörü varlığında kör denemeye kıyasla 5-HMF miktarı artarken, LA miktarının azalması kullanılan katalizörün DES-su ortamında bu dönüşümü deaktive ettiğini göstermektedir.



Şekil 3.54 : DES-su ortamında Amberlist-15 ve BT300S katalizörlerinin sorgum ve selülozdan katma değeri yüksek kimyasal eldesi üzerine etkisi.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Son yıllarda fosil yakıtların hızla tükeniyor olması ve küresel ısınmanın önemli boyutlara ulaşması enerji ve kimyasal üretiminde yenilenebilir kaynakların kullanımının ön plana çıkmasına sebep olmuştur. Biyokütle, yeşil kimyasal ve biyoenerji üretiminde kullanılan temel yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olarak görülmektedir. Biyokütle temelli katma değeri yüksek kimyasalların eldesinde ilk basamak, rijit yapının hidroliz reaksiyonu sonucu parçalanmasını ve polimerik yapıların monomerlerine ayrılmasını sağlamaktır. Elde edilen monosakkaritlerin uygun katalizör seçimi ile asit katalizli reaksiyon sonucu pek çok kimyasala dönüşümü mümkün olmaktadır. Yapılan tez çalışması kapsamında farklı çözücü ortamları kullanılarak farklı biyokütle materyallerinin etkin şekilde hidrolizi ve dönüşümünün sağlanması hedeflenmiştir. Çalışma kapsamında elde edilen sonuç ve öneriler aşağıda özetlenmiştir:

1. Biyokütle materyali olarak mısır samanı, katalizör olarak Amberlist-15 kullanılarak organik çözücü-su ortamında yapılan optimizasyon çalışması ile en uygun reaksiyon koşullarının belirlenmesi sağlanmıştır. Denemeler sonucunda optimum reaksiyon sıcaklığının 180°C, reaksiyon süresinin 30 dk, organik çözücü:su oranının 3:1 (v/v), katalizör miktarının % 1,250 (w/v) olduğu görülmüştür.
2. Belirlenen şartlarda polar protik (MeOH), polar aprotik (THF, aseton) ve apolar (hegzan) olmak üzere üç farklı organik çözücü türünün etkisi incelenmiştir. En düşük hidroliz verimi ve dönüşüm oranına hegzan-su çözücü sisteminin kullanılması ile ulaşılrken, en yüksek sonuçlara polar aprotik çözücülerin (THF, aseton) kullanımı ile ulaşılmıştır. Polar aprotik çözücülerin aktivitesinin yüksek olması, biyokütle materyallerinin molekül yapısının içerdiği fonksiyonel grupların bu tip çözücüler ile etkileşiminin yüksek olması ile ilişkilendirilmektedir.
3. Kullanılan organik çözücünün yanı sıra, farklı biyokütle türlerinin kullanımı ile de hidroliz verimi ve ürün derişiminin değışiklik gösterdiği görülmüştür.

Lignoselülozik biyokütle materyallerinin hidrolizinde metanol, aseton ve THF ortamında hem katalizör varlığında hem de kör denemede benzer sonuçlar elde edilirken, katalizör varlığında selülozik biyokütle kullanıldığında THF ve aseton kullanılan sistemde metanole kıyasla daha yüksek sonuçlara ulaşılmıştır.

4. Amberlist-15 ticari katalizörünün kullanımı ile organik çözücü-su ortamında elde edilen monosakkarit miktarlarında polar çözücü ortamında net bir artış meydana getirirken, apolar çözücüde katalizör yalnızca model bileşik olarak kullanılan selüloz üzerine etki etmiş ve glukoz miktarında artışa sebep olmuştur. Kör deneme sonucunda 1 g selülozdan 0,40 mg glukoz elde edilirken bu değer katalizör varlığında 67,69 mg'a ulaşmıştır. Bununla birlikte Amberlist-15 katalizörünün polar aprotik çözücüler ile kullanılmasının sinerjik etkiye sebep olduğu ve polar protik çözücüye kıyasla monosakkarit miktarındaki artışın daha fazla olmasına sebep olduğu görülmüştür. Glukoz eldesinde en yüksek değere model bileşik ile ulaşılırken bunu lignoselülozik biyokütlelerden olan sorgum takip etmiştir. Selülozik biyokütleler kıyaslandığında ise havın lintere kıyasla depolimerizasyonunun yüksek olduğu görülmektedir. Linter yapısında bulunan yüksek ve saf selüloz içeriği, kristalinitesinin yüksek olması yapının zor parçalanmasını açıklar niteliktedir.
5. Katma değeri yüksek kimyasal eldesinde, hidroliz oranı ve monosakkarit eldesinde ortaya çıkan sonuçlarla benzer olarak organik çözücü türlerinin etkinliği polar aprotik çözücü > polar protik çözücü > apolar çözücü şeklinde sıralanmaktadır. Metanol-su kullanılan sistemde ürünlerde süksinik asit miktarı ön plana çıkarken, organik çözücü olarak THF ve aseton kullanımı ile levulinik asit miktarı öne çıkmaktadır. Polar aprotik çözücüler kendi içerisinde kıyaslandığında LA miktarı aseton varlığında THF bulunan ortama kıyasla yüksekken, SA miktarı ise THF varlığında daha yüksek değerlere ulaşmaktadır.
6. Aseton-su çözücü ortamında sorgum ve selüloz hidrolizi üzerine katalizör türünün etkisi incelenmiştir. Model bileşiğin hidrolizinde her iki katalizör benzer aktivite göstermesine karşın glukoz eldesinde laboratuvar ortamında düşük maliyet ile hazırlanmış olan BT300S katalizörü ön plana çıkmıştır. Hazırlanan katalizör hidrolizi arttırmasına rağmen dönüşüm sonuçlarına

bakıldığında etkinliğinin Amberlist-15 katalizörüne kıyasla düşük kaldığı görülmüştür. Bununla birlikte denemeler biyokütle ile gerçekleştirildiğinde hazırlanan katalizör hidroliz reaksiyonunda da ticari katalizöre kıyasla düşük aktivite göstermiştir.

7. Biyokütlenin hidrolizinde IL-su ortamında gerçekleştirilen denemeler sonucunda optimum deney koşulları belirlenmiştir. Bu çözücü ortamında en uygun reaksiyon sıcaklığı 180°C, reaksiyon süresi 30 dk, IL:su oranı ise 1:5 (w/w)'tir.
8. Belirlenen koşullarda denemeler tüm biyokütle materyalleri için IL olarak [BMIM]Cl ve [BMIM]HSO₄ kullanılarak gerçekleştirilmiş ve iyonik sıvı türünün etkisi incelenmiştir. Lignoselülozik biyokütle materyallerinin hidroliz oranında, iyonik sıvı türünün değişmesi büyük bir değişime sebep olmazken, daha rijit yapıya sahip olan selülozik biyokütlelerin hidrolizinde IL olarak asidik karakteri yüksek olan [BMIM]HSO₄'ün kullanımı ile [BMIM]Cl kullanımına kıyasla % 20-40 oranında artış meydana gelmiştir.
9. Monosakkarit miktarlarına bakıldığında çözücü sistemi olarak [BMIM]Cl-su kullanıldığında hidroliz oranının düşük olması nedeni ile selülozik biyokütlelerden elde edilen toplam indirgen şeker miktarı lignoselülozik biyokütle materyallerinden elde edilenlere kıyasla düşük kalmıştır. IL olarak [BMIM]HSO₄'ün kullanımı ile model bileşik ve selülozik biyokütlelerin toplam indirgen şeker içeriğinde artış meydana gelmiştir. Bu koşullarda glukoz içeriklerine bakıldığında ise en yüksek verim model bileşikten sağlanmış ve bunu selülozik biyokütle olan hav takip etmiştir.
10. IL olarak [BMIM]HSO₄'ün kullanımı yalnızca hidroliz reaksiyonlarını değil dönüşüm reaksiyonlarını da katalizlemiştir. Özellikle bu çözücü ortamında sorgumdan elde edilen LA miktarının dikkat çektiği, model bileşiğe göre 6 katlık bir fark meydana geldiği ve tüm ortamlara kıyasla yüksek verim elde edildiği görülmüştür. Bununla birlikte aynı koşullarda katma değeri yüksek kimyasallardan olan furfuralın yalnızca lignoselülozik biyokütlelerden elde edilmesi dikkat çekmektedir. Bunun nedeni furfuralın hemiselüloz yapısının parçalanması ile elde edilen monosakkarit olan ksilozun dehidrasyonu sonucu elde edilmesidir.

11. [BMIM]HSO₄-su ortamında gerçekleştirilen denemelerde katalizör kullanımının hidroliz oranını arttırdığı sonucuna varılmıştır. Katalizör kullanımı selülozun hidrolizi sonrası elde edilen monosakkarit miktarında farka sebep olmazken, sorgum hidrolizinde fruktoz oluşumuna ve glukoz miktarında artışa sebep olmuştur. Kullanılan katalizörler kıyaslandığında ticari katalizörün hidroliz üzerine etkisinin hazırlanan katalizörden yüksek olduğu görülmüştür. Katma değeri yüksek kimyasal miktarlarına bakıldığında selülozun dönüşümünde katalizör LA miktarını arttırırken sorgumun dönüşümünde katalizör deaktive edici özellik göstermiş ve ürün miktarında azalma meydana getirmiştir.
12. DES-su ortamında gerçekleştirilen denemeler sonucunda optimum reaksiyon sıcaklığının 180°C, reaksiyon süresinin 2 saat, DES:su oranının ise 3:1 (w/w) olduğuna karar verilmiştir. Bu şartlarda gerçekleştirilen denemeler ile diğer çözücü ortamları kıyaslandığında sonuçlar IL-su ortamında IL olarak ([BMIM]HSO₄ kullanıldığı, organik çözücü-su ortamında polar aprotik çözücülerin kullanıldığı denemelere kıyasla düşük gelirken diğer çözücülerden elde edilen sonuçlar ile benzerlik göstermektedir. DES-su ortamında verimin düşük olması viskozitenin yüksek olması ile ilişkilendirilmektedir. Yüksek viskozite değerlerinde kütle transferi engellenmekte ve biyokütle hidrolizi azalmaktadır.
13. DES-su ortamında katalizör kullanımı istenilen etkiyi gösterememiş, hidroliz oranında sorgumda, LA eldesinde ise selülozda ciddi anlamda düşüş meydana getirmiştir.
14. Her çözücü ortamında biyoküteller farklı aktivite göstermesine karşın genel olarak lignoselülozik biyokütelerde sorgum dikkat çekmiş ve mısır samanı sorguma benzer sonuç vermiştir. Lignoselülozik biyoküteller arasında buğday samanının diğer iki türe kıyasla düşük kalması içeriğinin farklı olması ile açıklanmaktadır. Selülozik biyokütelerde ise atık havın linterden yüksek aktivite gösterdiği görülmüştür.
15. Laboratuvar ortamında hazırlanan katalizör genel olarak ticari katalizörden düşük aktivite göstermesine karşın benzer sonuçların elde edilmesine sebep olmuştur. Maliyet göz önünde bulundurulduğunda hazırlanan katalizör tercih

edilebilir duruma gelmektedir. Katalizör yüzeyinde yapılacak iyileştirmeler ile hazırlanan katalizörün ticari katalizörün önüne geçebileceği de düşünülmektedir.

16. Organik çözücü-su ortamında katalizörsüz ortamda gerçekleştirilen denemeler sonucunda ürün oluşumu katma değeri yüksek kimyasallarda biyokütle başına 10 mg'ı geçmezken diğer çözücü ortamlarında bu değerlerin kısmen yüksek olduğu görülmektedir. Bunun temel nedeni olarak kullanılan çözücü ortamlarının pH değerlerindeki farklılık görülmektedir. Organik çözücü-su karışımlarının pH değeri 7,5-8,5 aralığında iken DES-su karışımının pH değeri 4,45, IL'lerde [BMIM]Cl-su karışımının pH değeri 6,08 ve [BMIM]HSO₄ karışımının pH değeri 1,41'dir. Çözücü ortamının asiditesi en etkin çözücü sisteminin [BMIM]HSO₄-su olmasını da açıklamaktadır.
17. Tüm çözücü ortamları kıyaslandığında biyokütlenin en aktif olarak parçalandığı çözücü sisteminin IL-su olduğu sonucuna varılmıştır. Asidik karakterli iyonik sıvının kullanımı ile ([BMIM]HSO₄) katalizör (Amberlist-15) varlığında 1 g sorgumdan 541,04±17,99 mg gibi oldukça yüksek miktarda glukoz elde edildiği sonucuna varılmıştır. Bu basamakta kullanılan katalizör yüzeyinin modifikasyonu ile bifonksiyonel katalizör elde edilerek ya da uygun katalizör varlığında ikinci bir reaksiyon basamağı ilavesi ile yüksek miktarda elde edilen monosakkartilerin dehidrasyonu sonucu yüksek verim ile hedeflenen kimyasallara dönüşümünün söz konusu olacağı ön görülmektedir. Bununla birlikte aynı çözücü ortamında katalizörsüz olarak gerçekleştirilen denemelerde atık havdan elde edilen glukoz miktarının sorguma kıyasla yüksek olduğu göz önünde bulundurulduğunda atık havın katalizörlü ortamda hidrolizi sonucu elde edilecek olan glukoz miktarının sorgumdan yüksek olacağı ön görülmektedir.
18. Çalışma kapsamında tek tip DES kullanılmıştır. DES hazırlanmasında kullanılan anyonun değiştirilmesi ve asidik karakterli bir başlangıç malzemesi seçilmesinin hem hidroliz reaksiyonlarında hem de dönüşüm reaksiyonlarında verimi artıtacağı öngörülmektedir. Böylece IL'ye kıyasla toksisitesi düşük çözücü sistemi kullanılarak çevreci bir yaklaşımla üretim söz konusu olacaktır.

KAYNAKLAR

Abbott, A. P., Barron, J. C., Ryder, K. S., & Wilson, D. (2007). Eutectic-based ionic liquids with metal-containing anions and cations, *Chemistry - A European Journal*, *13*(22), 6495-6501.

Abbott, A. P., Boothby, D., Capper, G., Davies, D. L., & Rasheed, R. K. (2004). Deep Eutectic Solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: Versatile alternatives to ionic liquids, *Journal of the American Chemical Society*, *126*(29), 9142–9147.

Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., Rasheed, R. K., & Tambyrajah, V. (2003). Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures, *Chemical Communications*, (1), 70–71.

Adler, E. (1977). Lignin chemistry-past, present and future, *Wood Science and Technology*, *11*(3), 169-218.

Ahlkvist, J., Wärnå, J., Salmi, T., & Mikkola, J. P. (2016). Heterogeneously catalyzed conversion of nordic pulp to levulinic and formic acids, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, *119*(2), 415-427.

Akhtar, J., Idris, A., & Abd. Aziz, R. (2014). Recent advances in production of succinic acid from lignocellulosic biomass, *Applied Microbiology and Biotechnology*, *98*(3), 987-1000.

Akin, O., & Yuksel, A. (2016). Novel hybrid process for the conversion of microcrystalline cellulose to value-added chemicals: part 1: process optimization, *Cellulose*, *23*(6), 3475-3493.

Alipour, S., & Omidvarborna, H. (2017). Enzymatic and catalytic hybrid method for levulinic acid synthesis from biomass sugars, *Journal of Cleaner Production*, *143*, 490-496.

Alonso, D. A., Baeza, A., Chinchilla, R., Guillena, G., Pastor, I. M., & Ramón, D. J. (2016). Deep eutectic solvents: the organic reaction medium of the century. *European Journal of Organic Chemistry*, *2016*(4), 612-632.

Alvarez-Vasco, C., Ma, R., Quintero, M., Guo, M., Geleynse, S., Ramasamy, K. K., Wolcott, M., Zhang, X. (2016). Unique low-molecular-weight lignin with high purity extracted from wood by deep eutectic solvents (DES): A source of lignin for valorization, *Green Chemistry*, *18*(19), 5133-5141.

Antal, M. J., Mok, W. S. L., & Richards, G. N. (1990). Mechanism of formation of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde from d-fructose and sucrose, *Carbohydrate Research*, *199*(1), 91-109.

Assanosi, A. A., Farah, M. M., Wood, J., & Al-Duri, B. (2014). A facile acidic choline chloride-p-TSA DES-catalysed dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural, *RSC Advances*, *4*(74), 39359-39364.

- Assanosi, A., Farah, M. M., Wood, J., & Al-Duri, B.** (2016). Fructose dehydration to 5HMF in a green self-catalysed des composed of N,N-diethylethanolammonium chloride and p-toluenesulfonic acid monohydrate (p-TSA), *Comptes Rendus Chimie*, 19(4), 450–456.
- ASTM Standard E1721-01**(2015). Standard test Method for determination of acid-insoluble residue in biomass, *Book of Standards*, 05.06.
- Badgujar, K. C., & Bhanage, B. M.** (2015). Factors governing dissolution process of lignocellulosic biomass in ionic liquid: Current status, overview and challenges, *Bioresource Technology*, 178, 2-18.
- Barthel, S., & Heinze, T.** (2006). Acylation and carbanilation of cellulose in ionic liquids, *Green Chemistry*, 8(3), 301-306.
- Bayramoğlu, T.** (2013). *Biyokütle Enerjisive Yerel Ekonomik Kalkınma : TRAI bölgesinde (Erzurum-Erzincan-Bayburt) biyokütle potansiyeli ve ekonomik etkileri üzerine bir saha araştırması.* (Doktora tezi). Atatürk Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, İktisat Anabilim Dalı, Erzurum.
- Bernardo, J. R., Gírio, F. M., & Łukasik, R. M.** (2019). The effect of the chemical character of ionic liquids on biomass pre-treatment and posterior enzymatic hydrolysis, *Molecules*, 24(4), 808.
- Binder, J. B., & Raines, R. T.** (2009). Simple chemical transformation of lignocellulosic biomass into furans for fuels and chemicals, *Journal of the American Chemical Society*, 131(5), 1979–1985.
- Chen, S. S., Maneerung, T., Tsang, D. C. W., Ok, Y. S., & Wang, C. H.** (2017). Valorization of biomass to hydroxymethylfurfural, levulinic acid, and fatty acid methyl ester by heterogeneous catalysts, *Chemical Engineering Journal*, 328, 246-273.
- Chen, W., Xue, Z., Wang, J., Jiang, J., Zhao, X., & Mu, T.** (2018). Investigation on the thermal stability of deep eutectic solvents, *Wuli Huaxue Xuebao/ Acta Physico - Chimica Sinica*, 34(8), 904-911.
- Chinnappan, A., Baskar, C., & Kim, H.** (2016). Biomass into chemicals: Green chemical conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquids, *RSC Advances*, 6(68), 63991–64002.
- Csicsery, S. M.** (1984). Shape-selective catalysis in zeolites, *Zeolites*, 4(3), 202-213.
- Dai, Y., Van Spronsen, J., Witkamp, G. J., Verpoorte, R., & Choi, Y. H.** (2013). Ionic liquids and deep eutectic solvents in natural products research: Mixtures of solids as extraction solvents, *Journal of Natural Products*, 76(11), 2162-2173.
- Demirbaş, A.** (2001). Biomass resource facilities and biomass conversion processingfor fuels and chemicals, *Energy Conversion and Management*, 42, 1357-1378.
- de Souza, R. L., Yu, H., Rataboul, F., & Essayem, N.** (2012). 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) production from hexoses: limits of heterogeneous catalysis in hydrothermal conditions and potential of concentrated aqueous organic acids as reactive solvent system, *Challenges*, 3(2), 212-232.
- Delidovich, I., & Palkovits, R.** (2016). Catalytic isomerization of biomass-derived aldoses: A Review, *ChemSusChem*, 9(6), 547-561.

- Di Marino, D., Stöckmann, D., Kriescher, S., Stiefel, S., & Wessling, M.** (2016). Electrochemical depolymerisation of lignin in a deep eutectic solvent, *Green Chemistry*, 18(22), 6021-6028.
- Egorov, V. M., Smirnova, S. V., Formanovsky, A. A., Pletnev, I. V., & Zolotov, Y. A.** (2007). Dissolution of cellulose in ionic liquids as a way to obtain test materials for metal-ion detection, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387(6), 2263-2269.
- Enslow, K. R., & Bell, A. T.** (2015). SnCl₄-catalyzed isomerization/dehydration of xylose and glucose to furanics in water, *Catalysis Science and Technology*, 5(5), 2839-2847.
- Fachri, B. A., Abdilla, R. M., Bovenkamp, H. H. V. De, Rasrendra, C. B., & Heeres, H. J.** (2015). Experimental and kinetic modeling studies on the sulfuric acid catalyzed conversion of d -Fructose to 5-Hydroxymethylfurfural and levulinic acid in water, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 3(12), 3024-3034.
- Fayet, C., & Gelas, J.** (1983). Novel method for the preparation of 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde by the action of ammonium or immonium salts on mono-, oligo- and polysaccharides. Direct access to the 5-halomethyl-2-furaldehydes, *Carbohydrate Research*, 122(1), 59-68.
- Fendt, S., Padmanabhan, S., Blanch, H. W., & Prausnitz, J. M.** (2011). Viscosities of acetate or chloride-based ionic liquids and some of their mixtures with water or other common solvents, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 56(1), 31-34.
- 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.
- Francisco, M., Van Den Bruinhorst, A., & Kroon, M. C.** (2012). New natural and renewable low transition temperature mixtures (LTTMs): Screening as solvents for lignocellulosic biomass processing, *Green Chemistry*, 14(8), 2153-2157.
- Fu, X., Dai, J., Guo, X., Tang, J., Zhu, L., & Hu, C.** (2017). Suppression of oligomer formation in glucose dehydration by CO₂ and tetrahydrofuran, *Green Chemistry*, 19(14), 3334-3343.
- Girisuta, B., Janssen, L. P. B. M., & Heeres, H. J.** (2007). Kinetic study on the acid-catalyzed hydrolysis of cellulose to levulinic acid, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46(6), 1696-1708.
- Gomes, F. N. D. C., Pereira, L. R., Ribeiro, N. F. P., & Souza, M. M. V. M.** (2015). Production of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) via fructose dehydration: Effect of solvent and salting-out, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 32(1), 119-126.
- Gürbüz, E. I., Wettstein, S. G., & Dumesic, J. A.** (2012). Conversion of hemicellulose to furfural and levulinic acid using biphasic reactors with alkylphenol solvents, *ChemSusChem*, 5(2), 383–387.
- Heinze, T., Schwikal, K., & Barthel, S.** (2005). Ionic liquids as reaction medium in cellulose functionalization, *Macromolecular Bioscience*, 5(6), 520-525.
- Hermanutz, F., Gähr, F., Uerdingen, E., Meister, F., & Kosan, B.** (2008, January). New developments in dissolving and processing of cellulose in ionic liquids. In *Macromolecular symposia*, 262(1), 23-27. Weinheim: WILEY-VCH Verlag.
- Höfer, R.** (2015). Sugar-and starch-based biorefineries, *Industrial Biorefineries and*

White Biotechnology, 157-235.

Holm, J., & Lassi, U. (2011). Ionic liquids in the pretreatment of lignocellulosic biomass. In *Ionic Liquids: Applications and Perspectives*. IntechOpen.

Horvat, J., Klaić, B., Metelko, B., & Šunjić, V. (1985). Mechanism of levulinic acid formation, *Tetrahedron Letters*, 26(17), 2111-2114.

Hospodarova, V., Singovszka, E., & Stevulova, N. (2018). Characterization of cellulosic fibers by FTIR spectroscopy for their further implementation to building materials, *American Journal of Analytical Chemistry*, 9(06), 303.

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.

Hu, L., Zhao, G., Tang, X., Wu, Z., Xu, J., Lin, L., & Liu, S. (2013). Catalytic conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural over cellulose-derived carbonaceous catalyst in ionic liquid, *Bioresource Technology*, 148, 501-507.

Hu, S., Zhang, Z., Zhou, Y., Han, B., Fan, H., Li, W., Xie, Y. (2008). Conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural using ionic liquids prepared from renewable materials, *Green Chemistry*, 10(12), 1280-1283.

Hu, S., Zhang, Z., Zhou, Y., Song, J., Fan, H., & Han, B. (2009). Direct conversion of inulin to 5-hydroxymethylfurfural in biorenewable ionic liquids, *Green Chemistry*, 11(6), 873-877.

Huang, X., Atay, C., Zhu, J., Palstra, S. W. L., Korányi, T. I., Boot, M. D., & Hensen, E. J. M. (2017). Catalytic depolymerization of lignin and woody biomass in supercritical ethanol: influence of reaction temperature and feedstock, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5(11), 10864-10874.

Ilgen, F., Ott, D., Kralisch, D., Reil, C., Palmberger, A., & König, B. (2009). Conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural in highly concentrated low melting mixtures, *Green Chemistry*, 11(12), 1948-1954.

Jenkins, T. (2008). Toward a biobased economy: Examples from the UK, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2(2), 133-143.

Kassaye, S., Pant, K. K., & Jain, S. (2017). Hydrolysis of cellulosic bamboo biomass into reducing sugars via a combined alkaline solution and ionic liquid pretreatment steps, *Renewable Energy*, 104, 177-184.

Khan, A. S., Man, Z., Bustam, M. A., Kait, C. F., Nasrullah, A., Ullah, Z., ... Muhammad, N. (2018). Dicationic ionic liquids as sustainable approach for direct conversion of cellulose to levulinic acid, *Journal of Cleaner Production*, 170, 591-600.

Kohli, K., Prajapati, R., & Sharma, B. K. (2019). Bio-based chemicals from renewable biomass for integrated biorefineries, *Energies*, 12(2), 233.

Kosan, B., Michels, C., & Meister, F. (2008). Dissolution and forming of cellulose with ionic liquids, *Cellulose*, 15(1), 59-66.

Kruse, A., & Dahmen, N. (2018). Hydrothermal biomass conversion: Quo vadis?, *Journal of Supercritical Fluids*, 134, 114-123.

Kumar, A. K., Parikh, B. S., & Pravakar, M. (2016). Natural deep eutectic solvent

mediated pretreatment of rice straw: bioanalytical characterization of lignin extract and enzymatic hydrolysis of pretreated biomass residue, *Environmental Science and Pollution Research*, 23(10), 9265-9275.

Kumar, A. K., Parikh, B. S., Shah, E., Liu, L. Z., & Cotta, M. A. (2016). Cellulosic ethanol production from green solvent-pretreated rice straw, *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 7, 14-23.

Lansalot-Matras, C., & Moreau, C. (2003). Dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural in the presence of ionic liquids, *Catalysis Communications*, 4(10), 517-520.

Lee, J. W., & Jeffries, T. W. (2011). Efficiencies of acid catalysts in the hydrolysis of lignocellulosic biomass over a range of combined severity factors, *Bioresource Technology*, 102(10), 5884-5890.

Lew, C. M., Rajabbeigi, N., & Tsapatsis, M. (2012). Tin-containing zeolite for the isomerization of cellulosic sugars, *Microporous and Mesoporous Materials*, 153, 55-58.

Li, J. Q. (2001). The Chemistry and Technology of Furfural and its Many By-products, *Chemical Engineering Journal*, 1(81), 338-339.

Li, W. C., Lu, A. H., & Schüth, F. (2005). Preparation of monolithic carbon aerogels and investigation of their pore interconnectivity by a nanocasting pathway, *Chemistry of Materials*, 17(14), 3620-3626.

Li, X., Xu, R., Yang, J., Nie, S., Liu, D., Liu, Y., & Si, C. (2019). Production of 5-hydroxymethylfurfural and levulinic acid from lignocellulosic biomass and catalytic upgradation, *Industrial Crops and Products*, 130, 184-197.

Li, Y., & Zeng, D. (2017). Synthesis and characterization of flower-like carbon spheres solid acid from glucose for esterification, *Materials Letters*, 193, 172-175.

Lin, Q. xuan, Zhang, C. hui, Wang, X. hui, Cheng, B. gui, Mai, N., & Ren, J. li. (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.

Liu, L., Li, Z., Hou, W., & Shen, H. (2018). Direct conversion of lignocellulose to levulinic acid catalyzed by ionic liquid, *Carbohydrate Polymers*, 181, 778-784.

Long, J., Zhang, Q., Wang, T., Zhang, X., Xu, Y., & Ma, L. (2014). An efficient and economical process for lignin depolymerization in biomass-derived solvent tetrahydrofuran, *Bioresource Technology*, 154, 10-17.

Loow, Y. L., Wu, T. Y., Yang, G. H., Ang, L. Y., New, E. K., Siow, L. F., ... Teoh, W. H. (2018). Deep eutectic solvent and inorganic salt pretreatment of lignocellulosic biomass for improving xylose recovery, *Bioresource Technology*, 249, 818-825.

Lu, X., Fu, J., Xu, X., & Lu, X. (2016). Hydrothermal decomposition of carbohydrates to levulinic acid with catalysis by ionic liquids, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 55(42), 11044-11051.

Luo, J., Cai, M., & Gu, T. (2013). Pretreatment of lignocellulosic biomass using green ionic liquids, *Green Biomass Pretreatment for Biofuels Production*. 127-153.

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

- Mamman, A. S., Lee, J. M., Kim, Y. C., Hwang, I. T., Park, N. J., Hwang, Y. K., Hwang, J. S.** (2008). Furfural: Hemicellulose/xylose-derived biochemical, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2(5), 438-454.
- Mariscal, R., Maireles-Torres, P., Ojeda, M., Sádaba, I., & López Granados, M.** (2016). Furfural: a renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels, *Energy Environmental Science*, 9(4), 1144–1189,
- McKendry, P.** (2002), Energy production from biomass (part 1): overview of biomass, *Bioresource Technology*, 83, 37-46.
- Mellmer, M. A., Martin Alonso, D., Luterbacher, J. S., Gallo, J. M. R., & Dumesic, J. A.** (2014a). Effects of γ -valerolactone in hydrolysis of lignocellulosic biomass to monosaccharides, *Green Chemistry*, 16(11), 4659-4662.
- Mellmer, M. A., Sener, C., Gallo, J. M. R., Luterbacher, J. S., Alonso, D. M., & Dumesic, J. A.** (2014b). Solvent effects in acid-catalyzed biomass conversion reactions, *Angewandte Chemie - International Edition*, 53(44), 11872-11875.
- Melo, J. S., Kubal, B. S., & D'Souza, S. F.** (1992). Production of inverted sucrose syrup using yeast cells adhered to polyethylenimine treated cotton threads, *Food Biotechnology*, 6(2), 175-186.
- Mesa, L., González, E., Cara, C., González, M., Castro, E., & Mussatto, S. I.** (2011). The effect of organosolv pretreatment variables on enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse, *Chemical Engineering Journal*, 168(3), 1157-1162.
- Morone, A., Apte, M., & Pandey, R. A.** (2015). Levulinic acid production from renewable waste resources: Bottlenecks, potential remedies, advancements and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51, 548-565.
- Moulthrop, J. S., Swatloski, R. P., Moyna, G., & Rogers, R. D.** (2005). High-resolution ^{13}C NMR studies of cellulose and cellulose oligomers in ionic liquid solutions, *Chemical Communications*, (12), 1557-1559.
- Nakajima, K., & Hara, M.** (2012). Amorphous carbon with SO_3H groups as a solid brønsted acid catalyst, *ACS Catalysis*, 2(7), 1296-1304.
- Nguyen, C. Van, Lewis, D., Chen, W. H., Huang, H. W., ALOthman, Z. A., Yamauchi, Y., & Wu, K. C. W.** (2016). Combined treatments for producing 5-hydroxymethylfurfural (HMF) from lignocellulosic biomass, *Catalysis Today*, 278, 344-349.
- Ozsel, B. K., Ozturk, D., & Nis, B.** (2019). One-pot hydrothermal conversion of different residues to value-added chemicals using new acidic carbonaceous catalyst. *Bioresource technology*, 121627.
- Özçimen, D., & Ersoy-Meriçboyu, A.** (2008). A study on the carbonization of grapeseed and chestnut shell. *Fuel Processing Technology*, 89(11), 1041–1046.
- Peng, K., Li, X., Liu, X., & Wang, Y.** (2017). Hydrothermally stable Nb-SBA-15 catalysts applied in carbohydrate conversion to 5-hydroxymethyl furfural. *Molecular Catalysis*, 441, 72-80.
- Phan, H. D., Yokoyama, T., & Matsumoto, Y.** (2012). Direct participation of counter anion in acid hydrolysis of glycoside, *Organic and Biomolecular Chemistry*, 10(36), 7382-7391.
- Potvin, J., Sorlien, E., Hegner, J., DeBoef, B., & Lucht, B. L.** (2011). Effect of NaCl

on the conversion of cellulose to glucose and levulinic acid via solid supported acid catalysis, *Tetrahedron Letters*, 52(44), 5891-5893.

Procentese, A., Johnson, E., Orr, V., Garruto Campanile, A., Wood, J. A., Marzocchella, A., & Rehmman, L. (2015). Deep eutectic solvent pretreatment and subsequent saccharification of corncob, *Bioresource Technology*, 192, 31-36.

Purushothaman, R. K. P., Van Haveren, J., Mayoral, A., Melián-Cabrera, I., & Heeres, H. J. (2014). Exploratory catalyst screening studies on the base free conversion of glycerol to lactic acid and glyceric acid in water using bimetallic Au-Pt nanoparticles on acidic zeolites, *Topics in Catalysis*, 57(17-20), 1445-1453.

Ramli, N. A. S., & Amin, N. A. S. (2014). Catalytic hydrolysis of cellulose and oil palm biomass in ionic liquid to reducing sugar for levulinic acid production, *Fuel Processing Technology*, 128, 490-498.

Ramli, N. A. S., & Amin, N. A. S. (2015). A new functionalized ionic liquid for efficient glucose conversion to 5-hydroxymethyl furfural and levulinic acid, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 407, 113-121.

Raspolli Galletti, A. M., D'Alessio, A., Licursi, D., Antonetti, C., Valentini, G., Galia, A., & Nasso, N. (2015). Midinfrared FT-IR as a tool for monitoring herbaceous biomass composition and its conversion to furfural, *Journal of Spectroscopy*.

Rasrendra, C. B., Soetedjo, J. N. M., Makertihartha, I. G. B. N., Adisasmito, S., & Heeres, H. J. (2012). The catalytic conversion of D-glucose to 5-hydroxymethylfurfural in DMSO using metal salts, *Topics in Catalysis*, 55(7-10), 543-549.

Rebeiz, N., Arkins, S., Rebeiz, C. A., Simon, J., Zachary, J. F., & Kelley, K. W. (1996). Induction of tumor necrosis by δ -aminolevulinic acid and 1,10-phenanthroline photodynamic therapy, *Cancer Research*, 56(2), 339-344.

Ren, Hongwei, Chen, C., Wang, Q., Zhao, D., & Guo, S. (2016). The properties of choline chloride-based deep eutectic solvents and their performance in the dissolution of cellulose, *BioResources*, 11(2), 5435-5451.

Ren, Huifang, Zhou, Y., & Liu, L. (2013). Selective conversion of cellulose to levulinic acid via microwave-assisted synthesis in ionic liquids, *Bioresource Technology*, 129, 616-619.

Rinaldi, R., & Schüth, F. (2009a). Acid hydrolysis of cellulose as the entry point into biorefinery schemes, *ChemSusChem*, 2(12), 1096-1107.

Rinaldi, R., & Schüth, F. (2009b). Design of solid catalysts for the conversion of biomass, *Energy and Environmental Science*, 2(6), 610-626.

Román-Leshkov, Y., Chheda, J. N., & Dumesic, J. A. (2006). Phase modifiers promote efficient production of hydroxymethylfurfural from fructose, *Science*, 312(5782), 1933-1937.

Satlewal, A., Agrawal, R., Bhagia, S., Sangoro, J., & Ragauskas, A. J. (2018). Natural deep eutectic solvents for lignocellulosic biomass pretreatment: Recent developments, challenges and novel opportunities, *Biotechnology Advances*, 36(8), 2032-2050.

Savage, P. E. (2002). Organic chemical reactions in supercritical water, *Chemical*

Reviews, 102(8), 2725-2750.

Saxena, R. C., Adhikari, D. K., & Goyal, H. B. (2009). Biomass-based energy fuel through biochemical routes: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(1), 167-178.

Serrano-Ruiz, J. C., & Dumesic, J. A. (2011). Catalytic routes for the conversion of biomass into liquid hydrocarbon transportation fuels, *Energy and Environmental Science*, 4(1), 83-99.

Sert, M., Arslanoğlu, A., & Ballice, L. (2018). Conversion of sunflower stalk based cellulose to the valuable products using choline chloride based deep eutectic solvents, *Renewable Energy*, 118, 993-1000.

Shen, J., & Wyman, C. E. (2012). Hydrochloric acid-catalyzed levulinic acid formation from cellulose: Data and kinetic model to maximize yields, *AIChE Journal*, 58(1), 236-246.

Shuai, L., & Luterbacher, J. (2016). Organic solvent effects in biomass conversion reactions. *ChemSusChem*, 9(2), 133-155.

Sing, K. S. W. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), *Pure and Applied Chemistry*, 57(4), 603-619.

Sun, N., Rahman, M., Qin, Y., Maxim, M. L., Rodríguez, H., & Rogers, R. D. (2009). Complete dissolution and partial delignification of wood in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate, *Green Chemistry*, 11(5), 646-655.

Sun, R. C., & Tomkinson, J. (2002). Characterization of hemicelluloses obtained by classical and ultrasonically assisted extractions from wheat straw, *Carbohydrate Polymers*, 50(3), 263-271.

Sun, Y., & Cheng, J. (2002). Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review, *Bioresource Technology*, 83(1), 1-11.

Suriyachai, N., Champreda, V., Sakdaronnarong, C., Shotipruk, A., & Laosiripojana, N. (2017). Sequential organosolv fractionation/hydrolysis of sugarcane bagasse: The coupling use of heterogeneous H₃PO₄-activated carbon as acid promoter and hydrolysis catalyst, *Renewable Energy*, 113, 1141-1148.

Syahirah Ramli, N. A., Amin, N. A. S., & Ware, I. (2014). Optimization of oil palm fronds pretreatment using ionic liquid for levulinic acid production, *Jurnal Teknologi*, 71(1).

Taguchi, A., & Schüth, F. (2005). Ordered mesoporous materials in catalysis, *Microporous and Mesoporous Materials*, 77(1), 1-45.

Tang, X., Zuo, M., Li, Z., Liu, H., Xiong, C., Zeng, X., ... Lin, L. (2017). Green processing of lignocellulosic biomass and its derivatives in deep eutectic solvents, *ChemSusChem*, 10(13), 2696-2706.

Tekin, K., Karagöz, S., & Bektaş, S. (2014). A review of hydrothermal biomass processing, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40, 673-687.

Tiong, Y. W., Yap, C. L., Gan, S., & Yap, W. S. P. (2017). One-pot conversion of oil palm empty fruit bunch and mesocarp fiber biomass to levulinic acid and upgrading to ethyl levulinate via indium trichloride-ionic liquids, *Journal of Cleaner Production*, 168, 1251-1261.

- Tucker, M. P., Kim, K. H., Newman, M. M., & Nguyen, Q. A.** (2003). Effects of temperature and moisture on dilute-acid steam explosion pretreatment of corn stover and cellulase enzyme digestibility. In *Biotechnology for fuels and chemicals* (pp. 165-177). Humana Press, Totowa, NJ.
- Van De Vyver, S., Thomas, J., Geboers, J., Keyzer, S., Smet, M., Dehaen, W., ... Sels, B. F.** (2011). Catalytic production of levulinic acid from cellulose and other biomass-derived carbohydrates with sulfonated hyperbranched poly(arylene oxindole)s, *Energy and Environmental Science*, 4(9), 3601-3610.
- van Osch, D. J. G. P., Kollau, L. J. B. M., van den Bruinhorst, A., Asikainen, S., Rocha, M. A. A., & Kroon, M. C.** (2017). Ionic liquids and deep eutectic solvents for lignocellulosic biomass fractionation, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(4), 2636–2665.
- Vanholme, R., Demedts, B., Morreel, K., Ralph, J., & Boerjan, W.** (2010). Lignin biosynthesis and structure. *Plant physiology*, 153(3), 895-905.
- Wan, Y. L., & Mun, Y. J.** (2018). Assessment of natural deep eutectic solvent pretreatment on sugar production from lignocellulosic biomass. In *MATEC Web of Conferences* (Vol. 152, p. 01014). EDP Sciences.
- Wang, Qinghua, Su, K., & Li, Z.** (2017). Performance of [Emim]Br, [Bmim]Br and 2,5-furandicarboxylic acid in fructose conversion to 5-hydroxymethylfurfural, *Molecular Catalysis*, 438, 197-203.
- Wang, Qiufeng, 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.
- Wang, X., Li, H., Cao, Y., & Tang, Q.** (2011). Cellulose extraction from wood chip in an ionic liquid 1-allyl-3-methylimidazolium chloride (AmimCl), *Bioresource Technology*, 102(17), 7959-7965.
- Wang, Y.** (2017). *Enhancing total reducing sugars of fibre sludge using ionic liquids and co-solvents*. (Lisans tezi). Centria University Of Applied Sciences, Chemistry and Technology, Kokola, Finlandiya.
- Wang, Yun, Wang, H., Lin, H., Zheng, Y., Zhao, J., Pelletier, A., & Li, K.** (2013). Effects of solvents and catalysts in liquefaction of pinewood sawdust for the production of bio-oils, *Biomass and Bioenergy*, 59, 158–167.
- Wei, L., Li, K., Ma, Y., & Hou, X.** (2012). Dissolving lignocellulosic biomass in a 1-butyl-3-methylimidazolium chloride-water mixture, *Industrial Crops and Products*, 37(1), 227-234.
- Wettstein, S. G., Alonso, D. M., Chong, Y., & Dumesic, J. A.** (2012a). Production of levulinic acid and gamma-valerolactone (GVL) from cellulose using GVL as a solvent in biphasic systems, *Energy & Environmental Science*, 5(8), 8199-8203.
- Wettstein, S. G., Alonso, D. M., Gürbüz, E. I., & Dumesic, J. A.** (2012b). A roadmap for conversion of lignocellulosic biomass to chemicals and fuel, *Current Opinion in Chemical Engineering*, 1(3), 218-224.
- Xia, H., Xu, S., & Yang, L.** (2017). Efficient conversion of wheat straw into furan compounds, bio-oils, and phosphate fertilizers by a combination of hydrolysis and catalytic pyrolysis, *RSC Advances*, 7(3), 1200-1205.

- 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.
- Xu, G. C., Ding, J. C., Han, R. Z., Dong, J. J., & Ni, Y.** (2016). Enhancing cellulose accessibility of corn stover by deep eutectic solvent pretreatment for butanol fermentation, *Bioresource Technology*, *203*, 364-369.
- Yang, Y., Hu, C., & Abu-Omar, M. M.** (2012a). Conversion of glucose into furans in the presence of AlCl₃ in an ethanol-water solvent system. *Bioresource Technology*, *116*, 190-194.
- Yang, Y., Hu, C. W., & Abu-Omar, M. M.** (2012b). Conversion of carbohydrates and lignocellulosic biomass into 5-hydroxymethylfurfural using AlCl₃·6H₂O catalyst in a biphasic solvent system. *Green Chemistry*, *14*(2), 509-513.
- Yazıcı, M., Tiyek, İ., Ersoy, M. S., Alma, M. H., Dönmez, U., Yıldırım, B., ... Yıldız, K.** (2016). Modifiye Hummers Yöntemiyle Grafen Oksit (GO) Sentezi ve Karakterizasyonu, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji*, *4*(2), 41-48.
- Yinghuai, Z., Yuanting, K. T., & Hosmane, N. S.** (2013). Applications of ionic liquids in lignin chemistry. In *Ionic Liquids-New Aspects for the Future*. IntechOpen.
- Youngs, T. G. A., Holbrey, J. D., Deetlefs, M., Nieuwenhuyzen, M., Costa Gomes, M. F., & Hardacre, C.** (2006). A molecular dynamics study of glucose solvation in the ionic liquid 1,3-dimethylimidazolium chloride, *ChemPhysChem*, *7*(11), 2279-2281.
- Yu, I. K. M., & Tsang, D. C. W.** (2017a). Conversion of biomass to hydroxymethylfurfural: A review of catalytic systems and underlying mechanisms, *Bioresource Technology*, *238*, 716-732.
- Yu, I. K. M., Tsang, D. C. W., Chen, S. S., Wang, L., Hunt, A. J., Sherwood, J., Poon, C. S.** (2017b). Polar aprotic solvent-water mixture as the medium for catalytic production of hydroxymethylfurfural (HMF) from bread waste, *Bioresource Technology*, *245*, 456-462.
- Yu, I. K. M., Tsang, D. C. W., Yip, A. C. K., Chen, S. S., Ok, Y. S., & Poon, C. S.** (2016). Valorization of food waste into hydroxymethylfurfural: Dual role of metal ions in successive conversion steps, *Bioresource Technology*, *219*, 338-347.
- 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.
- Zeikus JG.** (1980). Chemical and fuel production by anaerobic bacteria, *Annual Review of Microbiology*, *34*(1), 423-464.
- Zhang, H., Wu, J., Zhang, J., & He, J.** (2005). 1-allyl-3-methylimidazolium chloride room temperature ionic liquid: A new and powerful nonderivatizing solvent for cellulose, *Macromolecules*, *38*(20), 8272-8277.
- Zhang, J., Zhang, H., Wu, J., Zhang, J., He, J., & Xiang, J.** (2010). NMR spectroscopic studies of cellobiose solvation in EmimAc aimed to understand the dissolution mechanism of cellulose in ionic liquids, *Physical Chemistry Chemical Physics*, *12*(8), 1941-1947.

- Zhang, Q., Benoit, M., Dea Oliveiraa Vigier, K., Barrault, J., & Jérôme, F.** (2012a). Green and inexpensive choline-derived solvents for cellulose decrystallization, *Chemistry - A European Journal*, *18*(4), 1043-1046.
- Zhang, Q., De Oliveira Vigier, K., Royer, S., & Jérôme, F.** (2012b). Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications, *Chem. Soc. Rev.*, *41*(21), 7108–7146.
- Zhang, Y., Zhang, J., & Su, D.** (2015). 5-Hydroxymethylfurfural: A key intermediate for efficient biomass conversion, *Journal of Energy Chemistry*, *24*(5), 548-551.
- Zhao, Haibo, Holladay, J. E., Brown, H., & Zhang, Z. C.** (2007). Metal chlorides in ionic liquid solvents convert sugars to 5-hydroxymethylfurfural, *Science*, *316*(5831), 1597-1600.
- Zhao, Hua, & Baker, G. A.** (2013). Ionic liquids and deep eutectic solvents for biodiesel synthesis: A review, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, *88*(1), 3-12.
- Zhao, Y., Liu, X., Wang, J., & Zhang, S.** (2012). Effects of cationic structure on cellulose dissolution in ionic liquids: A molecular dynamics study, *ChemPhysChem*, *13*(13), 3126-3133.
- Zhou, C., Yu, X., Yang, H., Zhang, Y., Wang, Y., Lin, L., & Vittayapadung, S.** (2013). The preparation of levulinic acid by acid-catalyzed hydrolysis of bamboo shoot shell in the presence of acidic ionic liquid using the box-behnken design, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, *35*(19), 1852-1862.
- Zhou, Cunshan, Yu, X., Ma, H., He, R., & Vittayapadung, S.** (2013). Optimization on the conversion of bamboo shoot shell to levulinic acid with environmentally benign acidic ionic liquid and response surface analysis, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, *21*(5), 544-550.
- Zuo, M., Le, K., Feng, Y., Xiong, C., Li, Z., Zeng, X., Lin, L.** (2018). An effective pathway for converting carbohydrates to biofuel 5-ethoxymethylfurfural via 5-hydroxymethylfurfural with deep eutectic solvents (DESs), *Industrial Crops and Products*, *112*, 18-23.
- Zuo, M., Le, K., Li, Z., Jiang, Y., Zeng, X., Tang, X., Lin, L.** (2017). Green process for production of 5-hydroxymethylfurfural from carbohydrates with high purity in deep eutectic solvents, *Industrial Crops and Products*, *99*, 1-6.

EKLER

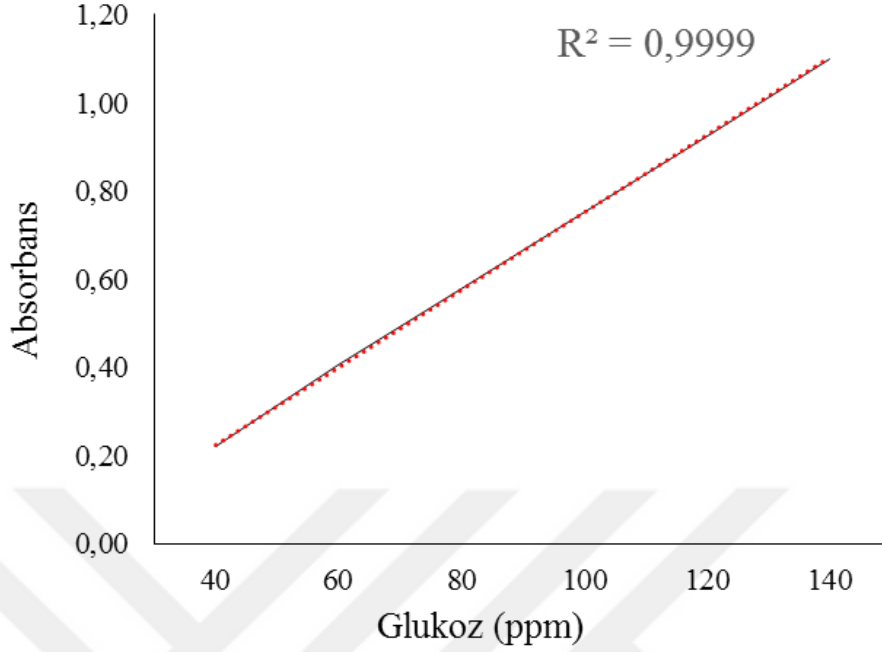
EK A: Kalibrasyon grafikleri

EK B: Farklı çözücü ortamları için belirlenen optimum koşullar

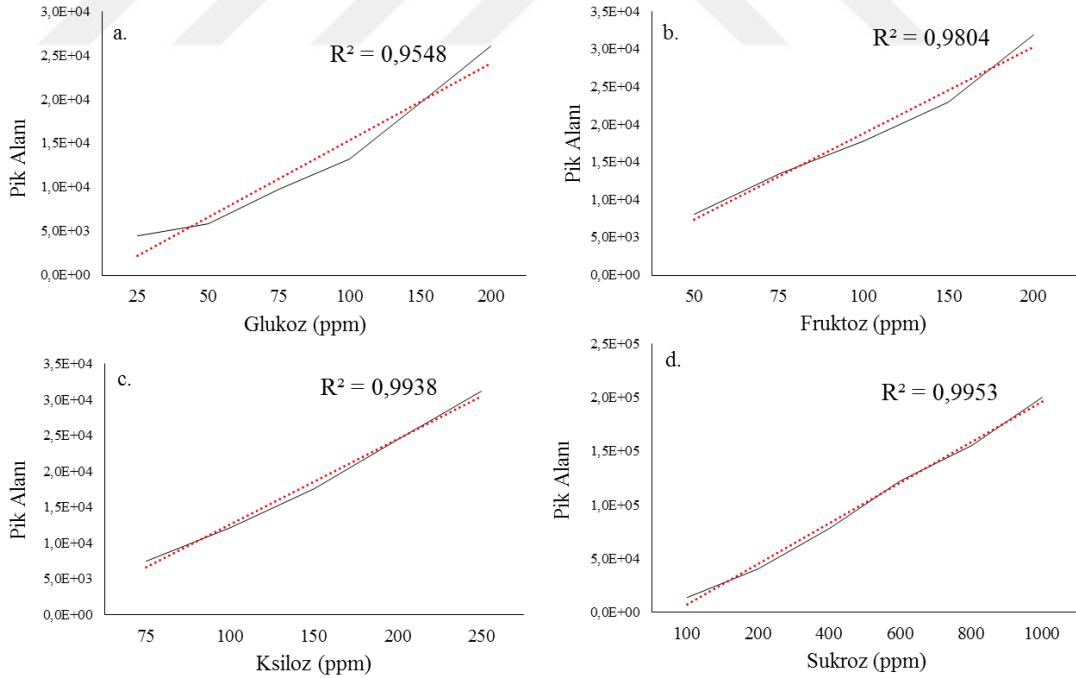
EK C: Bazı analizlere ait standart ve örneklerin karşılaştırılmış HPLC kromatogramları



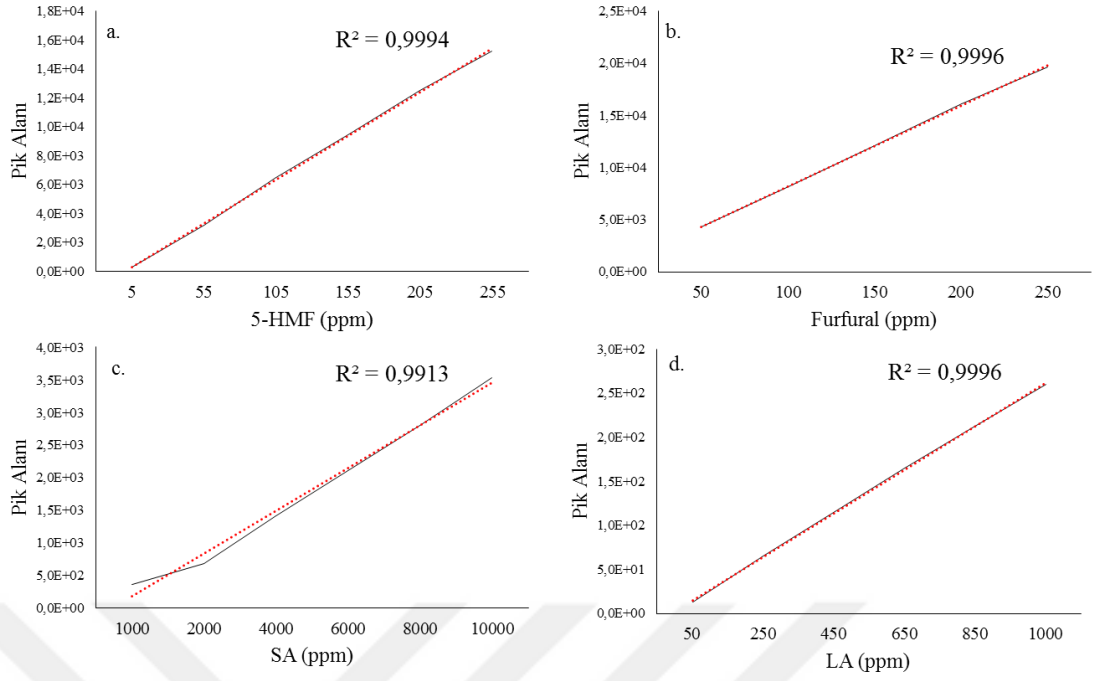
EK A



Şekil A.1 : Toplam indirgen şeker içeriğinin glukoz eşdeğeri olarak belirlenmesinde kullanılan kalibrasyon grafiği.



Şekil A.2 : Karbonhidrat içeriğinin belirlenmesinde kullanılan kalibrasyon grafikleri a.Glukoz b.Fruktoz c.Ksiloz d.Sukroz.



Şekil A.3 : Katma değeri yüksek kimyasal içeriğinin belirlenmesinde kullanılan kalibrasyon grafikleri a.5-HMF b.Furfural c.Süksinik asit d.Levulinik asit.

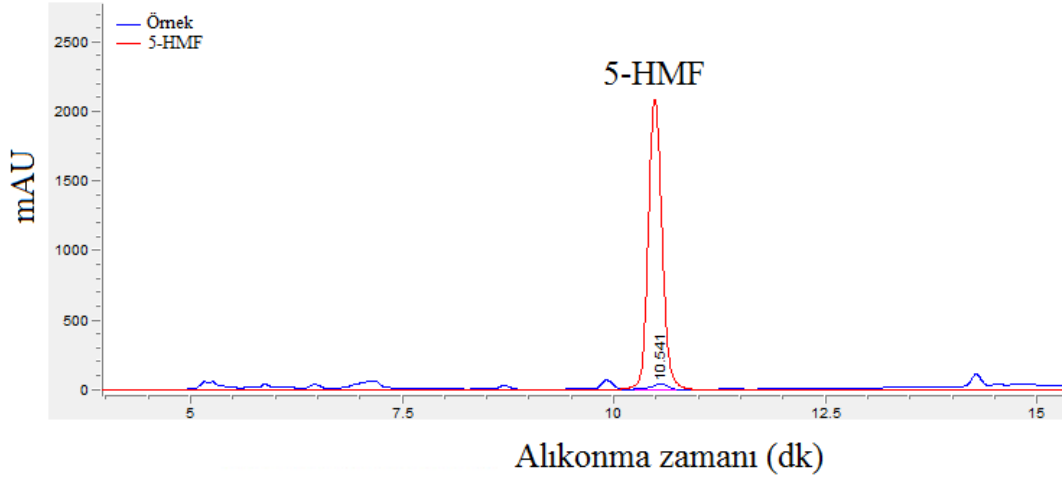
EK B

Çizelge B.1 : Farklı çözücü ortamları için belirlenen optimum koşullar.

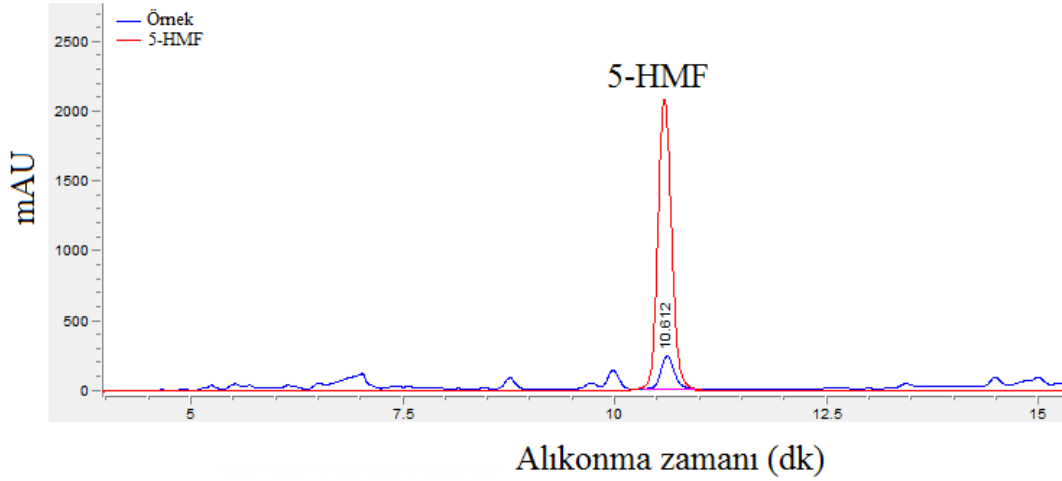
Çözücü Ortamı	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Reaksiyon Süresi (dk)	Çözücü-su oranı*
Organik çözücü-su	180	30	3:1
IL-su	180	30	1:5
DES-su	180	30	3:1

*Organik çözücü-su ortamında oran v/v, IL-su ve DES-su ortamında w/w'ce alınmıştır.

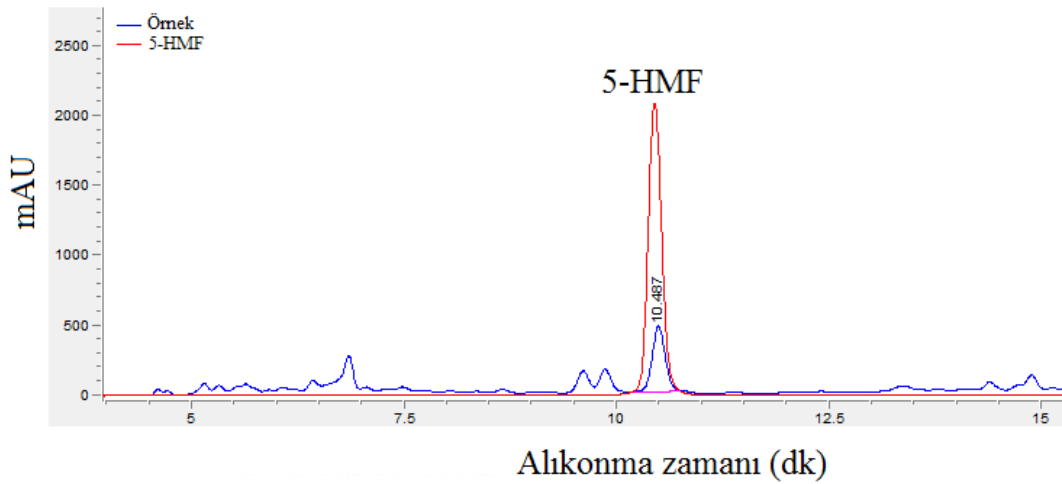
EK C



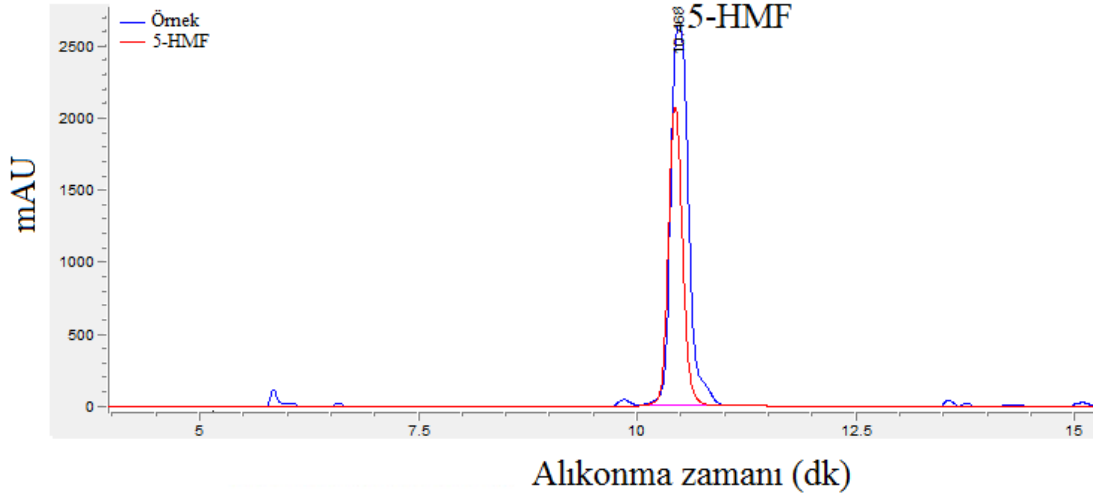
Şekil C.1 : Aseton-su (3:1 v/v) çözücü ortamında buğday samanı hidrolizi sonrası 5-HMF içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



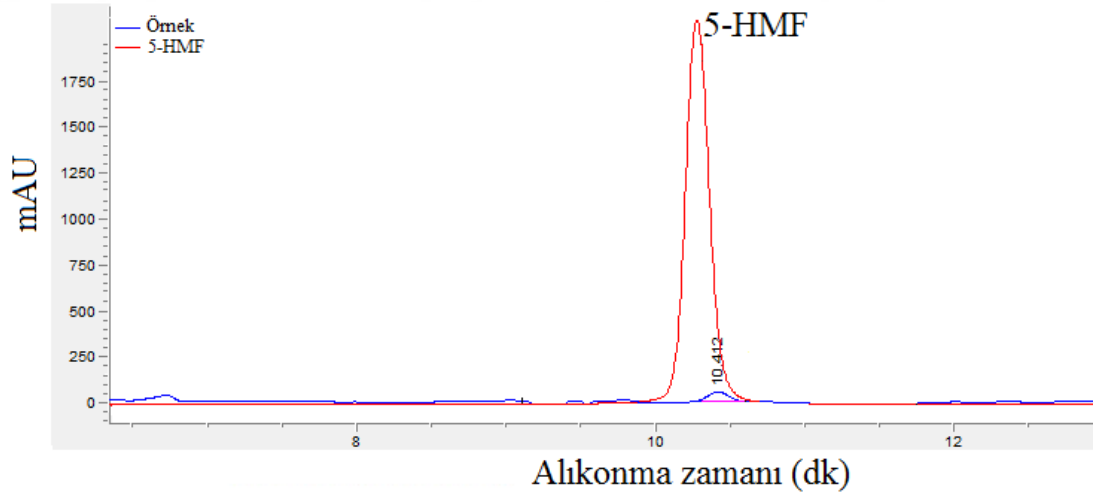
Şekil C.2 : Aseton-su (3:1 v/v) çözücü ortamında mısır samanı hidrolizi sonrası 5-HMF içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



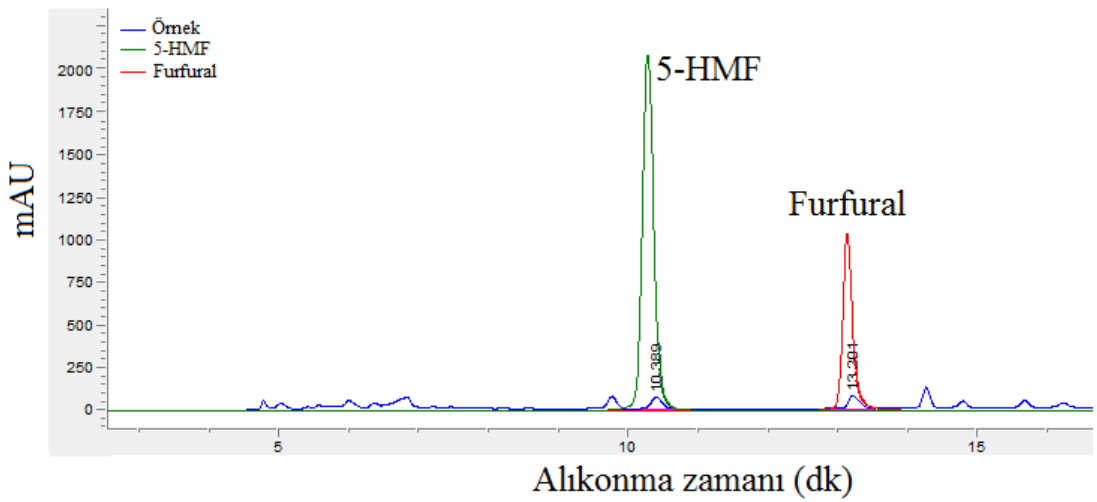
Şekil C.3 : Aseton-su (3:1 v/v) çözücü ortamında sorgum hidrolizi sonrası 5-HMF içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



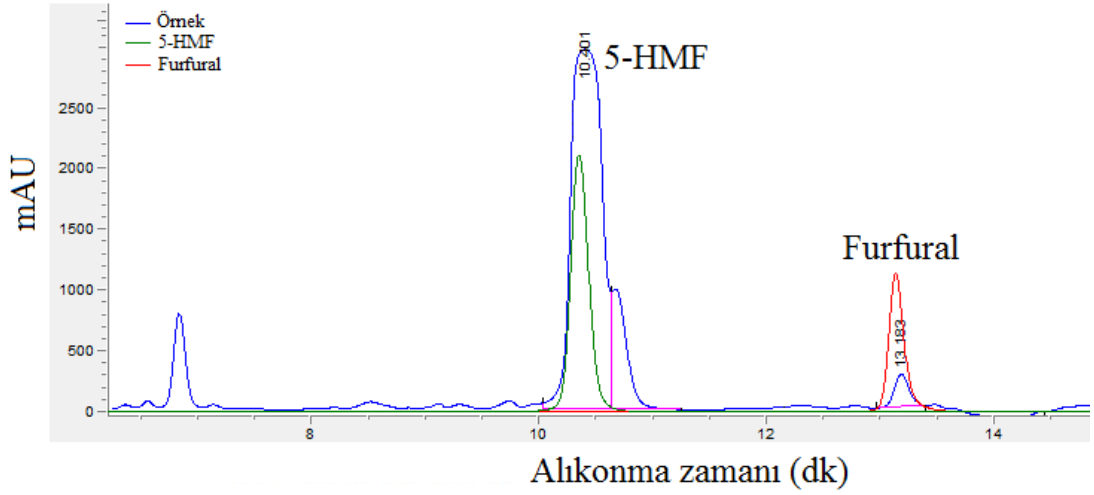
Şekil C.4 : Aseton-su (3:1 v/v) çözücü ortamında selüloz hidrolizi sonrası 5-HMF içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



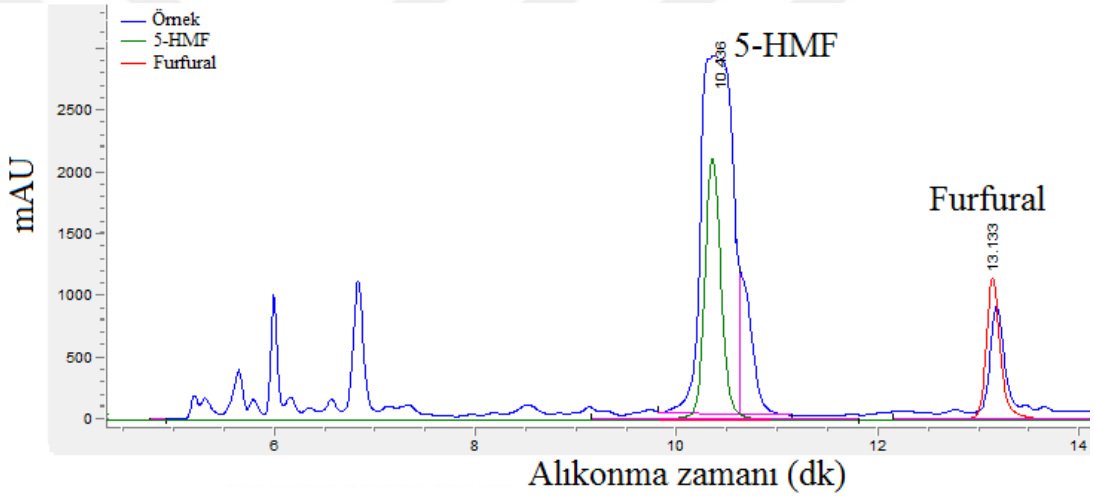
Şekil C.5 : Aseton-su (3:1 v/v) çözücü ortamında hav hidrolizi sonrası 5-HMF içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



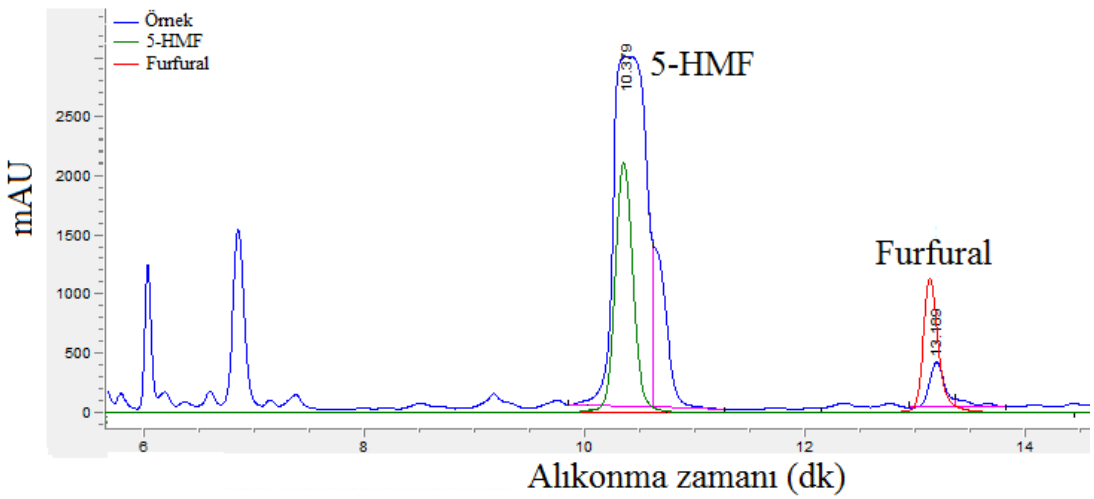
Şekil C.6 : Aseton-su (3:1 v/v) çözücü ortamında linter hidrolizi sonrası 5-HMF ve furfural içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



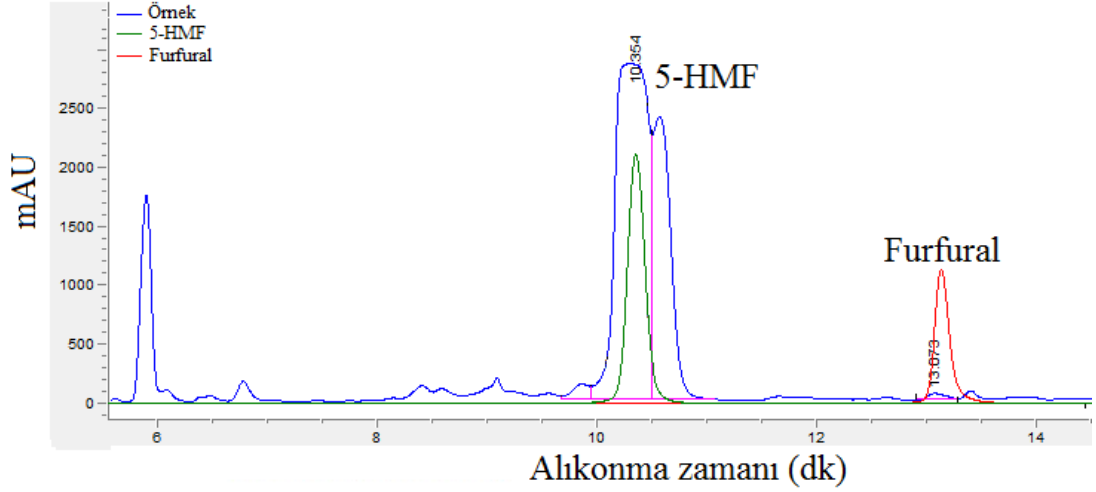
Şekil C.7 : Aseton-su (3:1 v/v) çözücü ortamında Amberlist-15 katalizörü varlığında buğday samanı hidrolizi sonrası 5-HMF ve furfural içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



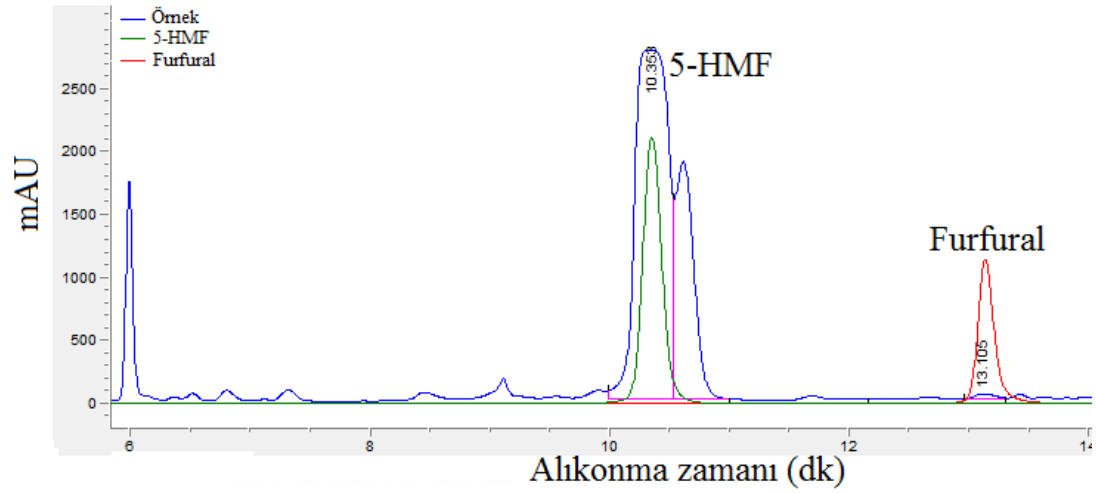
Şekil C.8 : Aseton-su (3:1 v/v) çözücü ortamında Amberlist-15 katalizörü varlığında mısır samanı hidrolizi sonrası 5-HMF ve furfural içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



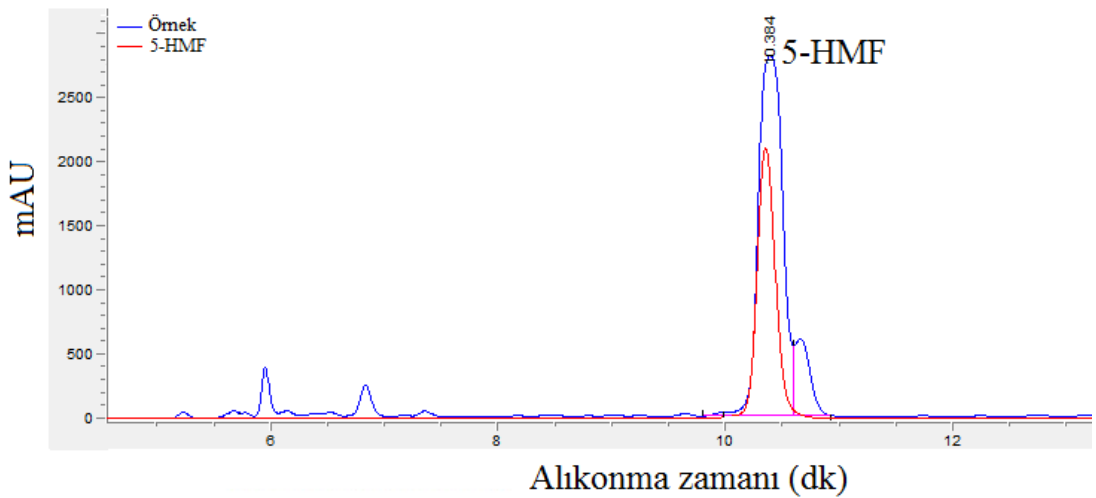
Şekil C.9 : Aseton-su (3:1 v/v) çözücü ortamında Amberlist-15 katalizörü varlığında sorgum hidrolizi sonrası 5-HMF ve furfural içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



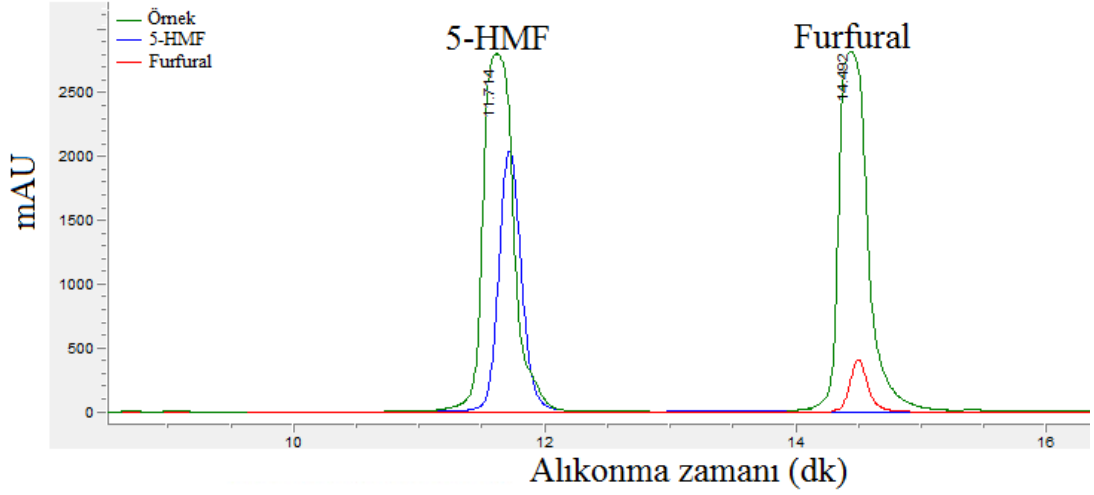
Şekil C.10 : Aseton-su (3:1 v/v) çözücü ortamında Amberlist-15 katalizörü varlığında selüloz hidrolizi sonrası 5-HMF ve furfural içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



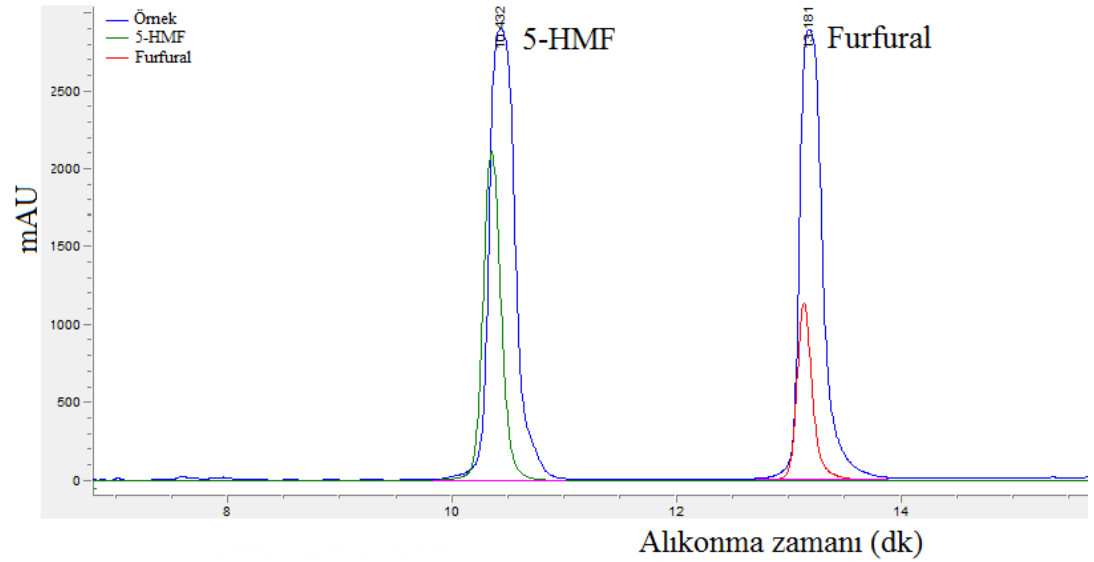
Şekil C.11 : Aseton-su (3:1 v/v) çözücü ortamında Amberlist-15 katalizörü varlığında hav hidrolizi sonrası 5-HMF ve furfural içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



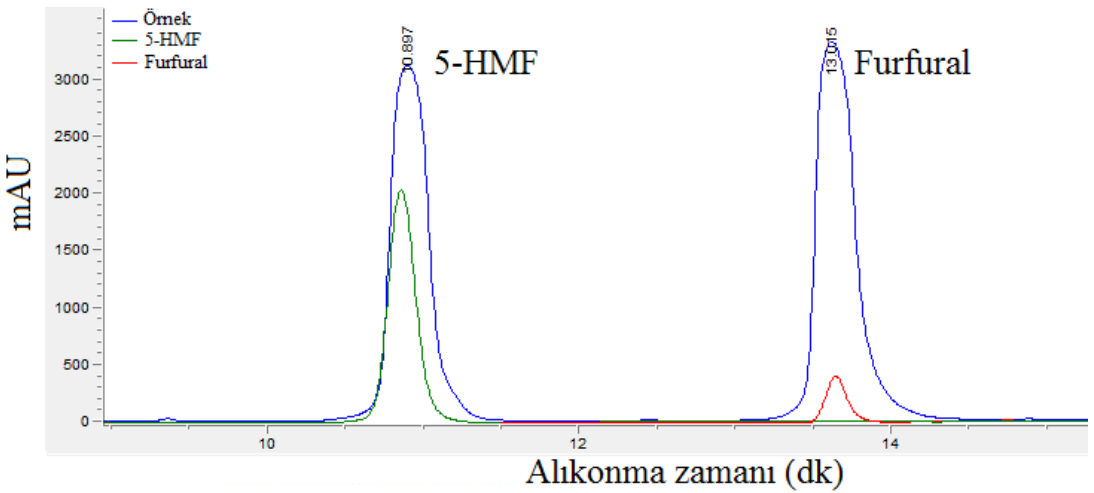
Şekil C.12 : Aseton-su (3:1 v/v) çözücü ortamında Amberlist-15 katalizörü varlığında linter hidrolizi sonrası 5-HMF içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



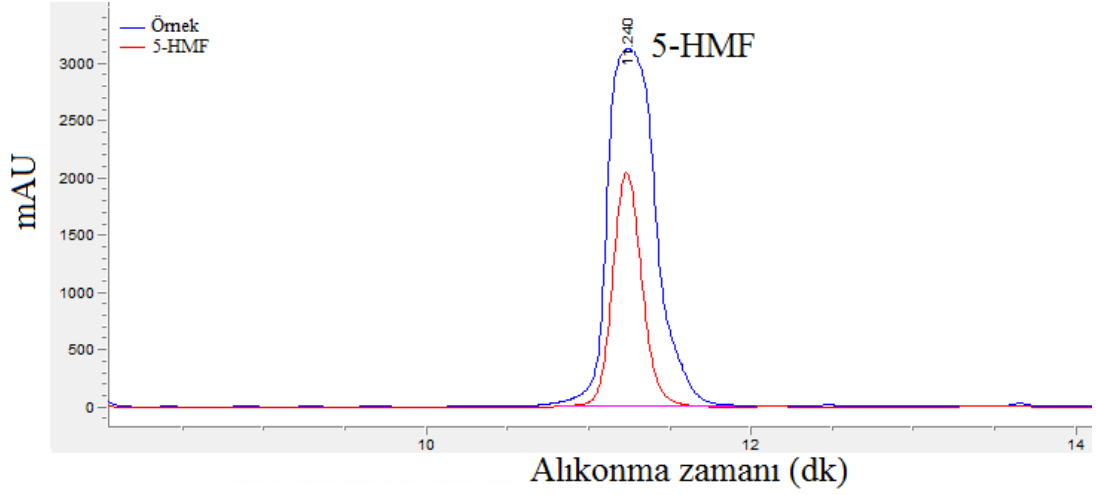
Şekil C.13 : [BMIM]HSO₄-su (1:5 w/w) çözücü ortamında buğday samanı hidrolizi sonrası 5-HMF ve furfural içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



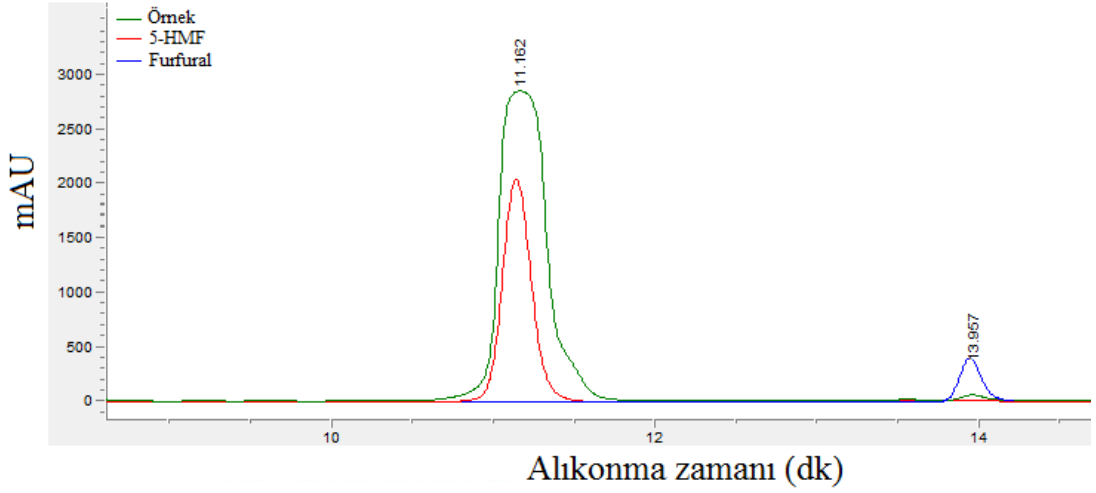
Şekil C.14 : [BMIM]HSO₄-su (1:5 w/w) çözücü ortamında mısır samanı hidrolizi sonrası 5-HMF ve furfural içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



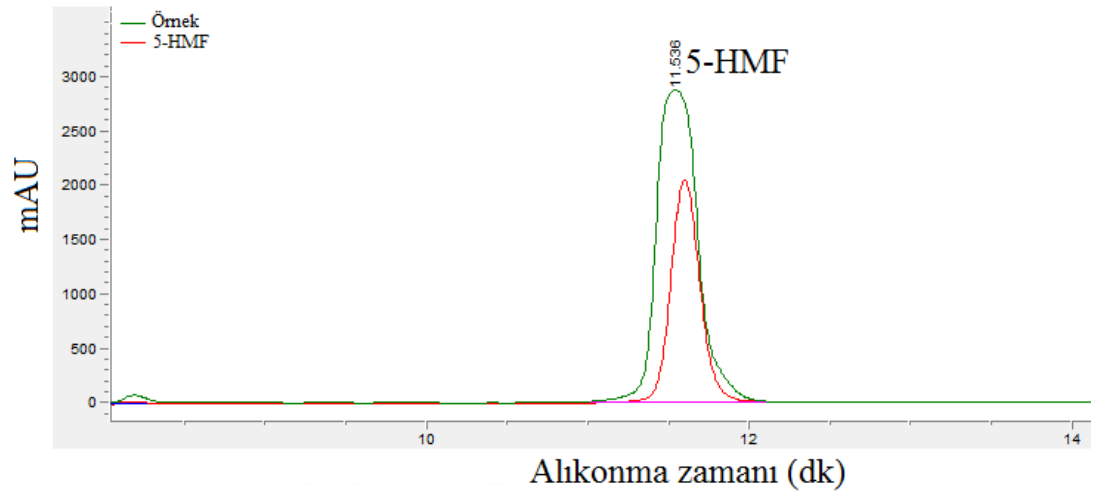
Şekil C.15 : [BMIM]HSO₄-su (1:5 w/w) çözücü ortamında sorgum hidrolizi sonrası 5-HMF ve furfural içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



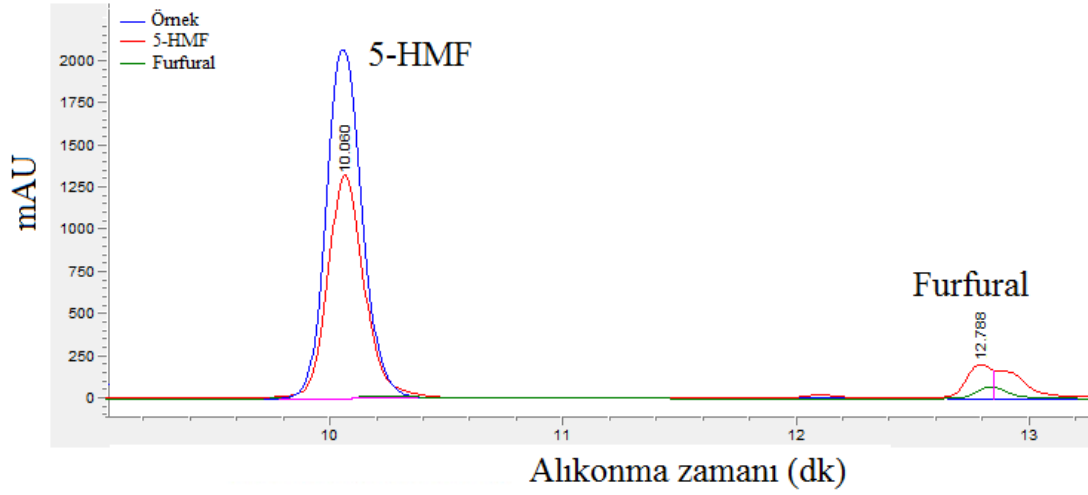
Şekil C.16 : [BMIM]HSO₄-su (1:5 w/w) çözücü ortamında selüloz hidrolizi sonrası 5-HMF içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



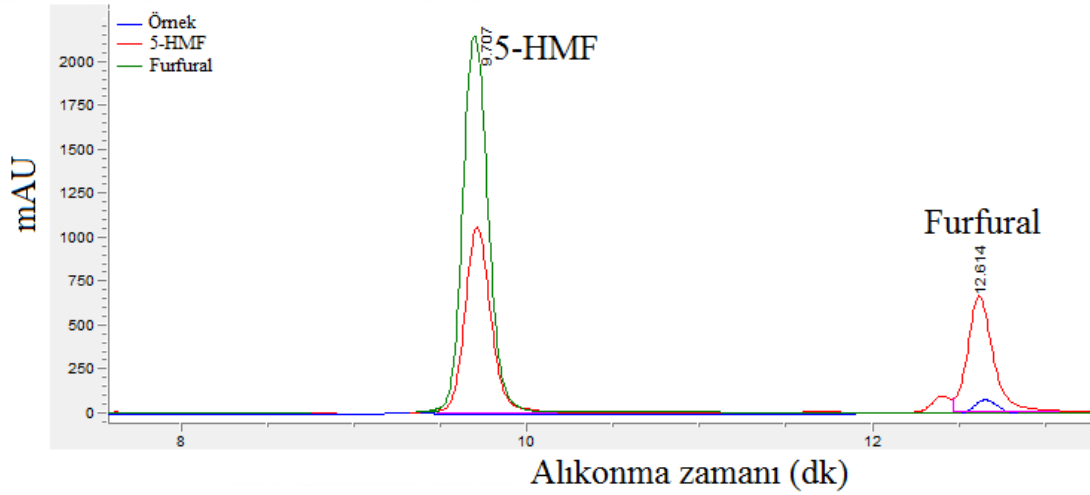
Şekil C.17 : [BMIM]HSO₄-su (1:5 w/w) çözücü ortamında hav hidrolizi sonrası 5-HMF ve furfural içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



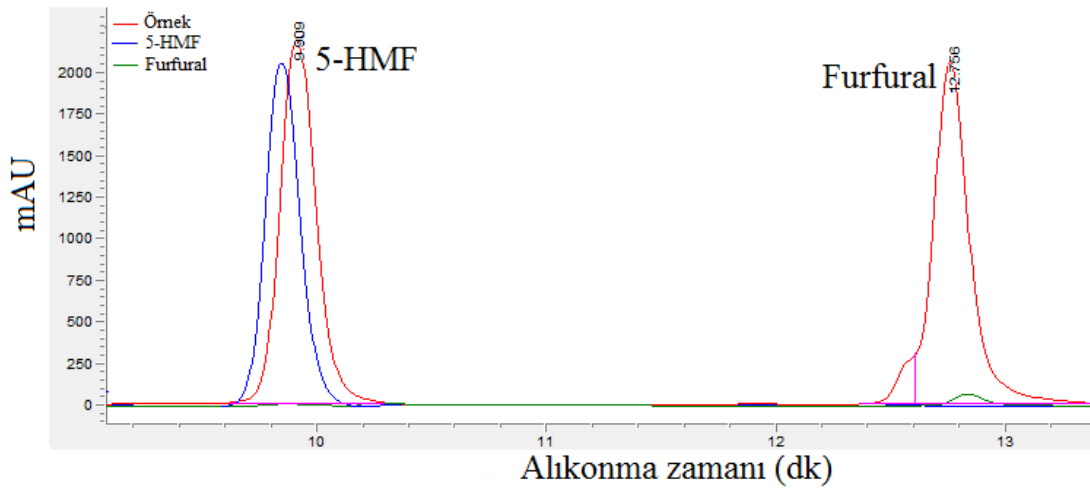
Şekil C.18 : [BMIM]HSO₄-su (1:5 w/w) çözücü ortamında linter hidrolizi sonrası 5-HMF içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



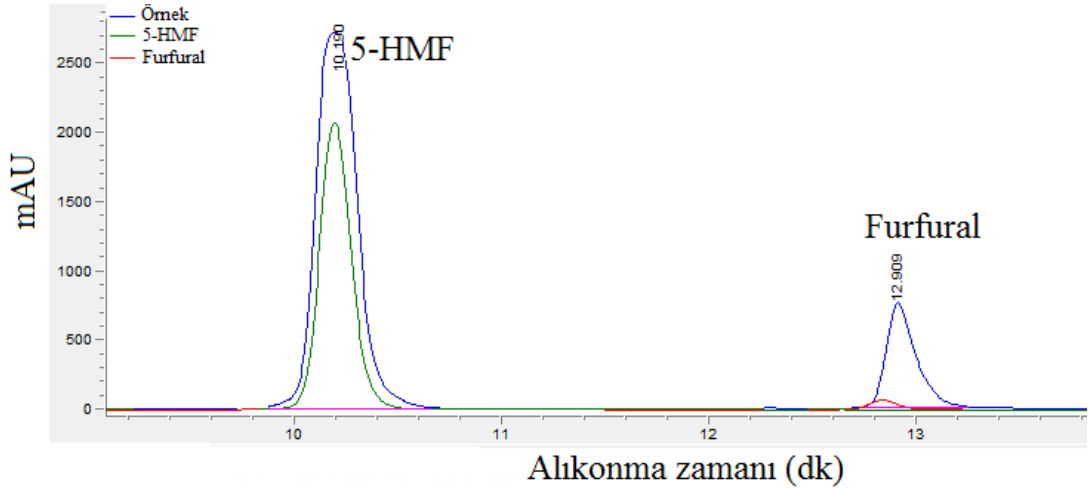
Şekil C.19 : DES-su (3:1 w/w) çözücü ortamında buğday samanı hidrolizi sonrası 5-HMF ve furfural içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



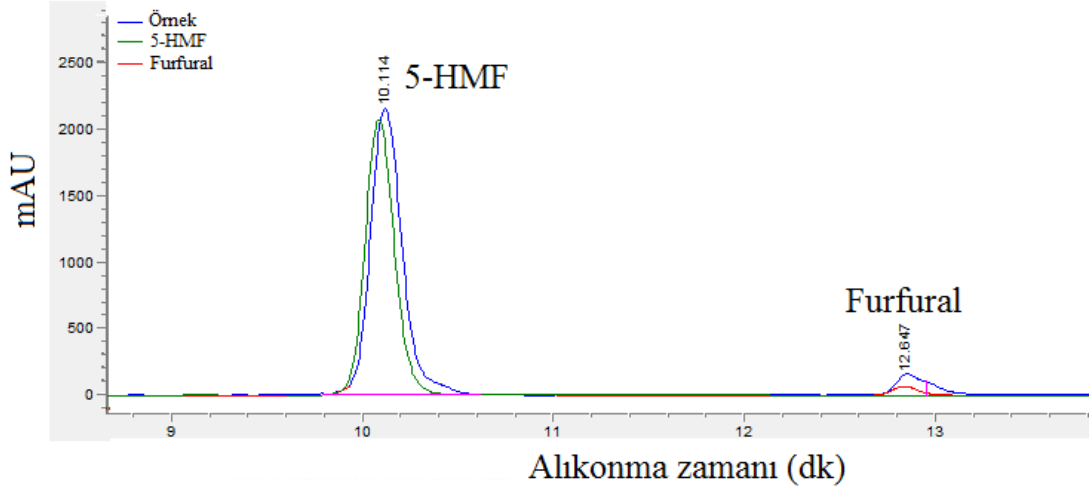
Şekil C.20 : DES-su (3:1 w/w) çözücü ortamında mısır samanı hidrolizi sonrası 5-HMF ve furfural içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



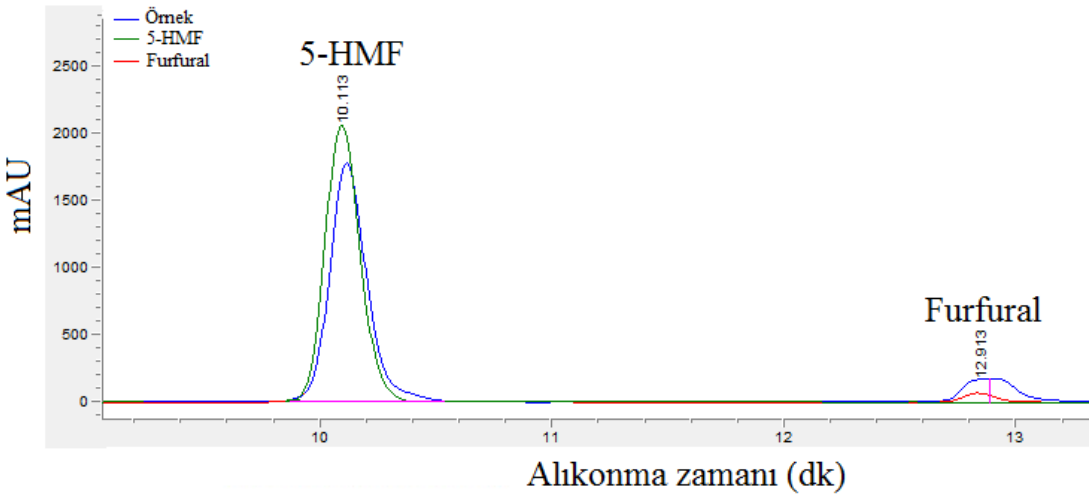
Şekil C.21 : DES-su (3:1 w/w) çözücü ortamında sorgum hidrolizi sonrası 5-HMF ve furfural içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



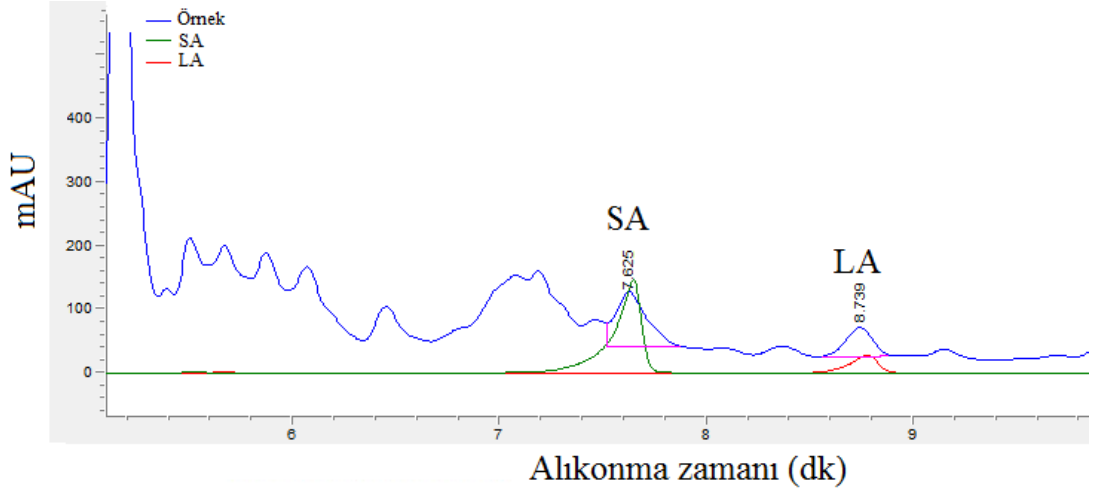
Şekil C.22 : DES-su (3:1 w/w) çözücü ortamında selüloz hidrolizi sonrası 5-HMF ve furfural içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



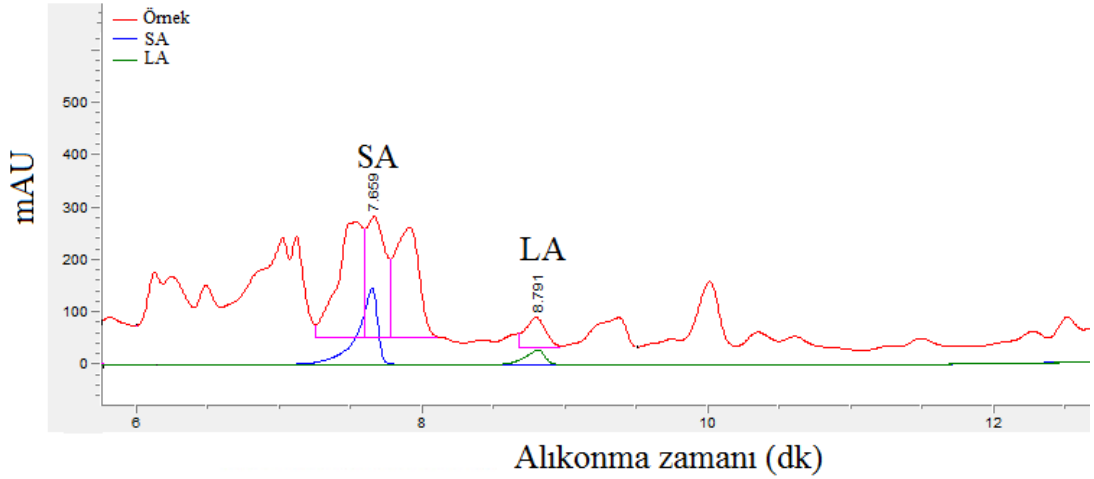
Şekil C.23 : DES-su (3:1 w/w) çözücü ortamında hav hidrolizi sonrası 5-HMF ve furfural içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



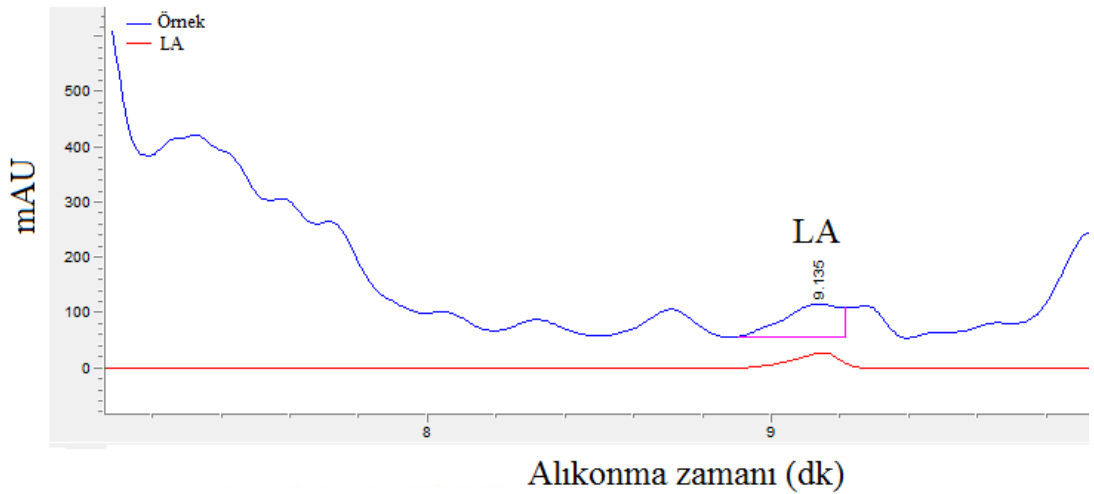
Şekil C.24 : DES-su (3:1 w/w) çözücü ortamında linter hidrolizi sonrası 5-HMF içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



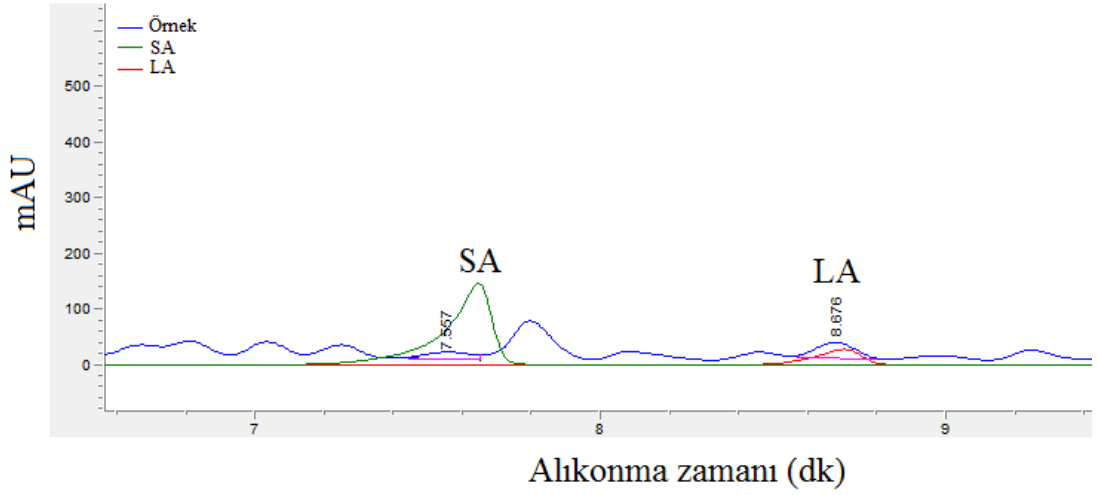
Şekil C.25 : Aseton-su (3:1 v/v) çözücü ortamında buğday samanı hidrolizi sonrası SA ve LA içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



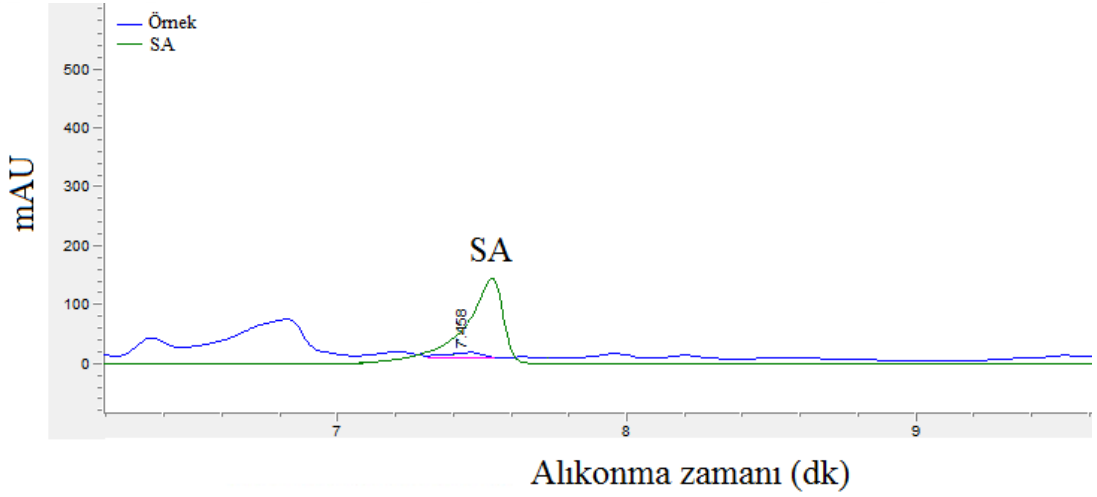
Şekil C.26 : Aseton-su (3:1 v/v) çözücü ortamında mısır samanı hidrolizi sonrası SA ve LA içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



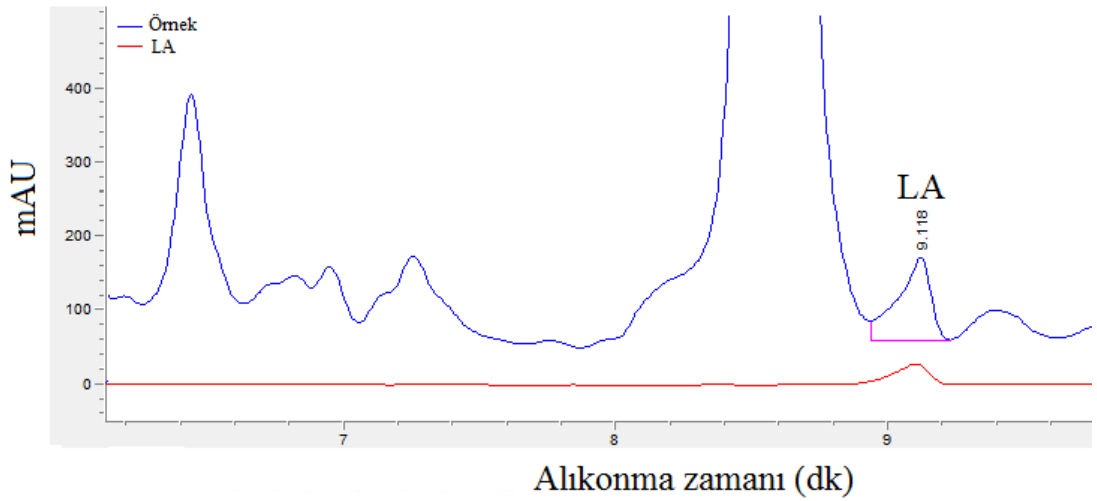
Şekil C.27 : Aseton-su (3:1 v/v) çözücü ortamında sorgum hidrolizi sonrası LA içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



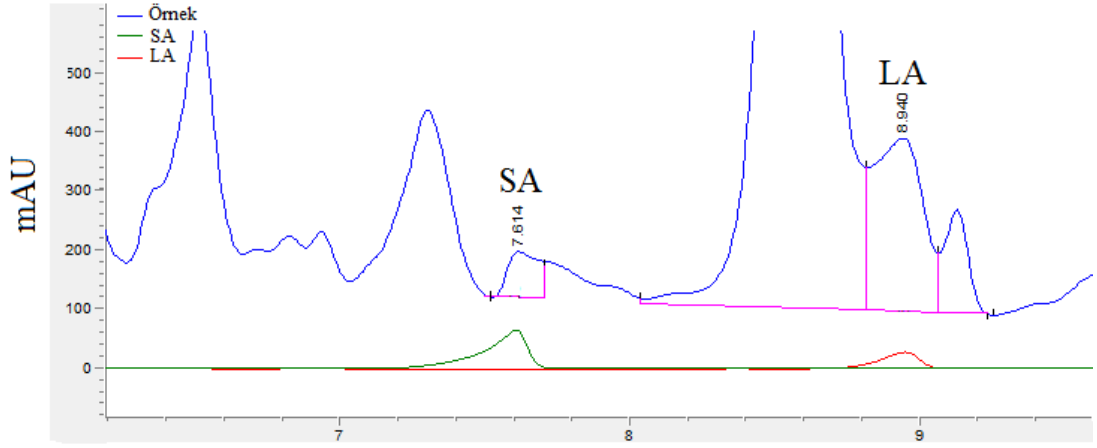
Şekil C.28 : Aseton-su (3:1 v/v) çözücü ortamında selüloz hidrolizi sonrası SA ve LA içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



Şekil C.29 : Aseton-su (3:1 v/v) çözücü ortamında linter hidrolizi sonrası SA içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.

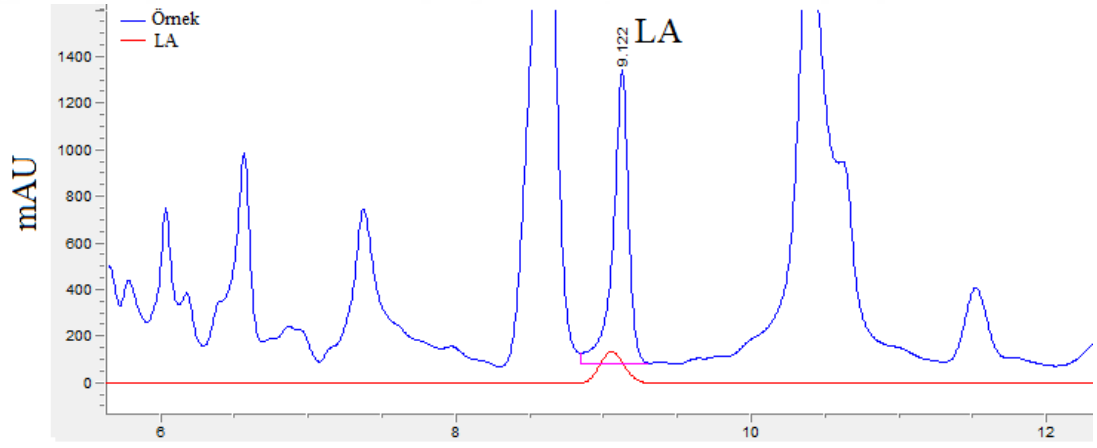


Şekil C.30 : Aseton-su (3:1 v/v) çözücü ortamında Amberlist-15 katalizörü varlığında buğday samanı hidrolizi sonrası LA içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



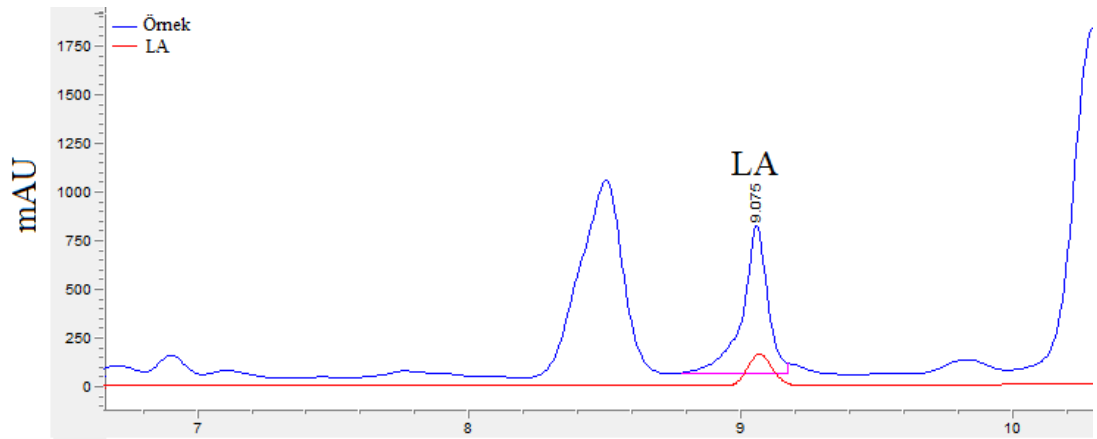
Alıkonma zamanı (dk)

Şekil C.31 : Aseton-su (3:1 v/v) çözücü ortamında Amberlist-15 katalizörü varlığında mısır samanı hidrolizi sonrası SA ve LA içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



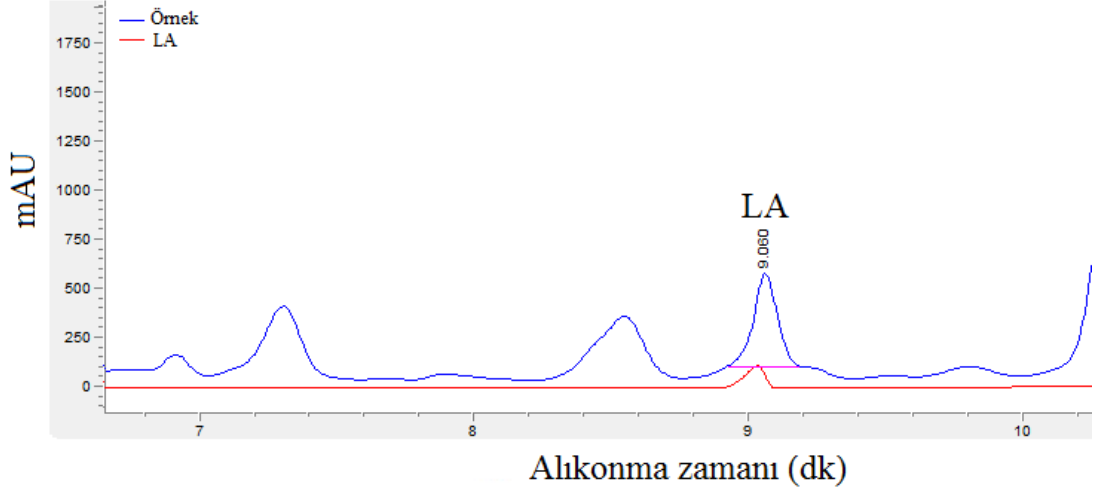
Alıkonma zamanı (dk)

Şekil C.32 : Aseton-su (3:1 v/v) çözücü ortamında Amberlist-15 katalizörü varlığında sorgum hidrolizi sonrası LA içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.

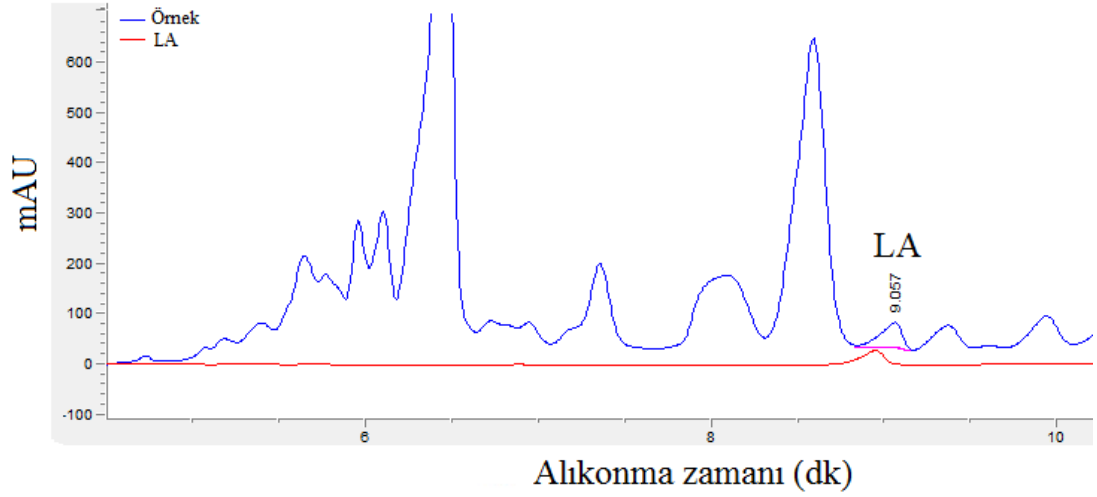


Alıkonma zamanı (dk)

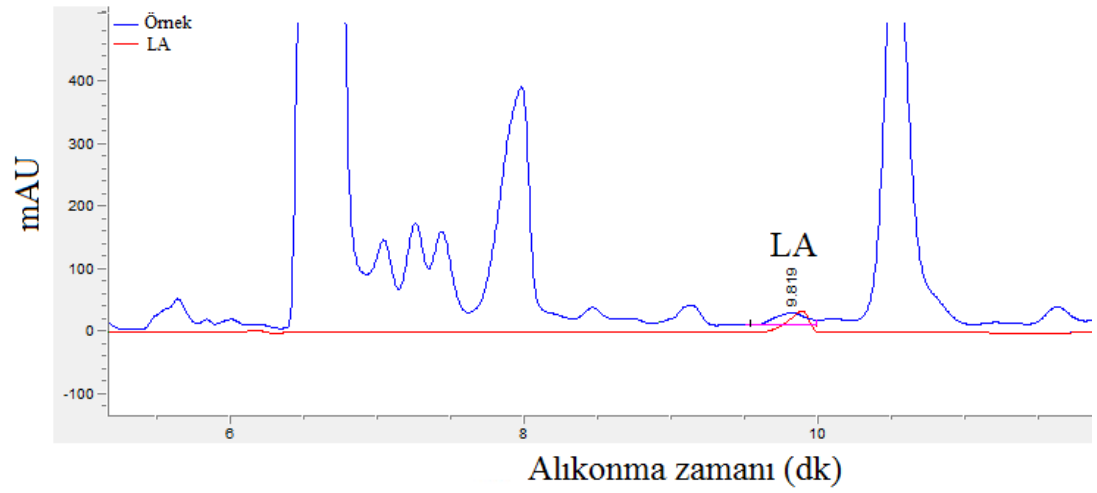
Şekil C.33 : Aseton-su (3:1 v/v) çözücü ortamında Amberlist-15 katalizörü varlığında selüloz hidrolizi sonrası LA içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



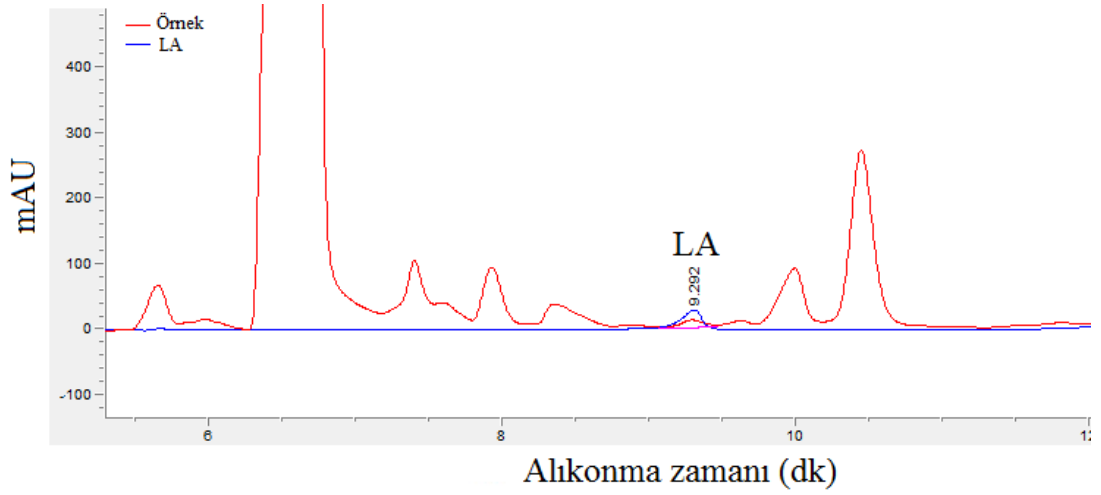
Şekil C.34 : Aseton-su (3:1 v/v) çözücü ortamında Amberlist-15 katalizörü varlığında hav hidrolizi sonrası LA içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



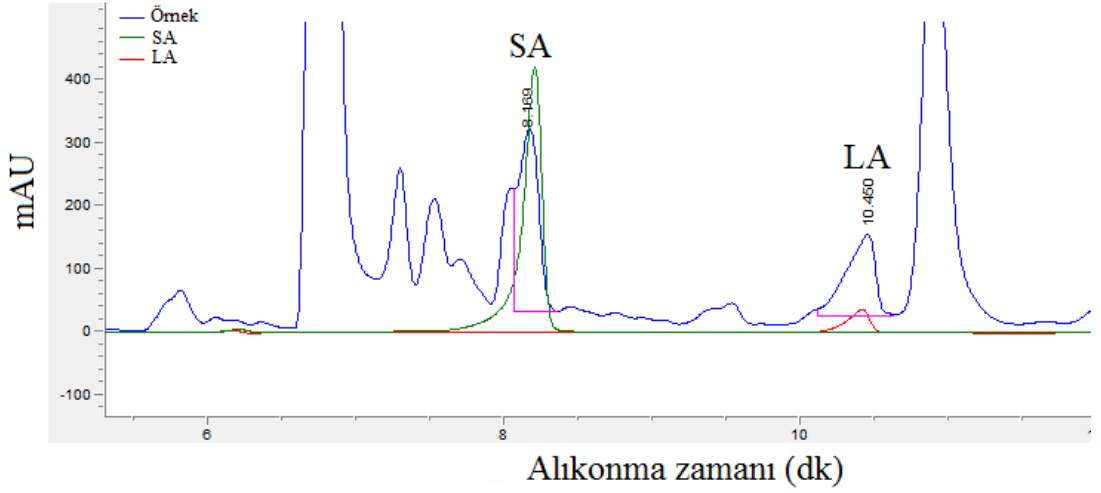
Şekil C.35 : Aseton-su (3:1 v/v) çözücü ortamında Amberlist-15 katalizörü varlığında linter hidrolizi sonrası LA içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



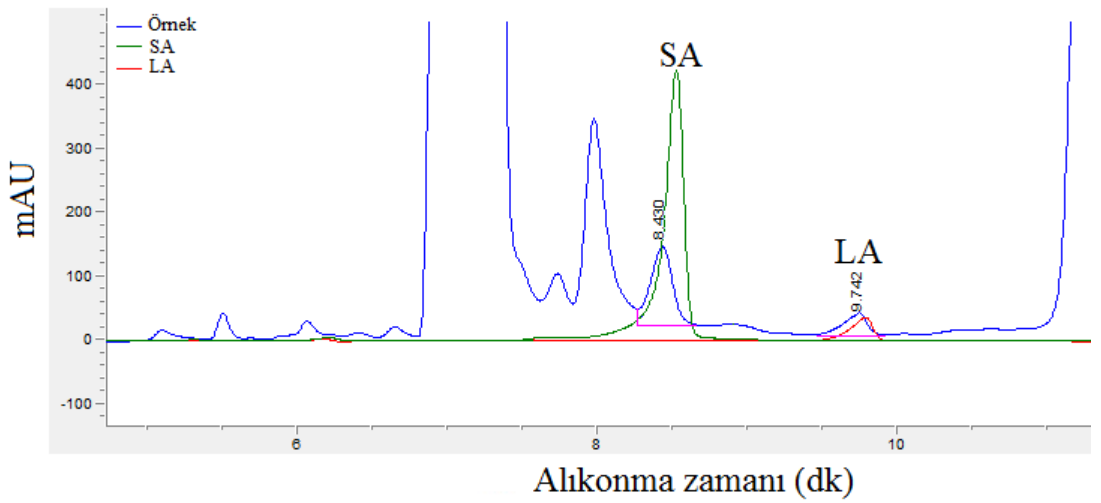
Şekil C.36 : [BMIM]HSO₄-su (1:5 w/w) çözücü ortamında buğday samanı hidrolizi sonrası LA içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



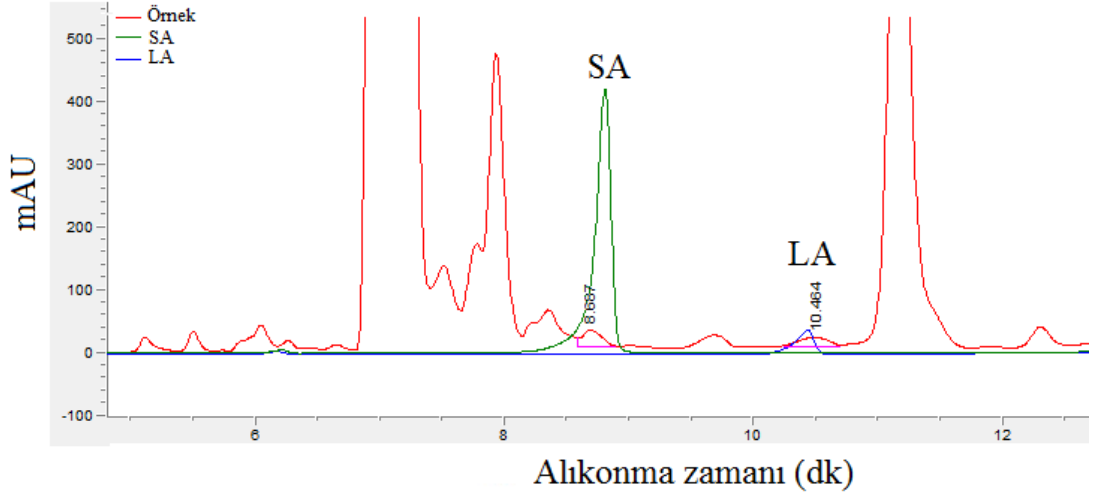
Şekil C.37 : [BMIM]HSO₄-su (1:5 w/w) çözücü ortamında mısır samanı hidrolizi sonrası LA içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



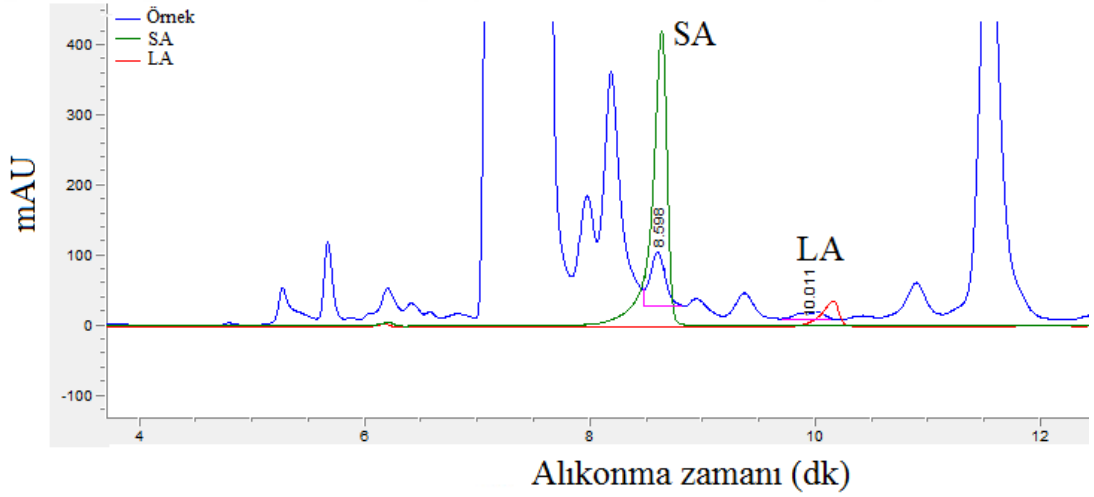
Şekil C.38 : [BMIM]HSO₄-su (1:5 w/w) çözücü ortamında sorgum hidrolizi sonrası SA ve LA içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



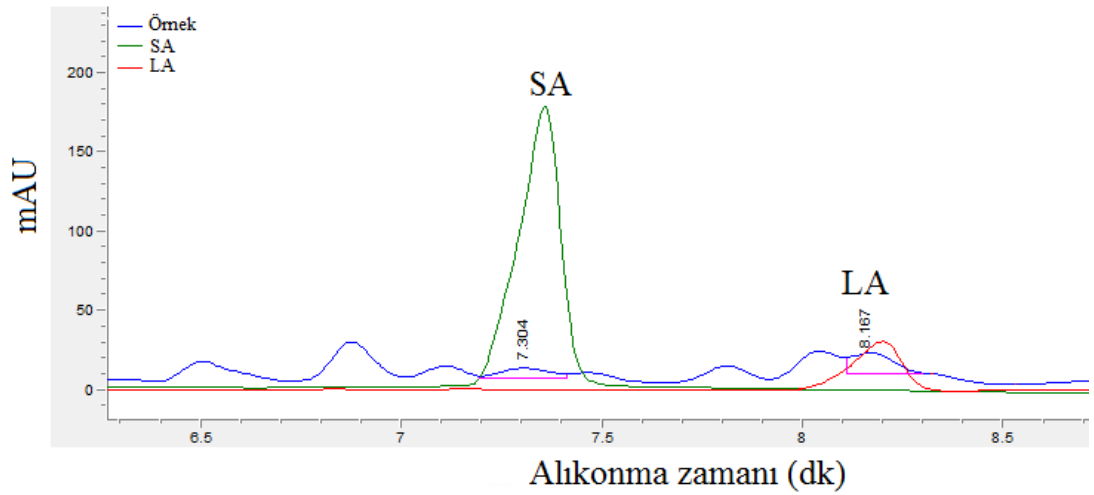
Şekil C.39 : [BMIM]HSO₄-su (1:5 w/w) çözücü ortamında selüloz hidrolizi sonrası SA ve LA içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



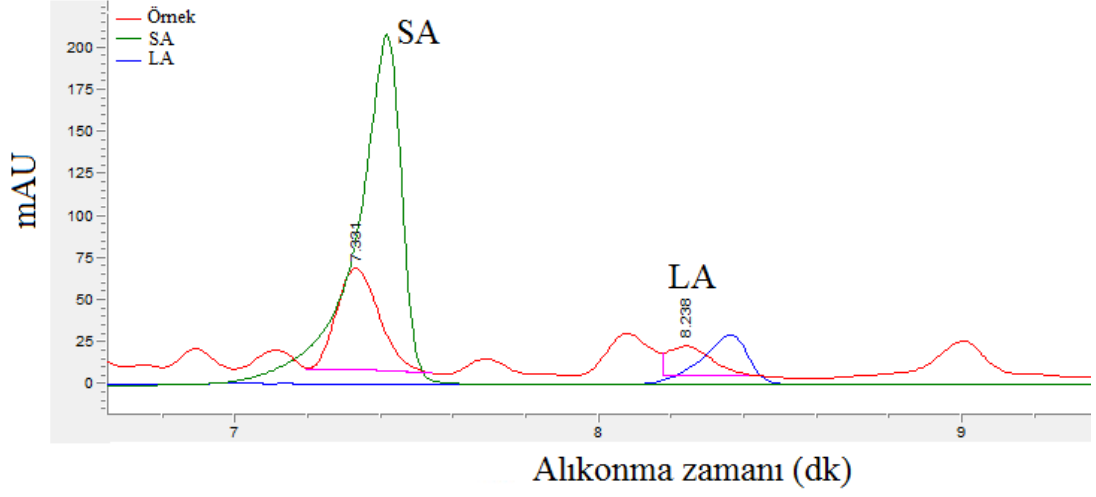
Şekil C.40 : [BMIM]HSO₄-su (1:5 w/w) çözücü ortamında hav hidrolizi sonrası SA ve LA içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



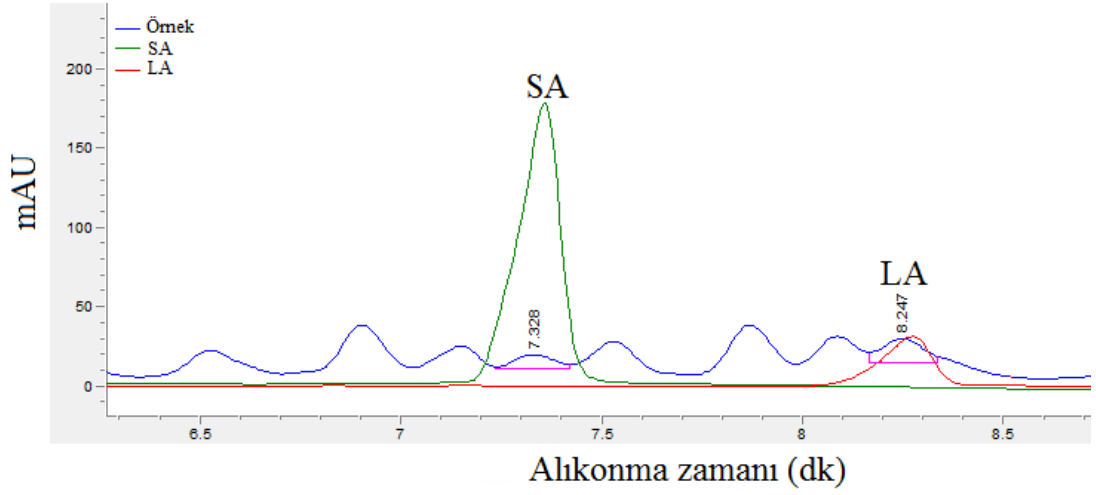
Şekil C.41 : [BMIM]HSO₄-su (1:5 w/w) çözücü ortamında linter hidrolizi sonrası SA ve LA içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



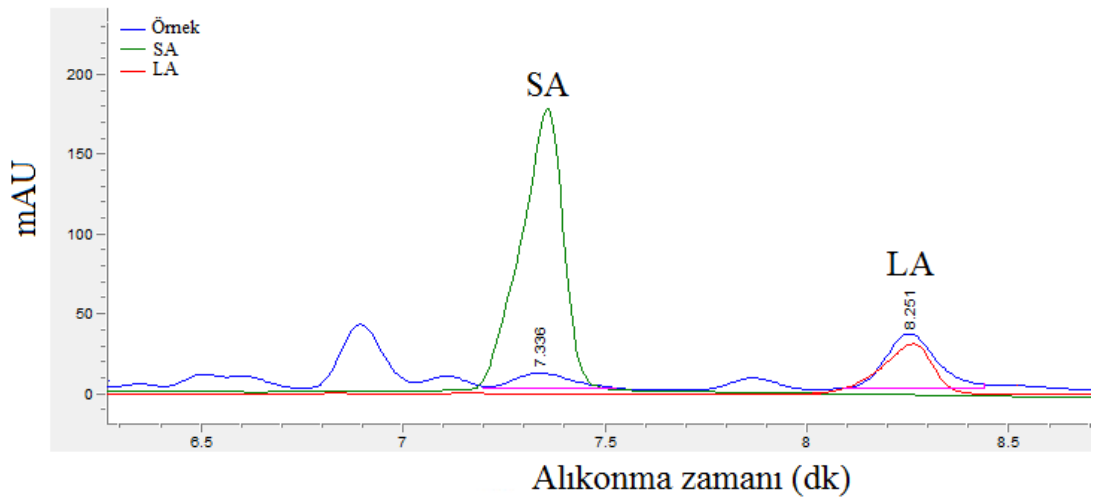
Şekil C.42 : DES-su (3:1 w/w) çözücü ortamında buğday samanı hidrolizi sonrası SA ve LA içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



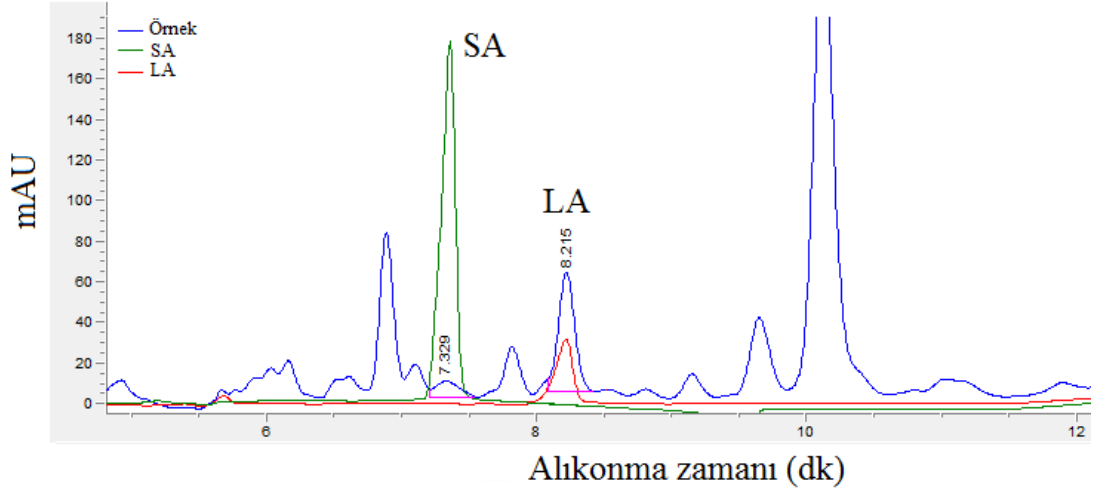
Şekil C.43 : DES-su (3:1 w/w) çözücü ortamında mısır samanı hidrolizi sonrası SA ve LA içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



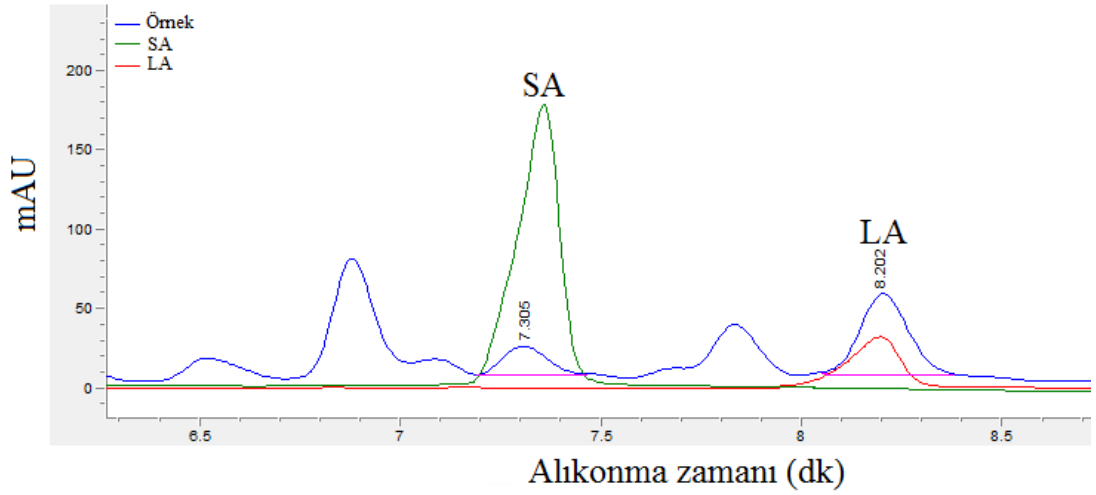
Şekil C.44 : DES-su (3:1 w/w) çözücü ortamında sorgum hidrolizi sonrası SA ve LA içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



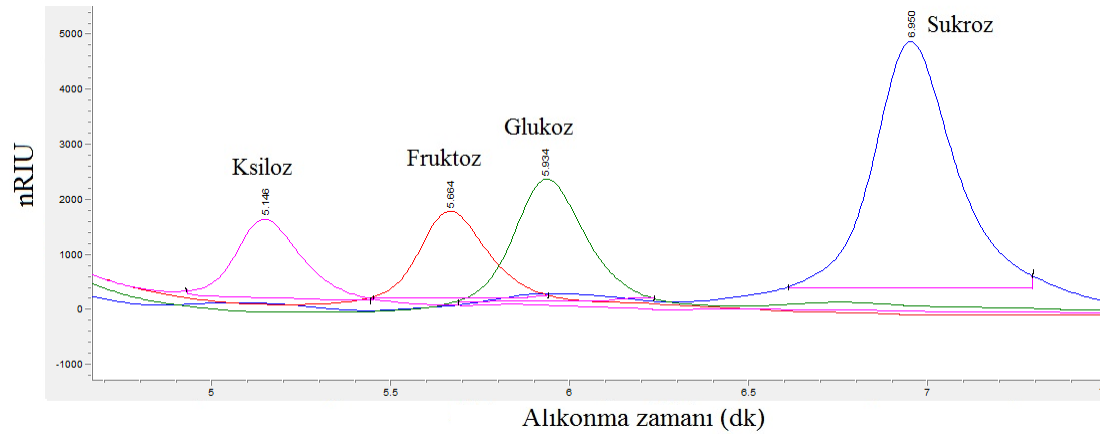
Şekil C.45 : DES-su (3:1 w/w) çözücü ortamında selüloz hidrolizi sonrası SA ve LA içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



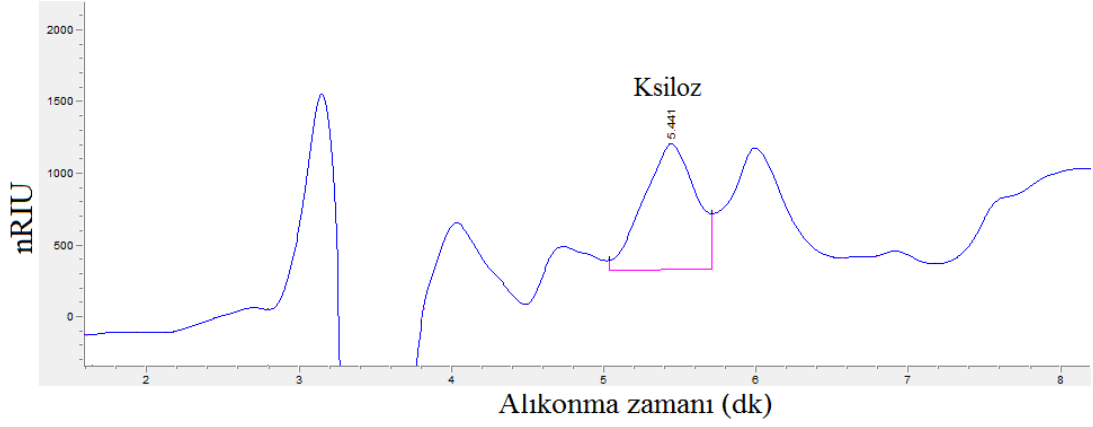
Şekil C.46 : DES-su (3:1 w/w) çözücü ortamında hav hidrolizi sonrası SA ve LA içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



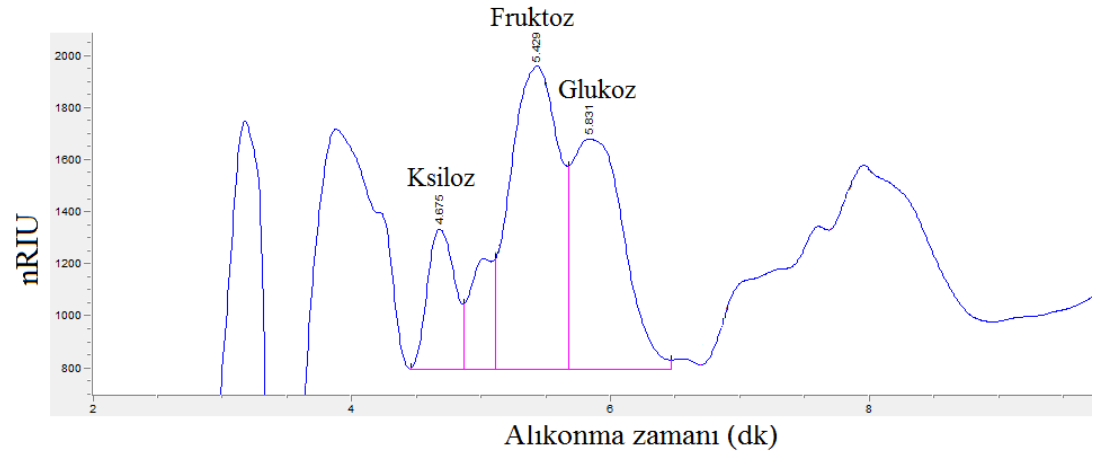
Şekil C.47 : DES-su (3:1 w/w) çözücü ortamında linter hidrolizi sonrası SA ve LA içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



Şekil C.48 : Standart ksiloz, fruktoz, glukoz ve sukrozu gösteren HPLC kromatogramı.



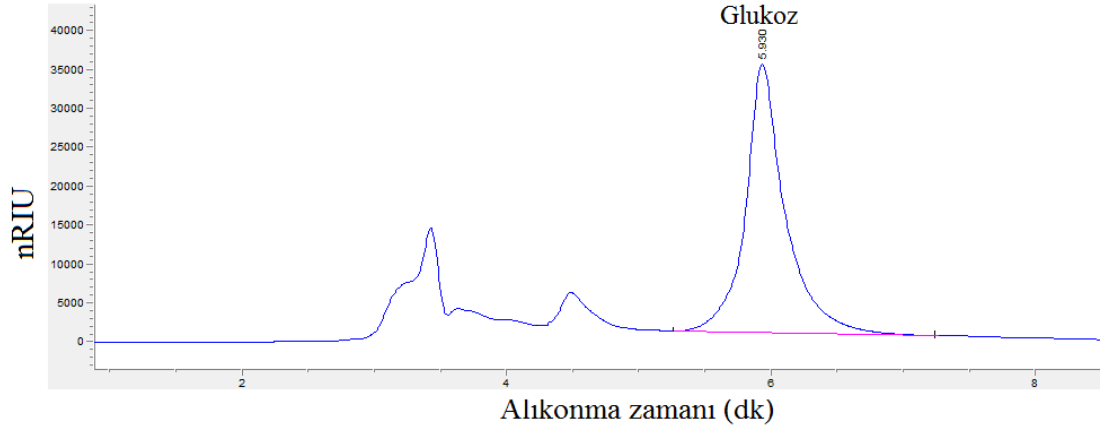
Şekil C.49 : Aseton-su (3:1 v/v) çözücü ortamında buğday samanı hidrolizi sonrası ksiloz içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



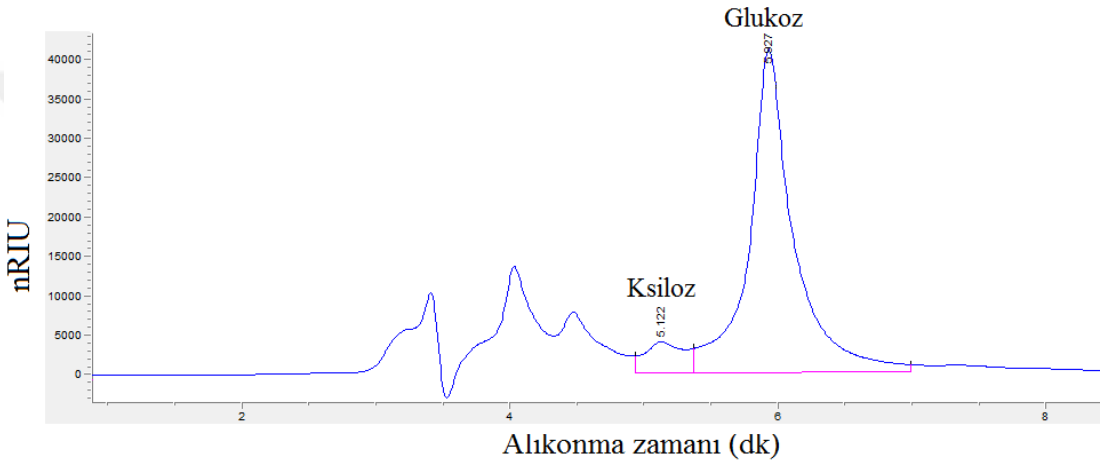
Şekil C.50 : Aseton-su (3:1 v/v) çözücü ortamında mısır samanı hidrolizi sonrası ksiloz, fruktoz ve glukoz içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



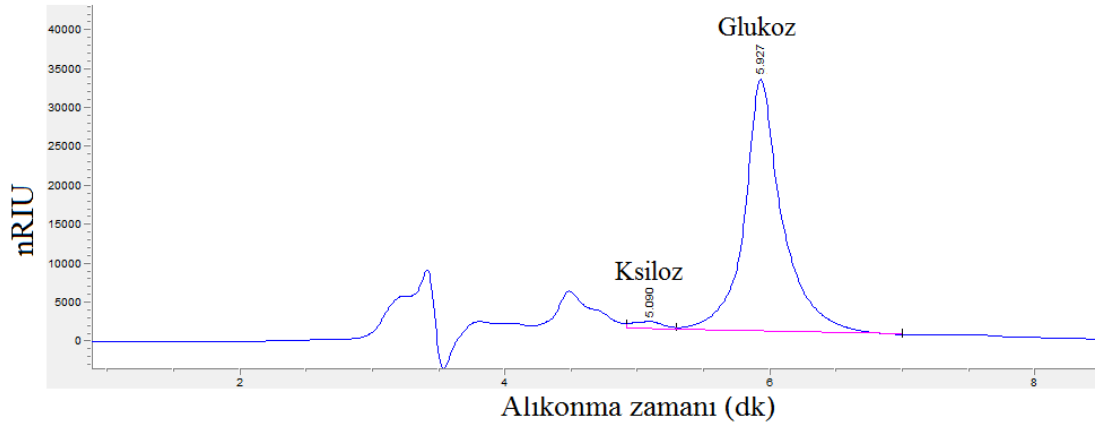
Şekil C.51 : Aseton-su (3:1 v/v) çözücü ortamında selüloz hidrolizi sonrası glukoz içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



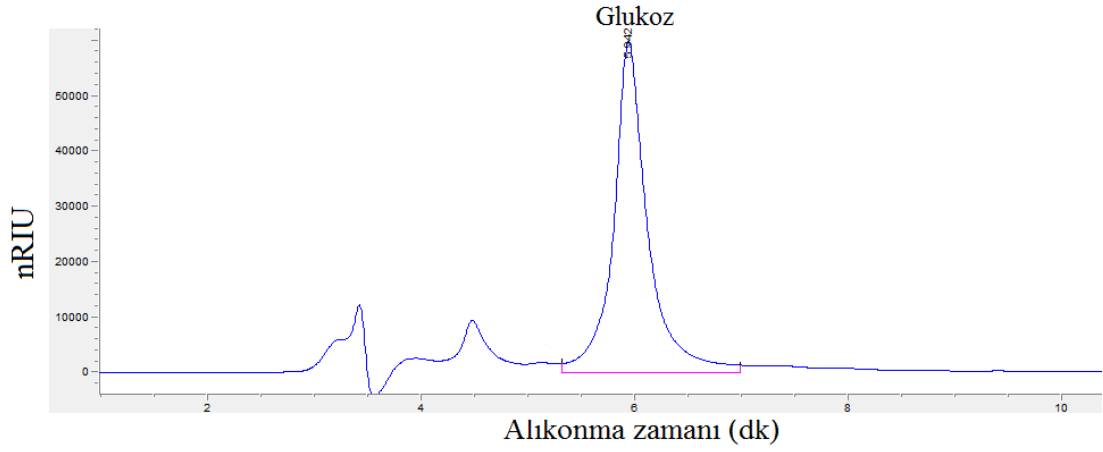
Şekil C.52 : Aseton-su (3:1 v/v) çözücü ortamında Amberlist-15 katalizörü varlığında buğday samanı hidrolizi sonrası glukoz içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



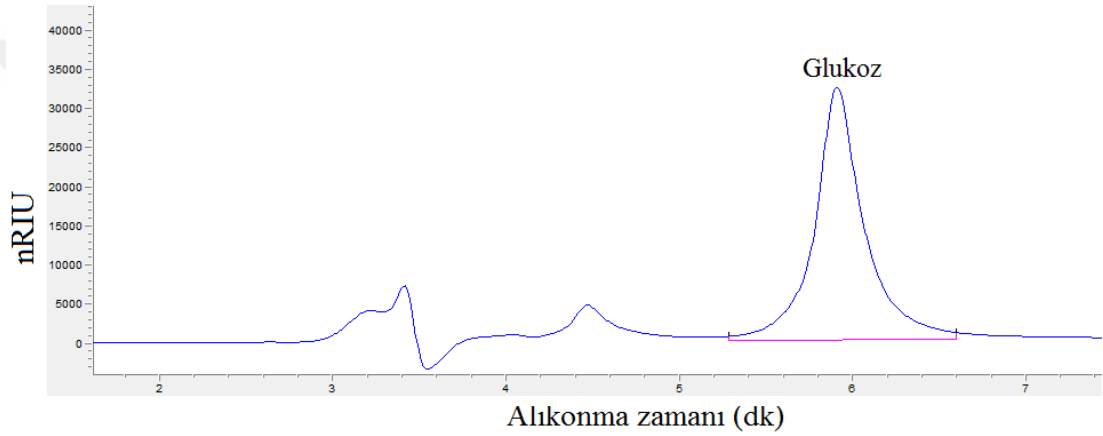
Şekil C.53 : Aseton-su (3:1 v/v) çözücü ortamında Amberlist-15 katalizörü varlığında mısır samanı hidrolizi sonrası ksiloz ve glukoz içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



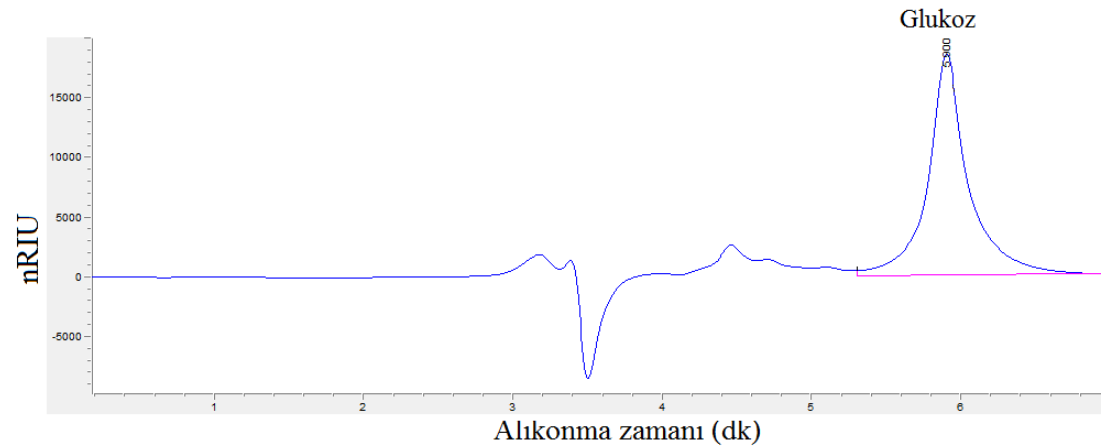
Şekil C.54 : Aseton-su (3:1 v/v) çözücü ortamında Amberlist-15 katalizörü varlığında sorgum hidrolizi sonrası ksiloz ve glukoz içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



Şekil C.55 : Aseton-su (3:1 v/v) çözücü ortamında Amberlist-15 katalizörü varlığında selüloz hidrolizi sonrası glukoz içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



Şekil C.56 : Aseton-su (3:1 v/v) çözücü ortamında Amberlist-15 katalizörü varlığında hav hidrolizi sonrası glukoz içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.



Şekil C.57 : Aseton-su (3:1 v/v) çözücü ortamında Amberlist-15 katalizörü varlığında linter hidrolizi sonrası glukoz içeriğini gösteren HPLC kromatogramı.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Berna NİŞ
Doğum Tarihi ve Yeri : 29.07.1993 Bursa
E-posta : nisberna@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

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

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- Araştırma Görevlisi - Bursa Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Kimya Bölümü

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Atık Biyokütlenin Farklı Koşullarda Etkili Hidroliz ve Dönüşümünün Araştırılması, BTÜ Bilimsel Araştırma Projesi (172L17), Yürütücü: Burçak KAYA ÖZSEL, Araştırmacı: Berna NİŞ

DİĞER 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*, 121627.
- Kaya Özsel B., Niş B., Meryemoğlu B., Hasanoğlu A., Irmak S. (2019). Utilization of waste cotton linter for preparation of activated carbon to be used as catalyst support in aqueous-phase reforming process. *Environmental Progress Sustainable Energy*, 38(2), 445-450.
- Lignoselülozik ve Selülozik Biyokütle Kaynaklarından Katma Değeri Yüksek Kimyasalların Eldesi, BTÜ Bilimsel Araştırma Projesi (171N09),

Yürütücü:Burçak KAYA ÖZSEL, Araştırmacı: Berna NİŞ, Bahar MERYEMOĞLU

- 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)
- Kaya Özsel B.,Öztürk D., Niş B. (2018). Direct Conversion of Waste Biomass to5-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., Meryemoğlu B., Hasanoğlu A. (2017). Utilization Of Agricultural By-Products For Activated Carbon Production And Its Use As Catalyst Support. The International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition (Özet Bildiri/Sözlü Sunum)
- Kaya Özsel B., Meryemoğlu B., Niş B., Hasanoğlu A. (2017). High-Yield Hydrogen Production Through Aqueous-Phase Reforming of BiomassHydrolysate Over Carbon Nanotube Supported Pt Catalysts. 2. Uluslararası Hidrojen Teknolojileri Kongresi (Özet Bildiri/Sözlü 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 2016 (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).