



**T.C.  
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**GLİKOZUN 5-HİDROKSİMETİL FURFURAL(HMF) 'A  
DÖNÜŞÜMÜ İÇİN KATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ**

**Aziz Rahman AYLAK**

**Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı  
Proses ve Reaktör Tasarımı Programı**

**Danışman**

**Doç. Dr. Solmaz AKMAZ**

**Haziran, 2016**

**İSTANBUL**

Bu çalışma 22/06/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı Proses ve Reaktör Tasarımı programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

**Tez Jürisi:**

  
Doç. Dr. Solmaz AKMAZ (Danışman)  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi

  
Doç. Dr. Serkan Naci KOÇ  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi

  
Doç. Dr. Faruk ÖKSÜZÖMER  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi

  
Doç. Dr. Ali DURMUŞ  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi

  
Yrd. Doç. Dr. Özge KERKEZ  
Marmara Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



20.04.2016 tarihli resmi gazetede yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi'nin aboneli olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 52990 ve 45346 numaralı projeleri ile desteklenmiştir.

## ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım boyunca bana gösterdiği yakın ilgi ve desteklerinden dolayı danışman hocam Doç. Dr. Solmaz AKMAZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmalarım boyunca tecrübe ve yardımlarını eksik etmeyen değerli hocalarım Prof. Dr. M. Ali GÜRKAYNAK ve Doç. Dr. Serkan Naci KOÇ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Son olarak tüm hayatım boyunca benden desteklerini esirgemeyen anneme ve babama, kardeşlerime ve özellikle eğitim ve tez çalışmalarımda beni motive eden yeğenlerim Semih ÖZDEMİR ve Behnan AYLAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma TÜBİTAK tarafından 214M149 numaralı proje ile desteklenmiştir. Burs desteği için TÜBİTAK kurumuna teşekkür ederim.

Haziran, 2016

Aziz Rahman AYLAK

# İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ .....	viii
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ .....	x
ÖZET.....	xi
SUMMARY .....	xiii
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. GENEL KISIMLAR .....</b>	<b>2</b>
2.1 KARBONHİDRATLAR .....	2
2.2 KARBONHİDRATLARIN GENEL ÖZELLİKLERİ .....	2
2.2.1. Optik Aktivite .....	2
2.2.2. Hidroliz .....	2
2.2.3. Suda Çözünürlük.....	3
2.2.4. Karamelizasyon.....	4
2.3. KARBONHİDRATLARIN YAPILARINA GÖRE SINIFLANDIRILMASI.....	5
2.3.1. Monosakkaritler .....	5
2.3.1.1. <i>Glikoz</i> .....	5
2.3.1.2. <i>Fruktoz</i> .....	6
2.3.2. Disakkaritler.....	7
2.3.2.1. <i>Maltoz</i> .....	8
2.3.2.2. <i>Laktoz</i> .....	8
2.3.2.3. <i>Sakaroz (Sukroz)</i> .....	8
2.3.3. Polisakkaritler .....	9
2.3.3.1. <i>Nişasta</i> .....	9
2.3.3.2. <i>Selüloz</i> .....	10
2.4. 5-HİDROKSİMETİLFURFURAL (HMF) .....	11
2.4.1. Heksozların Dehidratasyon Mekanizması .....	11

2.4.2. HMF Sentezleme Basamakları .....	13
2.4.3. HMF Üretim Tekniği .....	14
2.5. KATALİZÖR DESTEK MADDELERİ.....	20
2.5.1. Zeolitler.....	20
2.5.2. Bentonitler.....	21
2.5.3. Montmorilonitler.....	22
<b>3. MALZEME VE YÖNTEM.....</b>	<b>24</b>
3.1. KİMYASAL MALZEMELER.....	24
3.2. YÖNTEM .....	24
3.2.1. Katalizör Karışımlarının Hazırlanması .....	24
3.2.1.1. <i>H-Y, Cr-Y ve CrO<sub>x</sub>-Y Zeolitin Hazırlanması</i> .....	24
3.2.1.2. <i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/CrO<sub>x</sub> Sol-gel Katalizörünün Hazırlanması</i> .....	25
3.2.1.3. <i>Cr-ZrO<sub>2</sub> Katalizörünün Hazırlanması</i> .....	25
3.2.1.4. <i>Cr-Bentonit Katalizörünün Hazırlanması</i> .....	25
3.2.1.5. <i>Cr-Montmorilonit Katalizörünün Hazırlanması</i> .....	25
3.2.2. Katalizör Karakterizasyonu.....	26
3.2.2.1. <i>Brunauer-Emmett-Teller (BET) Yüzey Alanı Ölçümü</i> .....	26
3.2.2.2. <i>X-Işını Kırınımı Analizi</i> .....	26
3.2.2.3. <i>Infrared (FTIR) Spektrometresi</i> .....	26
3.2.2.4. <i>X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)</i> .....	27
3.2.2.5. <i>İndüktif Kapling Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS)</i> .....	27
3.2.3. Glikozdan HMF Oluşum Reaksiyonları .....	27
3.2.3.1. <i>Homojen Katalizörler Kullanılarak Glikozdan HMF Oluşum Reaksiyonları</i> .....	27
3.2.3.2. <i>Heterojen Katalizörler Kullanılarak Glikozun HMF'ye Dönüşüm Reaksiyonları</i> .....	28
3.2.3.3. <i>Heterojen Katalizörler ile Glikozun Farklı Sıcaklık ve Sürelerde gerçekleştirilen HMF'ye dönüşüm reaksiyonları</i> .....	29
3.2.3.4. <i>Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi Cihazı (High Performance Liquid Chromatography HPLC) ile Ürün Analizi</i> .....	30
<b>4. BULGULAR.....</b>	<b>33</b>
4.1. HMF OLUŞUMU İÇİN KATALİZÖRLERİN ETKİNLİKLERİNİN BELİRLENMESİ.....	33
4.2. CRCL <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O KATALİZÖRÜ İLE YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	34
4.2.1. CrCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O Katalizörünün Farklı Sıcaklık ve Sürelerde HMF Verimi Üzerine Etkisi .....	34

4.2.2. CrCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O Katalizörünün Farklı Miktarlarının HMF Verimi Üzerine Etkisi.....	37
4.3. ZEOLİT KATALİZÖRLERİ İLE YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	38
4.3.1. HY Zeolit Katalizörünün Farklı Sıcaklık ve Sürelerde HMF Verimi Üzerine Etkisi.....	38
4.3.2. Cr-Y Zeolitin Farklı Sıcaklık ve Sürelerde HMF Verimi Üzerine Etkisi.....	40
4.3.3. CrO <sub>x</sub> -Y Zeolit İle Yapılan Çalışmalar .....	42
4.3.3.1. CrO <sub>x</sub> -Y Zeolitin Farklı Sıcaklık ve Sürelerde HMF Verimi Üzerine Etkisi.....	43
4.3.3.2. CrO <sub>x</sub> -Y Zeolitin Farklı Miktarlarının HMF Verimi Üzerine Etkisi .....	45
4.3.3.3. CrO <sub>x</sub> -Y Zeolitin Tekrar Kullanılabilirliği .....	45
4.3.3.4. CrO <sub>x</sub> -Y Zeolitin DMSO Çözücü ortamında HMF Verimi Üzerine Etkisi.....	46
4.4. MONTMORİLONİT İLE YAPILAN ÇALIŞMALAR .....	47
4.4.1. Cr-Montmorilonitin Farklı Sıcaklı ve Sürelerde HMF Verimi Üzerine Etkisi.....	47
4.4.2. Cr- Montmorilonitin Farklı Miktarlarının HMF Verimi Üzerine Etkisi.....	49
4.5. BENTONİT KATALİZÖRÜ İLE YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	50
4.5.1. Cr-Bentonit Katalizörünün Farklı Sıcaklık ve Sürelerde HMF Verimi Üzerine Etkisi.....	50
4.5.2. Cr-Bentonitin Farklı Miktarlarının HMF Verimi Üzerine Etkisi .....	53
4.5.3. Farklı Çözücü Ortamlarının Cr-Bentonit Varlığında HMF Verimi Üzerine Etkisi.....	53
4.5.4. İyonik Sıvı Ortamında Cr-Bentonitin Tekrar Kullanılabilirliği.....	55
4.5.5. DMSO Çözücü Ortamında Cr-Bentonitin Farklı Sıcaklık ve Sürelerde HMF Verimi Üzerine Etkisi .....	55
4.4.6. Cr-Bentonitin DMSO Çözücüsünde Tekrar Kullanılabilirliği.....	57
4.6. KATALİZÖRLERİN KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI.....	58
4.6.1. Katalizörlerin Cr içerikleri .....	58
4.6.2. Katalizörlerin X-Işını Kırınım (XRD) Desenleri.....	59
4.6.3. BET-Yüzey Alanı Sonuçları .....	61
4.6.4. Katalizörlerin Infrared Spektrometre Analiz Sonuçları .....	61
4.6.5. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi Sonuçları .....	63
<b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....</b>	<b>65</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>71</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>77</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

	<b>Sayfa No</b>
Şekil 2.1: D-Glikozun zincir ve halka formülü. ....	6
Şekil 2.2: D-fruktozun zincir ve halka formülü.....	7
Şekil 2.3: Disakkarit örnekleri (maltoz, sellobioz).....	8
Şekil 2.4: Laktoz ( $\beta$ - Formu). ....	8
Şekil 2.5: Sakaroz (Sukroz). ....	9
Şekil 2.6: Amilozun düz zincir yapısı. ....	10
Şekil 2.7: Selülozun yapısı. ....	10
Şekil 2.8: HMF sentezleme mekanizması (Lewkoswski J.,2001). ....	12
Şekil 2.9: Glikozdan 5-HMF üretimi.....	13
Şekil 2.10: Heksozlardan HMF üretimi.....	14
Şekil 2.11: $AlCl_3$ -NaI-DMAC sisteminin farklı karbonhidratlarda HMF verimi ve glikoz dönüşümü üzerine etkisi(Ren,Q. ve diğ., 2014, 130°C ve 15 dakika). ....	19
Şekil 2.12: Mikro gözenekli yapısıyla zeolit molekülü(Gordes Z., 2016). ....	21
Şekil 2.13: Bentonitlerin yapısı (Kayır Z.,2007). ....	22
Şekil 2.14: Montmorilonitin kristal yapısı (İdiz N., 2008). ....	23
Şekil 3.1: Yağ banyosu sistemi.....	28
Şekil 3.2: Glikoz standart grafiği.....	31
Şekil 3.3: HMF standart grafiği.....	31
Şekil 3.4: Fruktoz standart grafiği. ....	32
Şekil 3.5: Levulinik asit standart grafiği. ....	32
Şekil 4.1: $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ katalizörü ile farklı sıcaklık sürelerdeki kalan glikoz yüzdeleri.....	36
Şekil 4.2: $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ katalizörü ile farklı sıcaklık ve sürelerdeki HMF verimi. ....	36



<b>Şekil 4.3:</b> HY zeoliti ile yapılan reaksiyonlarda ortamda kalan % glikoz miktarlarının sıcaklık ve zamanla değişimi. ....	39
<b>Şekil 4.4:</b> HY zeoliti ile yapılan reaksiyonlarda oluşan HMF verimlerinin sıcaklık ve zamanla değişimi. ....	39
<b>Şekil 4.5:</b> Cr-Y zeoliti ile yapılan reaksiyonlarda ortamda kalan % glikoz miktarlarının sıcaklık ve zamanla değişimi. ....	41
<b>Şekil 4.6:</b> Cr-Y zeoliti ile yapılan reaksiyonlarda oluşan HMF verimlerinin sıcaklık ve zamanla değişimi. ....	42
<b>Şekil 4.7:</b> CrO <sub>x</sub> -Y zeoliti ile yapılan reaksiyonlarda ortamda kalan % glikoz miktarlarının sıcaklık ve zamanla değişimi. ....	44
<b>Şekil 4.8:</b> CrO <sub>x</sub> -Y zeoliti ile yapılan reaksiyonlarda oluşan HMF verimlerinin sıcaklık ve zamanla değişimi. ....	44
<b>Şekil 4.9:</b> CrO <sub>x</sub> -Y zeolitin iyonik sıvı ortamında tekrar kullanılabilirlik sonuçları. ....	46
<b>Şekil 4.10:</b> DMSO çözücü ortamında CrO <sub>x</sub> -Y zeoliti ile 130 °C sıcaklıkta farklı sürelerdeki HMF verimi ve kalan % glikoz miktarları. ....	47
<b>Şekil 4.11:</b> Cr- Montmorilonit ile yapılan reaksiyonlarda kalan % glikoz miktarlarının sıcaklık ve zamanla değişimi. ....	48
<b>Şekil 4.12:</b> Cr-Montmorilonit ile yapılan reaksiyonlarda oluşan HMF verimlerinin sıcaklık ve zamanla değişimi. ....	49
<b>Şekil 4.13:</b> Cr-bentonit ile yapılan reaksiyonlarda ortamda kalan % glikoz miktarlarının sıcaklık ve zamanla değişimi. ....	51
<b>Şekil 4.14:</b> Cr-bentonit ile yapılan reaksiyonlarda oluşan HMF verimlerinin sıcaklık ve zamanla değişimi. ....	52
<b>Şekil 4.15:</b> İyonik sıvı-su karışımı ortamında Cr-bentonit kullanılarak 130 °C sıcaklık ve 60 dk sürelik reaksiyonlardaki HMF verimleri. ....	54
<b>Şekil 4.16:</b> Farklı çözücü ortamlarında Cr-bentonit kullanılarak 140 °C sıcaklık ve 120 dk sürelik reaksiyonlardaki HMF verimleri. ....	55
<b>Şekil 4.17:</b> Cr-bentonit ile DMSO çözücü ortamında yapılan reaksiyonlarda ortamda kalan % glikoz miktarlarının sıcaklık ve zamanla değişimi. ....	56
<b>Şekil 4.18:</b> Cr-bentonit ile yapılan reaksiyonlarda oluşan HMF verimlerinin sıcaklık ve zamanla değişimi. ....	57
<b>Şekil 4.19:</b> Cr-bentonitin 140 °C ve 120 dakikada DMSO çözeltisi içinde tekrarlanabilirliği. ....	58
<b>Şekil 4.20:</b> H-montmorillonit ve Cr-montmorillonitin XRD desenleri. ....	59
<b>Şekil 4.21:</b> Bentonit ve Cr-bentonitin XRD desenleri. ....	60
<b>Şekil 4.22:</b> HY zeolit, Cr-Y zeolit ve CrO <sub>x</sub> -Y zeolitin XRD desenleri. ....	60

<b>Şekil 4.23:</b> H-Montmorillonit ve Cr-Montmorillonitin Infrared Spektrumu. ....	61
<b>Şekil 4.24:</b> Bentonit ve Cr-bentonitin Infrared Spektrumu. ....	62
<b>Şekil 4.25:</b> HY zeolit, Cr-Y zeolitin yüklü kalsineli formunun Infrared spektrumu. ....	62
<b>Şekil 4.26:</b> Cr-Bentonit katalizörünün XPS sonuçları. ....	63
<b>Şekil 4.27:</b> Cr-Montmorillonit katalizörünün XPS sonuçları. ....	64
<b>Şekil 4.28:</b> CrO <sub>x</sub> -Y zeolit katalizörünün XPS sonuçları. ....	64



## TABLO LİSTESİ

### Sayfa No

<b>Tablo 2.1:</b> Bazı Karbonhidratların çözünürlük durumu.....	4
<b>Tablo 2.2:</b> Katalizör grupları (Cottier, L. ve diğ.,1991).....	15
<b>Tablo 4.1:</b> Homojen katalizörlerin 130 °C ve 40 dk. 'da HMF verimi üzerine etkisi.....	33
<b>Tablo 4.2:</b> Heterojen katalizörlerin HMF verimi üzerine etkisi.....	34
<b>Tablo 4.3:</b> CrCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O katalizörünün farklı sıcaklık ve sürelerde HMF verimi üzerindeki etkisi ve kalan glikoz miktarı.....	35
<b>Tablo 4.4:</b> CrCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O' nun farklı mol oranları ile HMF veriminin en yüksek olduğu koşullar. ....	37
<b>Tablo 4.5:</b> HY zeolitinin farklı sıcaklık ve sürelerde HMF verimi üzerindeki etkisi. ....	38
<b>Tablo 4.6:</b> Cr-Y zeolitinin farklı sıcaklık ve sürelerde HMF ve glikoz üzerindeki etkisi.....	41
<b>Tablo 4.7:</b> CrO <sub>x</sub> -Y zeolitinin farklı sıcaklık ve sürelerde HMF ve glikoz üzerindeki etkisi.....	43
<b>Tablo 4.8:</b> 130 °C ve 60 dakikada CrO <sub>x</sub> -Y zeolit katalizör miktarına bağlı HMF verimi ve kalan glikoz yüzdeleri.....	45
<b>Tablo 4.9:</b> DMSO çözücü ortamında CrO <sub>x</sub> -Y zeolit ile 130 °C sıcaklıkta farklı sürelerde gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen HMF verimleri ve kalan % glikoz miktarları. ....	46
<b>Tablo 4.10:</b> Cr-Montmorilonitin farklı sıcaklık ve sürelerdeki HMF verim yüzdeleri.....	48
<b>Tablo 4.11:</b> Cr-montmorilonit miktarının 130 °C ve 60 dakikada HMF verimi ve kalan % glikoz miktarları üzerine etkisi. ....	49
<b>Tablo 4.12:</b> Cr-bentonit ile farklı sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen HMF verimleri ve kalan % glikoz miktarları.....	51
<b>Tablo 4.13:</b> Cr-bentonit miktarının 130 °C ve 60 dakikada HMF verimi ve kalan % glikoz miktarları üzerine etkisi. ....	53
<b>Tablo 4.14:</b> İyonik sıvı-su karışımının kromlu bentonit kullanılarak 130 °C sıcaklık ve 60 dk sürelik reaksiyondaki HMF verimleri ve ortamda kalan % glikoz miktarları. ....	53
<b>Tablo 4.15:</b> Farklı çözücüler içindeki Cr-bentonit kullanılarak 140 °C sıcaklık ve 120 dk sürelik reaksiyondaki HMF verimleri ve kalan % glikoz miktarları. ....	54

<b>Tablo 4.16:</b> Cr-bentonit ile DMSO çözücü ortamında farklı sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen HMF verimleri ve kalan % glikoz miktarları. ....	56
<b>Tablo 4.17:</b> Katalizörlerin Krom içerikleri. ....	58
<b>Tablo 4.18:</b> Katalizörlerin Yüzey Alanları.....	61



## SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

### Simgeler Açıklama

<b>rpm</b>	: devir/dakika
<b>ml</b>	: mililitre
<b>dk.</b>	: dakika

### Kisaltmalar Açıklama

<b>HMF</b>	: 5-hidroksimetil furfural
<b>BMIMCl</b>	: 1-butil-3-metylimidazolium klorür
<b>DMSO</b>	: Dimetilsülfoksid
<b>HPLC</b>	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
<b>ICP-MS</b>	: İndüktif Kapling Plazma-Kütle Spektrometresi
<b>BET</b>	: Brunauer, Emmet ve Teller
<b>XRD</b>	: X-Işını Kırınımı (X-Ray Diffraction)
<b>XPS</b>	: X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (X-ray photoelectron spectroscopy)

## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

## GLİKOZUN 5-HİDROKSİMETİL FURFURAL(HMF) 'A DÖNÜŞÜMÜ İÇİN KATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ

**Aziz RAHMAN AYLAK**

**İstanbul Üniversitesi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı**

**Danışman: Doç. Dr. Solmaz AKMAZ**

Günümüzde enerjiye duyulan ihtiyacın artmasına paralel olarak son yıllarda alternatif enerji kaynaklarına olan ilgi de artmıştır. 5-hidroksimetil furfural (HMF), karbonhidratları yakıt kimyasalına götüren önemli ara ürünlerden biridir. Önerilen bu çalışmada ise selülozun ana birimi olan glikozun HMF ye dönüşümü için etkin olabilecek katı katalizörler hazırlanması ve bu katalizörlerle farklı çözücü ortamlarında HMF üretimi hedeflenmiştir.

Çalışmada öncelikli olarak glikozun HMF'ye dönüşümünü sağlayacak katalizörler hazırlanmıştır. Destek malzemesi olarak zeolit, montmorillonit gibi gözenekli yapılar seçilerek Cr esaslı katalizörler hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörler kullanılarak glikozun HMF'ye dönüşüm reaksiyonları 100-150 °C sıcaklık aralığında ve 10-120 dk. aralığında değişen sürelerde 5 ml hacimli cam balonlarda 500 devir/dk hızla karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Çözücü olarak BMIMCl iyonik sıvı ve Dimetilsülfoksit (DMSO) kullanılarak çözücü değişiminin reaksiyonlar üzerine etkisi incelenmiştir. Reaksiyonlar sonucu sıvı ürün analizi için Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi cihazı (HPLC) kullanılmıştır. Katalizörlerin ortamdan filtrasyonla ayrılarak yıkanıp kurutulmasının ardından tekrar kullanılabilirliği birkaç defa test edilmiştir. Katalizörlerin metal miktarlarının belirlenmesi için İndüktif Kaplıng Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS), yüzey alanları için BET metodu, faz yapıları için X-Işını Kırınımı (XRD) ve yüzey bilgileri için X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) kullanılmıştır.

HMF oluşum reaksiyonları sonucunda Cr esaslı zeolit ve bentonit katalizörlerinin etkinliğinin daha yüksek olduğu ve reaksiyon sıcaklığının artmasıyla HMF veriminin arttığı belirlenmiştir.

Haziran 2016, 92 sayfa.

**Anahtar kelimeler:** Glikoz, HMF, biyoyakıt, katalizör.



## **SUMMARY**

**M.Sc. THESIS**

### **CATALYST DEVELOPMENT FOR CONVERSION OF GLUCOSE TO 5-HYDROXYMETHYLFURFURAL (HMF)**

**Aziz RAHMAN AYLAK**

**Istanbul University**

**Institute of Graduate Studies in Science and Engineering**

**Department of Chemical Engineering**

**Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Solmaz AKMAZ**

Recently, the interest becoming alternative energy source have increased in addition to demand increasing energy. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) is one of the important intermediate products converting carbohydrates into fossil fuels. In this suggested study, the main objectives are to design solid acid catalysts which will be effective in the conversion of glucose, which is the main unit of cellulose, and produce HMF in the different solvent medium with this catalysts.

Firstly, in the study catalysts which will provide with conversion of glucose into HMF have been prepared. After porous structures such as montmorillonite, zeolite are selected as support material, Cr based catalysts were been prepared. the prepared catalysts were used in the range of 100-150 °C temperature and 10-120 min. Varying duration, glucose to HMF conversion reactions were carried out in 5 ml volume flask with mixing speed 500 rpm. When BMIMCl ionic liquids and dimethyl sulfoxide (DMSO) were used as solvent, solvent effect on reaction was examined. At the end of reactions, High-Performance Liquid Chromatography (HPLC) instrument was used in order to analyse the liquid product. After catalysts were separated by filtration, washed and dried. Reusability of catalysts were tested a few times. Inductively Coupling Plasma-Mass Spectrometry(ICP-MS), BET method, X-Ray Diffraction (XRD) and X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) were used so as to determine the metal amounts



of catalysts, surface areas, phase structures and surface information respectively. At the end of HMF formation reactions, that HMF yield increased with increasing temperature was determined. The activity of Cr based zeolite and bentonite catalysts are higher than others.

June 2016, 92 pages.

**Keywords:** Glucose, HMF, biofuel, catalyst.



## 1. GİRİŞ

Teknolojinin ilerlemesi ve dünya nüfusunun hızla büyümesine paralel olarak günümüzde enerjiye duyulan ihtiyaç ta hızla artmaktadır. Bununla birlikte, fosil yakıt kaynaklarının sınırlı olması ve tükenme endişesi de son yıllarda alternatif enerji üretimine olan ilgiyi arttırmıştır. Alternatif yakıtlar ve kimyasallar, kömür ve petrol gibi fosil kaynaklı olmayan biyokütle kaynaklı hammaddelerden üretilebilmektedir. Biyokütle dünyada en çok bulunan yenilebilir kaynaktır. Biyorafineri aracılığıyla hem sıvı yakıtlar hem de organik kimyasallar biyokütleden üretilebilir (Chatterjee ve diğ., 2015; Rackemann ve diğ., 2014). Biyokütlenin özellikle potansiyel sürdürülebilirliği nedeniyle yakıtlara ve kimyasallara dönüşümü için büyük çaba harcanmaktadır (Bali ve diğ., 2012). 5-hidroksimetil furfural (HMF) karbonhidratları yakıt kimyasallarına götüren önemli ara ürünlerden biridir. Çeşitli kimyasalların ve değerli yakıtların sentezi için 5-hidroksimetil furfural (HMF)'dan çok yönlü olarak yararlanılabilir olması nedeniyle, HMF son yıllarda büyük önem kazanmıştır (Rosatella ve diğ., 2011; Wang ve diğ., 2014). Örneğin; HMF'nin katalitik hidrojenasyonu ile yüksek enerji yoğunluğuna sahip 2,5-dimetilfuran üretilebilir (Saha ve diğ., 2014). HMF üretimi ile ilgili yapılan çalışmalardaki en büyük hedef, ürün verimini olabildiğince yükseltebilecek uygun süreçler geliştirebilmektir. HMF nin verim ve seçimliliği, kullanılan katalizörün türü ve ortam şartlarıyla yakından ilgilidir.

## **2. GENEL KISIMLAR**

### **2.1 KARBONHİDRATLAR**

Karbonhidratlar, karbon, oksijen ve hidrojenle oluşmuş yapılardır. Karbonhidratlar, şekerler, nişastalar ve selülozu içeren doğal olarak oluşmuş organik bileşiklerin önemli bir sınıfını teşkil eder.

Karbonhidratlar insan, hayvan ve mikroorganizmaların yaşamsal faaliyetleri için çok önemli kaynaklardır. Yeşil bitkilerin fotosentez yoluyla sentezlemesi sonucu oluşurlar. Karbonhidratların sindirilmesi sonucu oluşan şekerler canlıların hücre, doku ve organlarının enerji ihtiyaçları için kullanılır. Ayrıca, glikojen ve nişasta şeklinde, enerjinin depolanmasına olanak tanır (Lee, 1998).

### **2.2. KARBONHİDRATLARIN GENEL ÖZELLİKLERİ**

Karbonhidratlar çeşitli yapılarda olabildiklerinden farklı özellikler taşıyabilirler. Genel olarak karbonhidratların taşıyabilecekleri özellikler, optikçe aktivite, hidroliz olabilme, suda çözünürlük, karamelizasyon başlıkları altında incelenebilir.

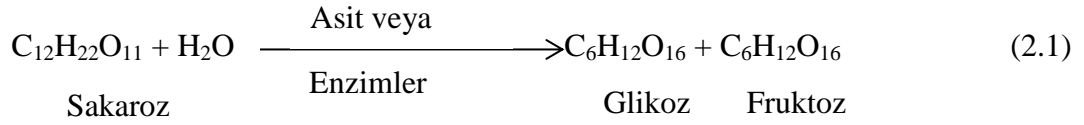
#### **2.2.1. Optik Aktivite**

Karbonhidratlar düzlem polarize ışığı döndürürler. Karbonhidratların optikçe aktiflikleri molekülün asimetric yapısı ile ilgilidir. Optikçe aktiflik ise konsantrasyona, sıcaklığa ve polarize ışığın dalga boyuna bağlıdır. Genellikle bir molekülün optikçe aktifliğine karar vermede iki yol vardır. Birincisi eğer bir molekül ayna görüntüsüyle çakışyorsa optikçe aktiftir. İkincisi ise moleküldeki simetri elementlerine bakılır. Bu simetri elementlerinden hiçbirisini içermiyorsa optikçe aktiftir (Bayındırlı ve diğ., 2011).

#### **2.2.2. Hidroliz**

Karbonhidratların yapılarına su alarak yapı birimlerine parçalanma olayına hidroliz denir. Örneğin nişastanın hidrolizi ile maltoz, glikoz gibi birimler, selülozun hidrolizi ile sellobiyoz, glikoz gibi birimler, sukrozun hidrolizi ile glikoz ve früktoz gibi şeker

birimler oluşur. Hidroliz işlemi asit ya da enzimler yardımıyla gerçekleştirilmektedir. Asit yardımıyla gerçekleşen hidroliz olayı enzimatik hidrolizden daha hızlı bir şekilde meydana gelmektedir. Hidroliz olayında, özellikle enzimli hidrolizde ortamın pH ve sıcaklığı oldukça etkilidir (Bayındırlı ve diğ., 2011).



### 2.2.3. Suda Çözünürlük

Suda karbonhidratların çözünürlüğü çok iyi çözünenen hiç çözünmeyene kadar değişiklik gösterir (Tablo 2.1). Bazı karbonhidrat birimleri suda çok iyi çözünenler, bazılarının ise sudaki çözünürlükleri düşüktür. Genel olarak karbonhidratların molekül ağırlığı arttıkça çözünürlükleri azalır. Karbonhidratların suda çözünme özelliklerine bağlı olarak bünyelerinde su tutabilme özellikleri de karbonhidrat türlerine göre değişiklik gösterir. Sıcaklığın da karbonhidratların çözünürlüğü ve çözünme hızı üzerindeki etkisi oldukça yüksektir. Suda çözünebilir karbonhidrat birimleri belli bir sıcaklıkta ancak belli bir miktara kadar çözünebilir. Bu sıcaklıktaki en fazla çözünebilir karbonhidrat birimlerinin oluşturduğu çözelti doymuş çözelti olarak isimlendirilir. Bu şekilde çözeltiler üçe ayrılabilir:

- Doymamış çözeltiler
- Doymuş çözeltiler
- Fazla doymuş çözeltiler

Belli bir sıcaklıktaki doymuş bir çözelti, soğutulmaya başlandığında fazla doymuş çözelti haline dönüşür. Soğutulmaya devam edildiğinde doymuş madde miktarı fazlalaşacağından bu fazlalığın çökmesiyle kristallenme meydana gelir. Bu özellik, özellikle reçel ve bal gibi yiyeceklerde istenmeyen bir durum olarak ortaya çıkabilir (Bayındırlı L. ve diğ., 2011).

**Tablo 2.1:** Bazı Karbonhidratların çözünürlük durumu.

Karbonhidratlar	Çözünürlük düzeyi
Glikoz, Fruktoz	Çok iyi çözünür
Sakaroz	Çok iyi çözünür
Maltoz	İyi çözünür
Laktoz	Az çözünür
Nişasta, Selüloz	Çözünmez

#### 2.2.4. Karamelizasyon

Karamelizasyon, şekerlerin erime noktalarının üzerindeki sıcaklıklara ısıtılması ile bir dizi reaksiyonun meydana gelmesi sonucunda renklerinin koyulaşması ile karamel olarak isimlendirilen bir yapıya dönüşmesi halidir (Seo ve diğ., 2004). Görünüm olarak istenen bir durum olabildiği gibi karamel içeren gıdalarda bazen acımsı bir tad kalabilmektedir.

Gıdaların ısıtma işlemleri sırasında enzimatik olmadan meydana gelen başka bir esmerleşme reaksiyonu da Maillard reaksiyonu olarak isimlendirilir. Maillard reaksiyonu, amino asitler ve indirgen şekerler arasında meydana gelir. Karmaşık reaksiyonlardan oluşan Maillard reaksiyonu sonucunda lezzetli bileşikler ve molekül ağırlığı yüksek olan melanoidin kahverengi pigmentler oluşur. Bazen uygun olmayan işlem koşullarındaki reaksiyonlar sırasında gıdalarda kanser oluşumuna neden olduğu için istenmeyen maddelerden olan akrilamid ve furanlar oluşabilir. Maillard reaksiyonlarının hızı başta ortam sıcaklığı olmak üzere, besin gıdasının içeriği, pH ve ortamdaki su içeriğine bağlıdır. Reaksiyonlar sırasında gıdanın rengi, besin değeri, lezzeti gibi fiziksel ve kimyasal özellikleri değişim gösterir. Maillard esmerleşme reaksiyonları ekmek, pasta, kavrulmuş kahve ve bazı yemeklerin pişirilmesi için istenen bir durum olabilirken süt, meyve suyu gibi bazı gıda üretim süreçlerinde ise istenmeyen bir durum olarak karşımıza çıkabilir. (Everts, 2012; Carabasa-Giribet ve Ibarz-Ribas, 2000).

## 2.3. KARBONHİDRATLARIN YAPILARINA GÖRE SINIFLANDIRILMASI

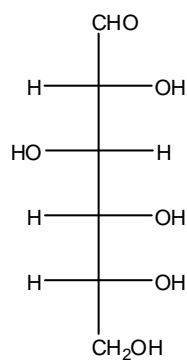
Karbonhidratlar genel olarak başlıca üç gruba ayrılabilirler. Bunlar; monosakkaritler, disakkaritler, polisakkaritlerdir.

### 2.3.1. Monosakkaritler

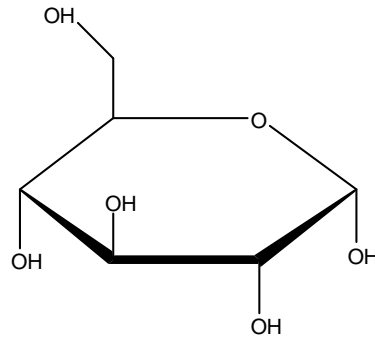
Monosakkaritler en basit karbonhidrat birimleridir. Suda kolayca çözünebilen özellikte olan renksiz kristal yapıya sahip monosakkaritlerin çoğu tatlıdır (Collins, P. M. ve diğ., 1995). Monosakkaritler, aldehit grubu taşıyanlar ya da keton grubu taşıyanlar olmak üzere iki genel kısma ayrılabilir.  $(CH_2O)_n$  genel formülüne sahip aldehit grubu taşıyan monosakkaritler aldozlar, keton grubu taşıyanlar da ketozlar olarak adlandırılırlar. Monosakkaritler, yapılarındaki karbon sayısına bağlı olarak 3 karbonlu (triozlar), 4 karbonlu (tetrozlar), 5 karbonlu (pentozlar) ve 6 karbonlu (heksozlar) olarak sınıflandırılırlar (Lee, 1992).

#### 2.3.1.1. Glikoz

Glikoz,  $C_6H_{12}O_6$  kimyasal formülüne sahip aldehit grubu taşıyan monosakkaritlerin en yaygın ve en çok bilinen üyesidir. En tatlı meyvelerde ve kanda bulunur. Glikoz bitkilerin fotosentez sonucu oluşturduğu ana ürünlerdendir. Canlı hücreler glikozu oksijenle solunum yoluyla enerjiye çevirirler. Bu nedenle canlıların yaşamsal faaliyetleri için glikoz önemli bir enerji kaynağıdır.



D-Glikoz



Alfa-D-glukopiranoz

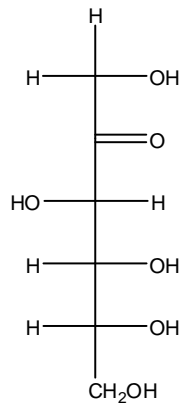
**Şekil 2.1:** D-Glikozun zincir ve halka formülü.

Şekil 2.1’de glikozun açık zincir ve kapalı halka formülü görülmektedir. Altı karbonlu bir aldohexoz olan glikoz, ikinci karbondan altıncı karbona kadar dört asimetrik karbon içerir. Glikozun en yüksek asimetrik karbon sayısı olan beşinci karbona bağlı OH grubunun sağ tarafta olan formu, D-glikoz olarak isimlendirilir ve D-glikoz polarize ışığı (+) yöne doğru çevirir. OH grubunun sol tarafta olduğu L-glikoz form ise polarize ışığı (-) yöne çevirir. Doğal olarak glikozun en çok D formu bulunur.

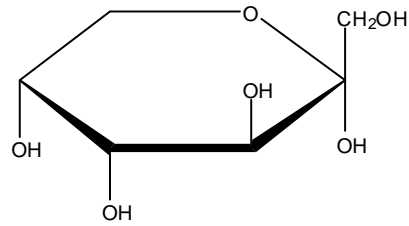
Glikozun beşinci karbondaki OH grubundan H ile aldehit grubuna bağlanır ve aynı OH grubundan O’nun ilk karbona bağlanması sonucu siklik hemiasetal olarak isimlendirilen halka yapısı meydana gelir. Halka yapısındaki birinci karbona bağlı OH grubu sağ tarafta ise glikoz alfa ( $\alpha$ ) form, sol tarafta ise beta ( $\beta$ ) formdadır. Glikozun halka ve açık formları çözelti ortamında dengededir (Lee, 1992).

### 2.3.1.2. Fruktoz

Fruktoz, altı karbonlu monosakkaritlerden keton grubu içeren ketoheksozların bir üyesidir. Glikoz ile aynı  $C_6H_{12}O_6$  kimyasal formülüne sahip olan fruktoz glikozun bir izomeridir. Şekil 2.2’de fruktozun açık ve kapalı halka formu görülmektedir. İkinci karbondaki karbonil grubu ile beşinci karbondaki OH grubunun bağlanması sonucu halka yapısı meydana gelir. Beşinci karbon atomuna bağlı OH grubunun sağda bulunduğu formuna D-fruktoz denir.



D-Fruktoz



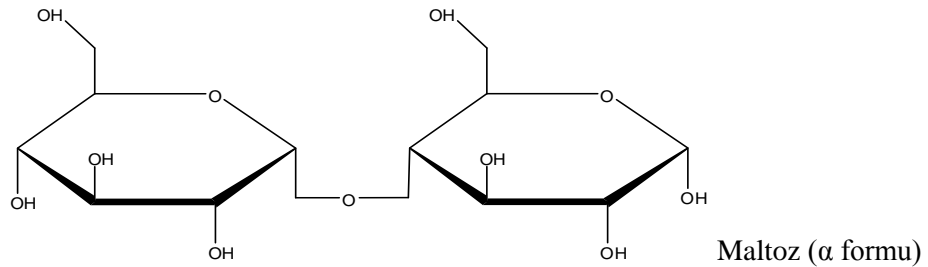
Alfa-D-Fruktopiranoz

**Şekil 2.2:** D-fruktozun zincir ve halka formülü.

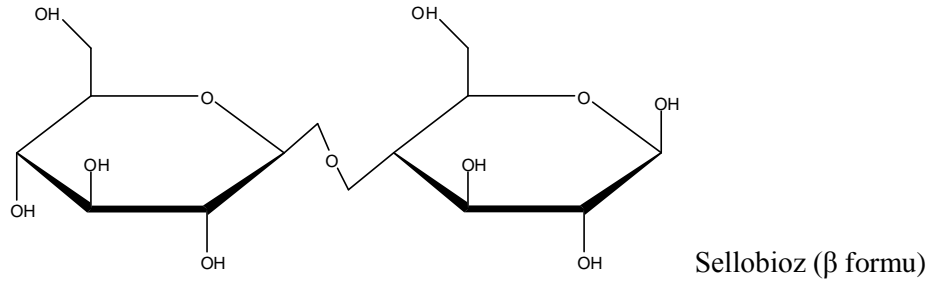
Saf haldeki fruktoz beyaz kristal haldedir ve sudaki çözünürlüğü en yüksek olan şekerdir. Fruktoz en tatlı şeker olup meyvelerde ve balda bulunur. Günümüzde en bilinen tatlandırıcılar, yapılarında fruktoz bulunan sukroz ve yüksek fruktozlu mısır şurubudur (High Fructose Corn Syrup, HFCS). Tatlılık derecesi sukrozun yaklaşık iki katı kadar olan yüksek fruktozlu mısır şurubunun üretimi son yıllarda önemli süreçlerden biri haline gelmiştir. Meyve suları, tatlılar, bisküviler, dondurma gibi tatlandırma ihtiyacı olan birçok yiyecek için kullanılabilir. Yüksek fruktozlu mısır şurubu mısır, buğday, patatesten üretilebilmekte olup, düşük fiyatı ve yan ürünlerinin de değerlendirilebilir olması nedeniyle en çok mısırdan elde edilmektedir. Mısırın sulu ortamda öğütülmesi ve nişastanın ayrılmasının ardından nişastanın hidroliz ile glikoz moleküllerine parçalanması sağlanır. Nişastanın glikoza hidrolizi glukoamilaz enzimi yardımıyla gerçekleşmektedir. Elde edilen glikoz şurubu ise son olarak glukoz izomeraz enzimi ile izomerizasyon reaksiyonu sonucu fruktoza dönüşür. Elde edilen yüksek fruktozlu mısır şurubu yaklaşık olarak % 50 civarında glikoz, % 42 civarında fruktoz ve diğer şekerleri içerir (Lee, 1992; White, 2014).

### 2.3.2. Disakkaritler

Disakkaritler, basit şekerler olan monosakkaritlerden iki biriminin bir su molekülü çıkararak birleşmesi ile meydana gelir. En çok bilinen disakkaritler maltoz, laktoz ve sakarozdur. Disakkaritlerin hidrolizi sonucu iki monosakkarit birimi oluşur (Şekil 2.3).







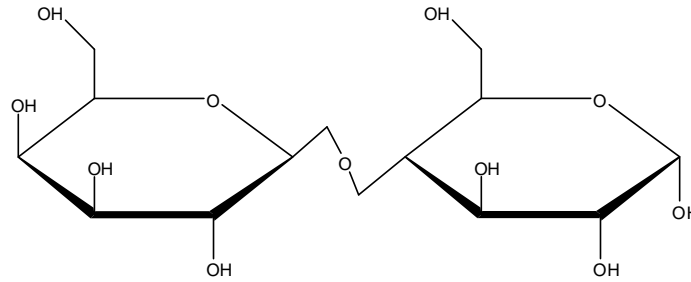
**Şekil 2.3:** Disakkarit örnekleri (maltoz, sellobioz).

### 2.3.2.1. Maltoz

Maltoz nişastanın kısmi hidrolizi sonucu elde edilen bir disakkarittir. Bu şeker bileşiği iki D-glikoz biriminden oluşur. Bir glikoz biriminin 1 numaralı karbonu ile diğer glikoz biriminin 4 numaralı karbonu birleşmiştir. Bir glikoz biriminin yarı asetalik –OH grubu ile ikinci glikoz molekülün alkol yapısındaki –OH grubu arasındaki kondenzasyondan maltoz adlı disakkarit oluşur. Bununla birlikte maltozda sağ taraftaki halka aldehit yapısı ile dengede olduğu için maltoz bir indirgen şekerdir (Bayındırlı L. ve diğ., 2011).

### 2.3.2.2. Laktoz

Bir indirgen şeker olan laktoz, süt ve süt türevlerinde bulunur. Laktoz iki farklı monosakkarit içerir; D-galaktoz biriminin 1 no'lu karbonu D-glikoz biriminin 4 no'lu karbonuna bağlanmıştır. Laktoz indirgen bir şekerdir, çünkü glikoz birimi aldehit şekli ile denge halinde bulunur (Şekil 2.4).

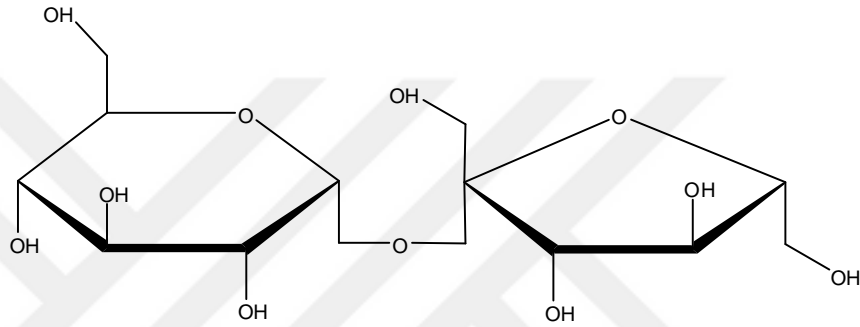


**Şekil 2.4:** Laktoz ( $\beta$  - Formu).

### 2.3.2.3. Sakaroz (Sukroz)

Sakaroz glikoz ve fruktozdan oluşur. Bu disakkarit şeker kamışı ve şeker pancarından elde edilir. Molekül formülü  $C_{12}H_{22}O_{11}$ 'dir. Sakaroz bir indirgen şeker değildir. Bu da sakarozu oluşturan iki monosakkaritin anomerik karbonlarıyla eterik bağ yaptıklarını

gösterir. Bu nedenle her iki birim de glikosidiktir. Ayrıca halkalı yapılardan hiçbiri nötral veya bazik çözeltide açık zincir yapıları ile dengede değildir (Şekil 2.5). sakarozun tam metillenmesi oktametil türevini verir. Bunun hidrolizinden uygun glikopiranoz ve fruktofuranoz oluşur. Hidroliz ilerledikçe çözeltinin optik çevirme işareti pozitiften negatife değişir. Çünkü fruktozun negatif çevirme miktarı glikozun pozitif çevirme miktarından göreceli olarak daha yüksektir. Bu olay inversiyon, hidroliz karışımı da invert şeker olarak bilinir. İvert şeker doğal balın bileşenidir (Bayındırlı L. ve diğ., 2011).



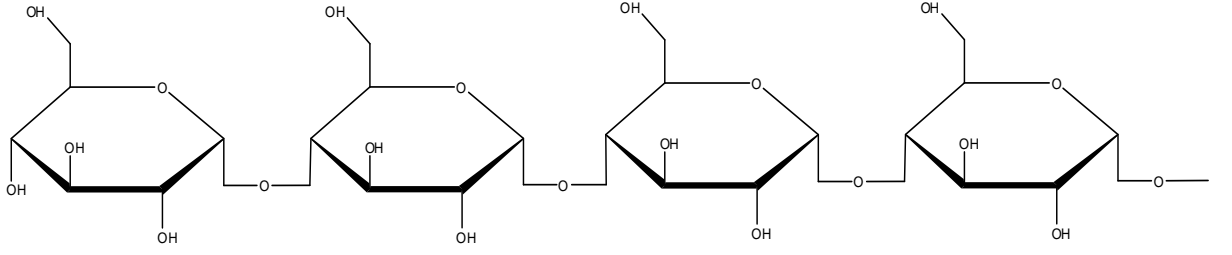
Şekil 2.5: Sakaroz (Sukroz).

### 2.3.3. Polisakkaritler

Polisakkaritler değişen uzunluğa ve molekül ağırlıklarına sahiptirler ve birbirine glikozidik bağlarla bağlanmış çok sayıda monosakkarit içerirler. Çoğu polisakkaritlerin tamamen hidroliz edilmeleri sonucu bir tane monosakkarit oluşur. Monosakkarit birimleri doğrusal olarak ya da dallanmış zincirler halinde birbirine bağlanabilirler. Polisakkaritler indirgen olmayan karbohidratlardır. D-glikozun polimerleri olan iki önemli polisakkarit nişasta ve selülozdur (Bayındırlı L. ve diğ., 2011).

#### 2.3.3.1. Nişasta

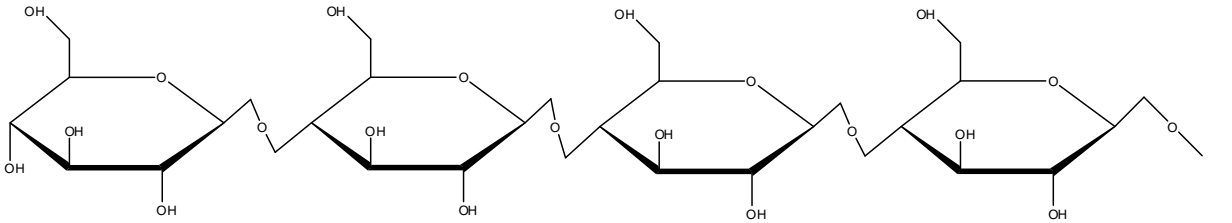
Bitkilerin tohum ve köklerinde granül halinde bulunur. Mısır, patates, buğday ve pirinç önemli nişasta kaynaklarıdır. Nişasta amiloz ve amilopektin polisakkaritlerin bir karışımıdır. Nişastanın kısmi hidrolizi maltoz, tam hidrolizi yalnızca D-glikoz verir. Nişastaların çoğu %10-20 amiloz ve % 80-90 amilopektinden oluşur. Amiloz, bir glikoz biriminin 1 no'lu karbonuyla diğer glikoz biriminin 4 no'lu karbonu arasında  $\alpha$  bağlantısı yoluyla D-glikoz birimlerinden oluşan bir polimerdir. Amilopektinde 1,4- $\alpha$ -bağlantılı D-glikoz birimleri içerir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6: Amilozun düz zincir yapısı.

### 2.3.3.2. Selüloz

Bitkilerde hücre duvarının temel bileşeni selülozdur. Odunun %40-50 si, pamuğunda %98'si selülozdur. Selülozda glikoz birimleri 1,4-glikozidik bağlarla bir araya gelerek doğrusal bir yapı oluştururlar. Her bir selülozik zincirde 14.000'e yakın glikoz birimi bulunur. Bu zincirler ipliksi demetlerden oluşur ve bitki dokularını kuvvetlendirir. Selülozun amiloz nişastasından farklılığı tüm glikozidik bağlarının  $\beta$  konfigürasyonunu göstermesidir. Selülozdaki anomerik karbonların bu konfigürasyonu selüloz zincirlerini doğrusal yapar.  $\alpha$ -1,4 tarzında bağlanan glikoz monomerlerinin oluşturduğu helix yapıyı göstermezler. Ayrıca selüloz, hidrojen bağlarıyla bir arada tutulan uzun paralel zincirlerden oluşmuştur. İnsanlardaki sindirim sistemi  $\beta$ -1,4 bağlarına etki edemez. Bu nedenle selüloz insanlar için besin kaynağı değildir. Bununla birlikte inekler ve termitler için selüloz bir besin kaynağıdır. Çünkü bunların sindirim sistemlerinde bulunan bakteriler ürettikleri enzimle selülozdaki  $\beta$ - bağlarını hidrolize ederler ve bunlar tarafından selüloz D-glikoz birimlerine kadar hidroliz edilir (Şekil 2.7).



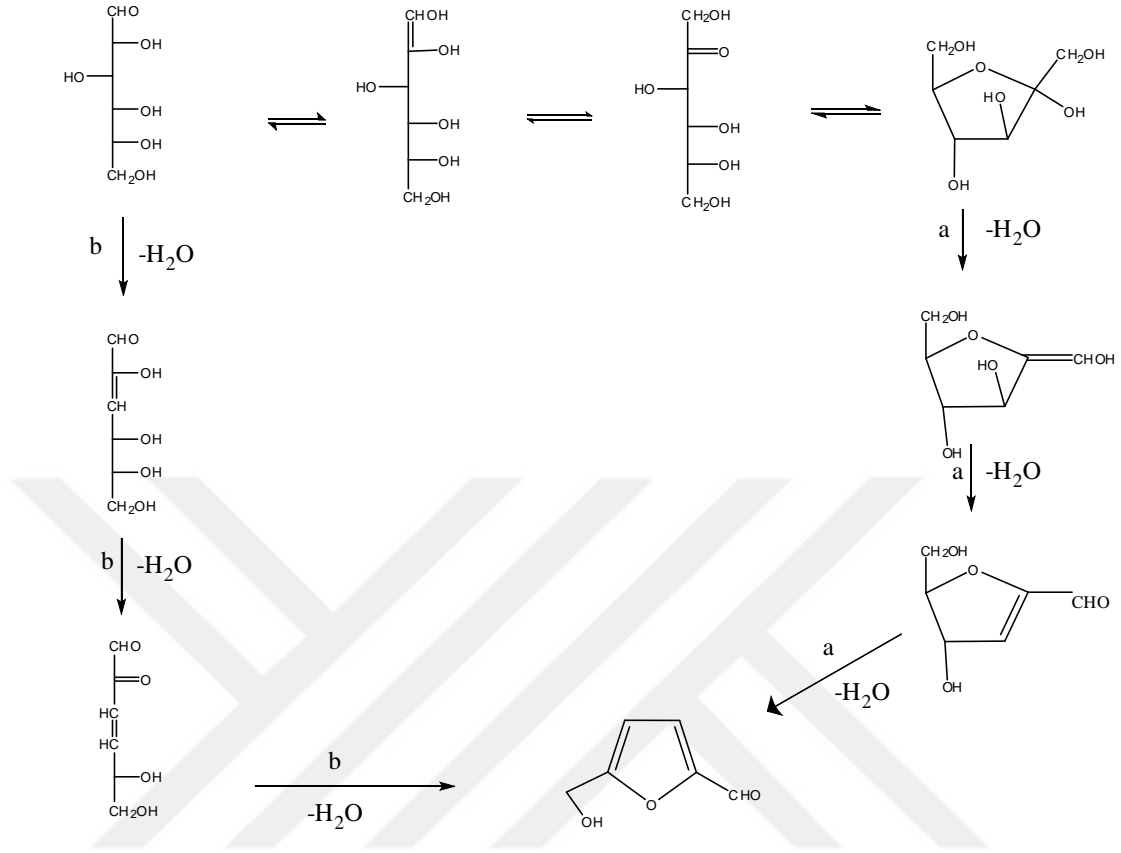
Şekil 2.7: Selülozun yapısı.

## **2.4. 5-HİDROKSİMETİLFURFURAL (HMF)**

5-Hidroksimetilfurfural (HMF), glikoz veya fruktoz gibi karbonhidratlardan oluşan önemli bir biyo-kaynaklı ara maddedir. Son yıllarda fosil kaynakların tüketimi ve çevreye verdiği zarar nedeniyle selülozik biyokütlenin yakıt kimyasallara dönüşümü çalışmaları hız kazanmıştır. Karbonhidratların 5-hidroksimetil furfural (HMF) a dönüşümü, HMF'nin önemli bir kimyasal ara ürün olması nedeniyle büyük ilgi görmektedir (Mascal ve diğ. 2008). Fruktoz gibi basit karbonhidratlar, farklı çözücülerin içinde sıvı/katı asit yardımıyla dehidrasyon ile HMF ye dönüşebilmektedir (Crisci ve diğ., 2011).

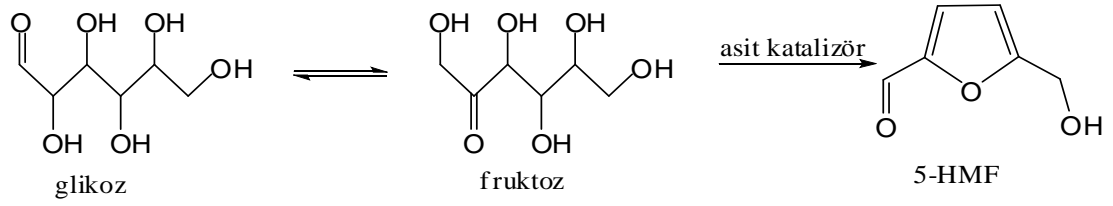
### **2.4.1. Heksozların Dehidratasyon Mekanizması**

Haword ve Jones ilk defa fruktozun dehidratasyonu ile HMF üretimi için bir sistem önermişlerdir. Van Dam, Kuster ve Antal gerçekleştirdikleri çalışmalarda heksozların (özellikle fruktoz ve glikoz) dehidratasyonunda Şekil 2.8'de görüldüğü gibi iki yoldan birinin izlenebileceğini söylemişlerdir. Birinci yol halka sisteminin (gluktopiranoz ya da fruktopiranoz) dehidrojenasyonunu içerirken, ikinci yol siklik olmayan glikoz ve fruktozun açık zincirli formları üzerinden yürür (Lewkoswski J.,2001; De Oliveira Vigier ve Jerome 2010; Van Dam ve diğ, 1986; Kuster, B. M. 1990).



**Şekil 2.8:** HMF sentezleme mekanizması (Lewkoswski J.,2001).

Fruktozun doğada bol bulunmaması ve yüksek üretim maliyeti, HMF'nin büyük ölçekli ve sürdürülebilir üretimini sınırlar (Yan ve diğ., 2009). Glikoz ise düşük maliyeti ve geniş arzından dolayı HMF üretimi için fruktoza kıyasla daha iyi bir adaydır (Hu SQ. ve diğ., 2009). Ancak glikoz, su (Nakajima K. ve diğ., 2011), organik çözücüler (Takagaki A. ve diğ., 2009) ve iki fazlı sistemler (Yang FL. ve diğ., 2011) içinde mineral asit (Roma'n-Leshkov ve diğ., 2007) ve katı katalizörler (Chan JYG. ve diğ., 2009) varlığında HMF verimini etkileyen 6 gruplu kararlı piranoz halka (Li CZ. ve diğ., 2009) yapı oluşturma eğilimindedir (Hu L. ve diğ., 2012).



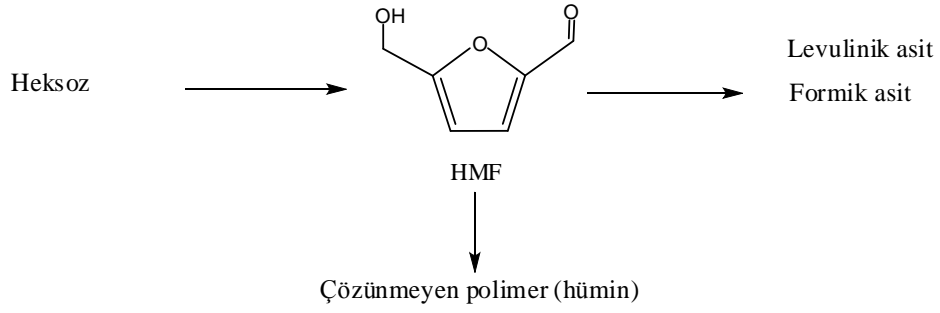
Şekil 2.9: Glikozdan 5-HMF üretimi.

En ideal HMF üretimi glikoz gibi heksozun dehidrasyonu ile ya da düşük maliyet nedeniyle polisakkarit ile yapılır. Fruktozdan HMF üretimi kayda değer bir şekilde kullanılmasına rağmen glikozdan HMF üretimi glikozun glikopironoz halkasından ve yüksek stabilitesinden dolayı fruktoza büyük rakiptir (Zhao,H. ve diğ.,2007). Çoğu HMF üretiminde şu iki strateji izlenir: Glikozun fruktoza izomerizasyonu, fruktozun da dehidrasyonu ile ya da metal komplekslerin glikoz halkasını aktifleştirmesiyle HMF üretilir. Ayrıca glikoz ile metallerin (iyonik sıvı içerisindeki krom veya bakır gibi) kompleksi glikoz halkasını aktive ederek HMF üretimi sağlanmaktadır. Bugüne kadar elde edilen en yüksek HMF verimi iyonik sıvı kullanımıyla elde edilmiştir (Zhao,H. ve diğ.,2007), fakat iyonik sıvı kullanımında, yüksek maliyetli ürün saflaştırma işlemi ve iyonik sıvıların sudaki duyarlılığı dezavantaj olarak sıralanabilir (C. Moreau ve diğ.,2006).

Günümüzde etkili ve sürdürülebilir 5-HMF üretim metotları geliştirmek için geniş araştırma çabaları verilmektedir. Ancak şimdiye kadar ucuz karbonhidratlardan 5-HMF'nin ticari üretimi, şüphesiz ki, etkili ve sürdürülebilir proseslerin eksikliğinden dolayı hala geniş çapta yaygın değildir. Yine de 5-HMF'nin çeşitli kimyasal maddelere dönüşümü için potansiyel bir ara madde olması, son zamanlarda çokça araştırılan konular arasında olmasına neden olmaktadır.

#### 2.4.2. HMF Sentezleme Basamakları

HMF sentezi heksozların üçlü dehidrasyonlarına dayanır. Çeşitli substratlar kullanılabilir: heksozların kendileri, oligo-ve polisakkaritlerin yanı sıra dönüştürülmüş endüstriyel atıklar vs. Asit varlığında katalize olmuş dehidratasyon reaksiyonları HMF dışındaki farklı yan ürünlere yol açar.



Şekil 2.10: Heksozlardan HMF üretimi.

Şekil 2.10'a bakıldığında, bir HMF sentezinin çok basit olduğu zannedilebilir. Fakat bilim adamları tarafından yapılan bir dizi çalışmalar göstermiştir ki HMF nin kimyasal bileşimi oldukça karmaşıktır. Bu bir dizi yan reaksiyonlar prosesin verimliliğini büyük ölçüde etkilemektedir. Levulinik asidin ayrışması ve humik asidin polimerizasyonu HMF verimini azaltan en önemli faktörlerdir. Şekil 2.10'da genel olarak ürünleri en iyi temsil eden maddeler gösterilmektedir (Antal, M. J. ve diğ.1990). Bir sulu çözelti içinde şekerin ayrışma reaksiyonunun çok detaylı analizinde oluşan ürünlerde dört adet grup bulunmuştur: izomerizasyon, dehidratasyon, parçalanma ve yoğunlaştırma. Bu reaksiyonlar sulu ortamda HMF nin bozunmasını arttırdığını ve polimerizasyonunun hem sulu hem de susuz ortamda gerçekleştiğini göstermiştir (De Oliveira Vigier ve Jerome 2010).

### 2.4.3. HMF Üretim Tekniği

HMF'nin bütün üretim metotları asit ortamı içinde heksozun termal dehidratasyonunu gerektirir. Bu şartlar HMF'nin yalnız başına ortamdan alınmasını zorlaştırır, özellikle HMF çok aktif ve karasız bir bileşiktir. HMF oluşum oranının saptanması için Kuster tarafından ileri sürülen faktörler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Substrat çeşidi ve hidroliz derecesi
- Katalizörün türü ve konsantrasyonu
- Reaksiyon sıcaklığı ve zamanı
- Polimerin konsantrasyonu ve polimerizasyonun hızı
- Çözücü tipi ve belli koşullardaki HMF nin stabilitesi (Kuster, B. M. ve diğ.,1990).

Sentezleme işlemi keto-heksozdan başladığında aldo-heksozdan daha etkili ve seçici olmaktadır. Glikoz fruktozdan daha ucuz olduğu için endüstride hala HMF hazırlanması için kullanılmaktadır (Cottier, L. ve diğ.,1991). Hem protonik asitler hem de Lewis asitleri heksozların dehidratasyonunu katalizleyebilir. İlk HMF sentezi okzalik asit ile katalize edilmiştir ve yüze yakın organik ve inorganik bileşikler HMF sentezi için uygun katalizör olarak belirlenmiştir. Tablo 2.2’de görüldüğü gibi katalizörler beş grupta toplanmıştır (Cottier, L. ve diğ.,1991; De Oliveira Vigier ve Jerome, 2010). İyot katalizörler aldoheksozların dehidratasyonunu bile katalize edebilir.

Bu metot kullandığında sukrozdan HMF yi %20’lik bir dönüşümle elde edilmiştir (Bonner, W. A. ve diğ.,1960).

**Tablo 2.2:** Katalizör grupları (Cottier, L. ve diğ.,1991).

Katalizör Grupları				
Organik Asitler	İnorganik Asitler	Tuzlar	Lewis Asitleri	Diğerleri
Okzalik asit	Fosforik asit	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /SO <sub>3</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	İyon değiştirici reçineler
Levulinik asit	Sülfirik asit	Pyrid/PO <sub>4</sub>	AlCl <sub>3</sub>	
Maleik asit	Hidroklorik asit	Pyrid/HCL	BF <sub>3</sub>	
p-TsOH	İyodin	Alüminyum tuzları Th ve Zr iyonları		

Souza, R. ve arkadaşları (2012), heksozlardan 5-Hidrokimetilfurfural (HMF) üretimini hidrotermal koşullar altında heterojen katalizörler ve konsantre edilmiş sulu organik asitlerin potansiyel reaktif çözücü sistemi içerisinde incelemişlerdir. Karboksilik asit ortamına katı katalizörlerin etkisini, glikozun farklı sıcaklık ve katalizörde (katalizörlerin çalıştığı pH dikkate alınarak) HMF verimini incelemişlerdir. Yine glikoz ve fruktozun hidrotermal dönüşümü farklı sıcaklık ve asitliklerde, çeşitli kesikli reaksiyon şartlarında hem de geniş bir katalizör panelinde HMF dönüşüm yüzdelerini incelemişlerdir.

Souza, R. ve arkadaşları (2012), glikoz veya fruktozun 150-250 °C de saf su ve kesikli koşullar altında muamelesinde, mevcut asidik temel katı katalizörlerin çoğunun, HMF verimini sınırladığını belirlemiştir. Lewis ve Bronsted asidi sitelerine sahip Niobik asit, yüksek katalizör/glikoz oranı kullanıldığı zaman en yüksek % 28 HMF verimi



saptanmıştır. Aksine reaktif solvent ortamı olarak kullanılan karboksilik asitler, formik, asetik ya da laktik asit, konsantre edilmiş sulu çözeltiler içinde fruktoz reaksiyonunda HMF verimi, % 64' e çıktığını Souza, R. ve arkadaşları (2012), bu çalışma ile ortaya çıkarmışlardır. Bu gibi çözücü sistemleri karbonhidratlardan HMF'nin saf olarak ve kolaylıkla üretilebileceğini göstermektedir. Su içindeki ağırlıkça %10-50 asetik, laktik veya formik asit karışımı ile fruktozun 150 °C de 2 saat sonra %64 verimlilikte HMF ye dönüşümü gerçekleştiğini fakat bu reaksiyon ortamının glikozun dönüşümü için uygun olmadığını bulmuşlardır.

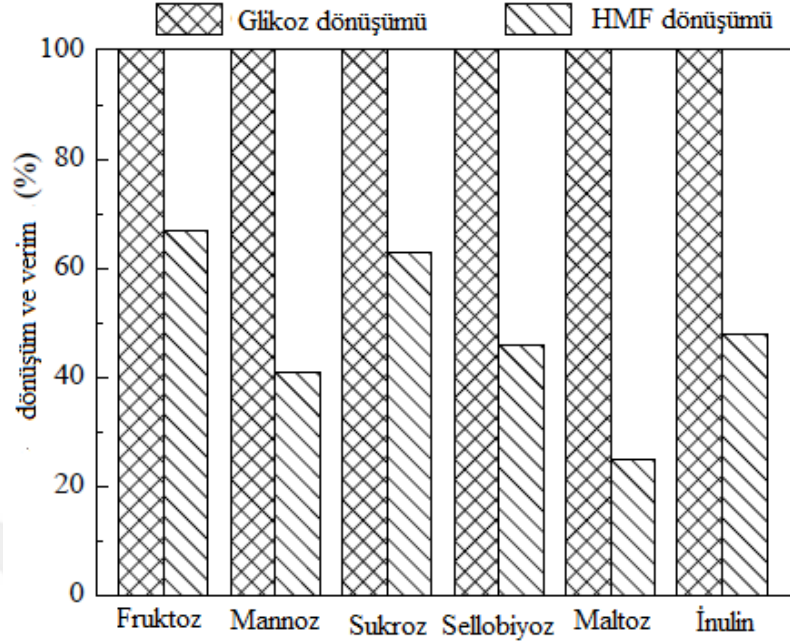
Liu, J ve arkadaşları (2012), fruktozun HMF ye dönüşümü ve alkol içindeki anorganik tuzlar aracılığıyla türevlerinin elde edilmesini incelemişlerdir. Ayrıca farklı anorganik tuzların HMF ve EMF(5-etoksümetilfurfural) verimi üzerindeki etkisini, anyonun hidrolize etkisini, D-fruktoz dönüşümü üzerindeki çözücülerin etkisini incelenmiştir. Son olarakta  $\text{NH}_4\text{Cl}$  tuzunun farklı oranlarında fruktozdan HMF ve türevlerinin verimini incelemişlerdir. D-fruktozdan yüksek verimde HMF elde etmek için 120 °C de isopropanol içinde katalizör olarak %68  $\text{NH}_4\text{Cl}$  kullanmışlardır. Etanol içinde ise toplamda % 42 lik bir HMF ve EMF ürünü elde etmişler ve  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ve  $\text{HCl}$  gibi asit bazlı katalizörlere de ihtiyaç duymamışlardır. 100 °C'de fruktozun HMF ve EMF ye dönüşümünde kuvvetli lewis asitlerin yüksek aktivite gösterdiğini belirlemişlerdir. % 23- 46 arasında değişen HMF ve EMF verimlerini elde etmişlerdir ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  kat.). Zayıf lewis asitlerin ( $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$ ) ise HMF veriminde etkili olmadığını; hatta  $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaCl}$  katalizörlerinde reaksiyon olmadığını saptamışlardır. En iyi optimum anorganik tuzun  $\text{NH}_4\text{Cl}$  olduğu ve  $\text{NH}_4\text{Cl}$  anorganik tuzun en iyi HMF ve EMF ürün verimini verdiği sonucuna varmışlardır. Deneyler tuzun D-Fruktozun dehidratasyonunda önemli bir rol oynadığını bazı tuzların ise yüksek D-fruktoz dönüşümünde düşük miktarda HMF ve EMF (5-etoksümetilfurfural) ürünü verdiğini göstermiştir. Örneğin reaksiyona 100 °C de katalizör  $\text{NaOH}$  (%50 mol) verildiğinde 12 saat sonra ortamda hiç HMF veya EMF kalmadığı fakat reaksiyona  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (%50 mol) eklendiğinde 12 saat sonra %92 fruktoz dönüşümünde ortamda %27 HMF ve %4 EMF ürünü bulunmuştur. Araştırmacılar ayrıca %50 mol  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (100°C de ve 12 saat için) varlığında reaksiyonun düzgün bir şekilde ilerlediğini, aseton, etil asetat ve etanolda orta derecede HMF ve EMF ürünü elde edildiğini, izopropanol ortamında fruktozun dönüşümünde %58 HMF ürünü ile en iyi HMF oluşumunu verdiğini belirlemişlerdir.

Hu, L. ve diğ. (2012), düşük toksik özelliğinde ve pahalı olmayan  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ve tetraetilamonyumklorür (TEAC) iyonik sıvı içinde ve farklı sıcaklıklarda (100, 110, 120 ve  $130^\circ\text{C}$ 'de), belirli miktarda ve geniş bir katalizör aralığında, belirli sürelerde glikozun HMF ye dönüşümünü ve ayrıca su içeriğinin HMF verimi üzerine etkisini de incelemişlerdir. Bu çalışmada iyonik sıvı ve katalizörün geri kazanımları olup olmadığını araştırmışlardır. Çünkü burada çözücü ve katalizörün geri kazanımının olması, biyokütle dönüşümlerinin maliyetinin azaltılması açısından çok önemlidir. Hu ve arkadaşları TEAC iyonik sıvısının ve  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  katalizörün aktivitesi ve kararlılığını test etmişler ve yağ banyosunda  $130^\circ\text{C}$  de 10 dk.'da %71.3 HMF üretmişlerdir. TEAC/ $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sisteminin, yüksek su içeriğine ve yüksek glikoz konsantrasyonuna dayanıklı olduğunu bulmuşlar ve HMF veriminin kullanılan katalizörün türüne büyük ölçüde bağlı olduğunu görmüşlerdir. Glikozun HMF ye dönüşümünde en etkili katalizörün  $\text{CrCl}_2$  olduğu saptanmıştır (Zhao ve diğ., 2009). Fakat  $\text{Cr}^{+3}$  glikozun fruktoza izomerizasyonuna olan engeli azalttığı gibi fruktozun dehidratasyon ile HMF ye dönüşümünü hızlandırması bakımından  $\text{Cr}^{+2}$  den ayrılır. Ayrıca  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  nun toksitlik özelliği daha düşüktür ve  $\text{CrCl}_2$  den maliyet olarak ta daha ucuzdur. Bu yüzden  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  daha sonraki katalizör çalışmalarında yaygın olarak kullanılmıştır. Hu L. ve arkadaşlarının (2012) yaptıkları çalışmalar sonucunda artan reaksiyon sıcaklığı ile HMF veriminin arttığı fakat aynı zamanda HMF nin yine en yüksek verime ulaşması için de gerekli olan reaksiyon süresinin azaldığı görülmüştür. Glikozun HMF 'ye dönüşümünde en optimal şartların sıcaklığın  $130^\circ\text{C}$  ve sürenin ise 10 dk. olduğunu belirlemişlerdir. % 10 a kadar  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  kullanıldığında ( $130^\circ\text{C}$  ve 10 dk. süre içerisinde) HMF ürün veriminin arttığı, ancak %25 mol  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  kullanımında ise HMF ürün veriminin düştüğünü tespit etmişlerdir. Bu düşüşün HMF nin kondenzasyon ve rehidrasyon gibi yan reaksiyonları hızlandırmasından kaynaklandığını düşünmüşlerdir (Hu, L ve diğ., 2012). Araştırmacılar ayrıca reaksiyon ortamına su etkisini incelemek amacıyla reaksiyon ortamına ağırlıkça %1-5 oranında su ilave etmişler ve HMF veriminin su yokken %71.3 iken su ilavesiyle birlikte %74.9 ile %76.3 e çıktığını görmüşlerdir. Az miktarda su ilavesinin, reaksiyonun ilerlemesine yardımcı olduğu saptanmıştır. Az miktardaki bu su ilavesi TEAC ın hem viskozitesini azalttığı hem de TEAC içindeki  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ve glikozun çözünürlüğünü arttırdığını görmüşlerdir (Hu, L ve diğ., 2012; Yuan, Z. S. ve diğ., 2011).

Hu ve diğ. (2012), glikozun HMF'ye dönüşümünü krom(III) klorür ( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ve borik asit ( $\text{B}(\text{OH})_3$ ) çift katalizörü kullanarak iyonik sıvı  $[\text{BMIM}]\text{Cl}$  içerisinde farklı sıcaklık ve sürelerde incelemiştir. En yüksek HMF verimini % 78.8 olarak  $120^\circ\text{C}$  de ve 30 dakikada elde etmişlerdir. Ufak miktarda su ilavesinin HMF verimini az bir şekilde etkilediğini görmüşlerdir. Daha sonra  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  katalizörü ve  $[\text{BMIM}]\text{Cl}$  iyonik sıvının tekrar kullanılabilirliğini test etmişler ve HMF'nin ekstraksiyonundan sonra 5 kere kullanıldığında bile aktivitelerinde bir şey kaybetmediklerini görmüşlerdir. Farklı çözücüler içerisinde tetraetil amonyum klorür (TEAC)'ün HMF verimi üzerinde etkili olduğunu bulmuşlardır.

Combs ve diğ. (2012), alkali ve toprak alkali metal tuzlarının sıvı ortam içinde glikozun 5-hidroksimetilfurfural (HMF) a dönüşümü üzerine etkisini incelemiştir. Bu reaksiyonda HMF verimini artırmak ve istenmeyen ürünlerden kurtulmak için ikili sistemlerde kullanılan tuzların seçiciliği arttırdığını gözlemlemiştir. Toprak alkali tuz glikoz etkileşimlerinin glikoz dönüşümünü ve HMF verimini etkilediğini görmüşlerdir. Sülfat tuzlarının klorür tuzlarından daha yüksek aktivite gösterdiğini bulmuşlardır.

Ren,Q. ve diğ. (2014), glikozun HMF ye dönüşümünde alkali metal halojenürlerin etkisini araştırmıştır. NaF'nin reaksiyonu engellediğini bulmuşlardır. Ancak NaI ve NaBr desteği ile reaksiyon önemli ölçüde etkili ve NaI etkisinin NaBr'den daha etkili olduğunu saptamışlardır. N,N-dimetilasetamid (DMAC) içinde  $\text{AlCl}_3$  katalizörüne ek olarak NaI kullanıldığında glikoz dönüşümünün  $130^\circ\text{C}$ 'de ve 15 dakikada %71'den %81'e yükseldiğini; HMF veriminin ise %36'dan %62'ye çıktığını görmüşlerdir. Bu  $\text{AlCl}_3$ -NaI-DMAC sistemini fruktoz, mannoz, sukroz, maltoz, sellobiyoz ve inulin gibi diğer karbonhidratların dönüşümü üzerinde incelemiştir. Şekil 2.11'de görüldüğü gibi hammadde olarak sukroz kullanıldığında HMF verimini % 63 olarak elde etmeyi başarmışlardır.



**Şekil 2.11:**  $\text{AlCl}_3\text{-NaI-DMAC}$  sisteminin farklı karbonhidratlarda HMF verimi ve glikoz dönüşümü üzerine etkisi (Ren, Q. ve diğ., 2014,  $130^\circ\text{C}$  ve 15 dakika).

Homojen katalizörlerle yapılan HMF oluşum reaksiyonları yanında katı asidik katalizör çalışmaları da gerçekleştirilmiştir.

Yan ve diğ. (2009),  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  ve  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  katı asit katalizörlerin glikozun HMF ye dönüşümü üzerine etkisini farklı Zr/Al mol oranlarında, yüzey alanlarında ve gözenek hacimlerinde incelemiştir. Tüm katalizörlerin BET yüzey alanlarının oldukça düşük olduğunu bulmuşlardır.  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  kalsine ederek CSZ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  ü kalsine ederek CSZA olarak isimlendirmişler ve bu katalizörlerin de farklı mol oranlarında HMF verimi üzerinde etkisini incelemiştir. Katalizör yokluğunda yaklaşık % 4 olan HMF veriminin, CSZ katalizörü kullanıldığında glikoz dönüşümüne bağlı olarak etkili bir şekilde arttığını görmüşlerdir. Yine CSZ 'ye kıyasla CSZA katalizörünün HMF verimini daha da arttırdığını görmüşlerdir. En iyi verimin ise CSZA-3 örneği ile Zr-Al mol oranının 1:1 iken olduğunu bulmuşlardır.  $403\text{ K}$ 'de 4 saat sonunda % 47.6'lık bir verim elde etmişlerdir. En iyi HMF verimi elde ettikleri CSZA-3 katalizörü reaksiyon ortamından santrifüj ile ayırıp dietil eterle yıkadıktan sonra kurutup  $823\text{ K}$  de 2 saat kalsine ettikten sonra tekrar kullandıklarında ise HMF veriminin %47.7 den %35.2 ye düşmesine rağmen yeterli kullanımlarda bu oranın daha fazla düşmediğini görmüşlerdir. Yani katalizörün tekrar kullanımlarında HMF verimini %35'e

sabitlemişlerdir. Bu azalmanında kısmen kaybolan sülfürden ileri geldiğini düşünmüşlerdir. Katalizör kalsine edilmeksizin tekrar kullanıldığında HMF veriminin %47.6 dan %5.53'e düştüğünü bulmuşlardır.

Wang, Y. ve diğ. (2014), Sn-esaslı heterojen katalizör varlığında heksozlardan HMF verimini ve seçiciliğini incelemişlerdir. Solgel metodu kullanarak  $\text{SnO}_2\text{-ZrO}_2$  karışımını hazırlamış ve  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisini emdirerek sülfatlı  $\text{SnO}_2\text{-ZrO}_2$  ( $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2\text{-ZrO}_2$ ) elde etmişlerdir. Sn/Zr oranı 0.5 olduğunda  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2\text{-ZrO}_2$ 'nin katalitik aktivitesinin  $\text{SnO}_2\text{-ZrO}_2$ 'den daha iyi olduğunu bulmuşlardır. Fruktozun dehidrasyonu ile  $120^\circ\text{C}$  de 150 dk.'da %75'ten fazla HMF verimi elde etmişlerdir.

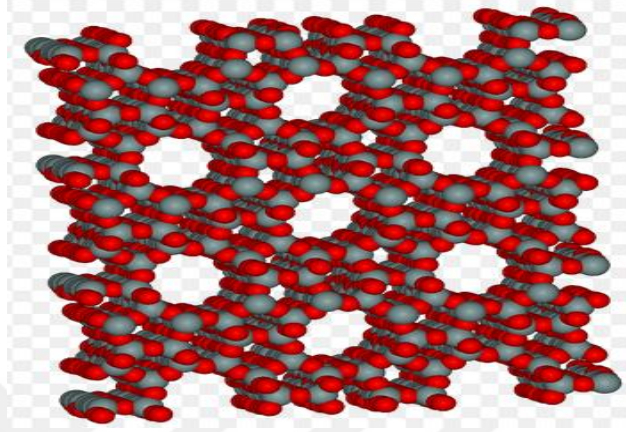
Otomo, R. ve diğ. (2014), dealumine ederek elde ettikleri Si/Al:15 olan beta zeolit katalizörü kullanarak THF, DMSO ve su gibi farklı çözücü ve çözücü karışımları içinde glikozun HMF'ye dönüşümünü araştırmışlardır.  $180^\circ\text{C}$  ve 1-3 saat reaksiyon sürelerinde Su-DMSO karışımı içinde en yüksek % 36 seçimlilikte HMF, Su-DMSO-THF karışımı içerisinde ise  $180^\circ\text{C}$ 'de 3 saat sonunda % 55 seçimlilikte ve % 43 verimle HMF elde etmişlerdir. ZSM-5 katalizörü kullanarak ise ancak % 19 HMF seçimliliği elde edebilmişlerdir.

## 2.5. KATALİZÖR DESTEK MADDELERİ

### 2.5.1. Zeolitler

Zeolitler silis yapılı katı kristallerdir. Zeolitler boşluklu yapılara sahiptir ve bu boşluklarda alüminyum ve oksijen bulunur. Zeolitler ayrıca katyon, su veya küçük moleküllerin olduğu kanallara da sahiptir. Moleküler süzgeçler olarak da bahsedilir. Zeolitlerin çoğu doğal minerallerden meydana gelir ve belli bölgelerde bulunan madenlerden elde edilir. Yaygın olarak endüstri ve tıp alanında kullanılır. Ancak bazı zeolitler ticari amaçlı yapay olarak üretilirken bazıları da bilimsel çalışmalarda bilim adamları tarafından üretilir. Günümüzde yaklaşık olarak 191 adet saf zeolit bulunmuştur (Baerlockher C., ve diğ.,2007). Bunların 40'dan fazlası doğal olarak meydana gelen zeolitlerdir.

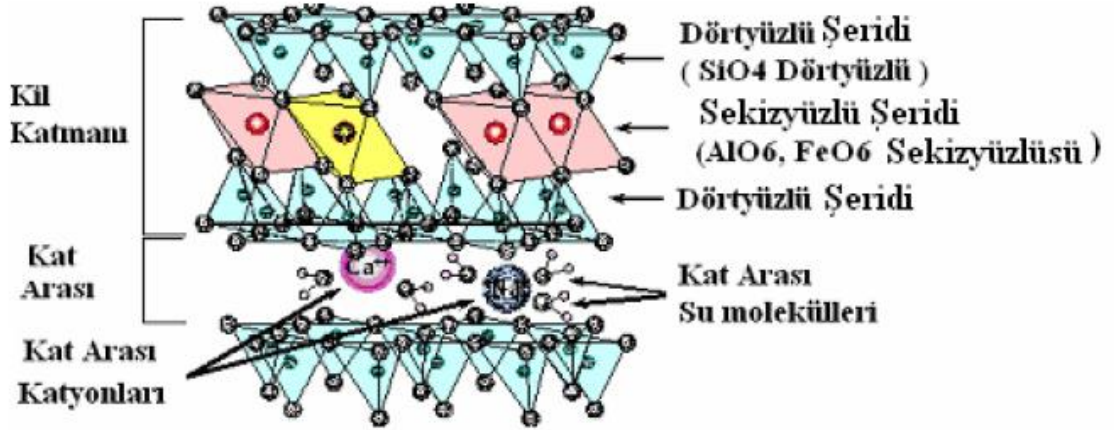
Zeolitler, endüstriyel ayırma ve saflaştırma işlemleri için absorban olarak petrokimyasal kraking işlemlerinde, su sertliğinin giderilmesinde ve suyun saflaştırılmasında, gaz ayırma ve uzaklaştırma işlemlerinde, tarım ve hayvancılıkta ve inşaat alanında kullanılmaktadır (Yearbook M., 2008)..



Şekil 2.12: Mikro gözenekli yapısıyla zeolit molekülü(Gordes Z., 2016).

### 2.5.2. Bentonitler

Bentonitler yaklaşık % 75 oranında monmorillonit içerir. Bentonitlerin yapısı Şekil 2.13'te görüldüğü gibi başlıca alüminyum ve silisyum oksitlerden oluşur. Bentonitler birçok amaç için sanayide kullanılmaktadır. Bentonitin yapısının ve bileşiminin belirlenmesi sayesinde endüstriyel uygulamalarda kullanılabilir. Çoğu endüstriyel uygulamalarında bentonitlerin şişme özelliği, viskoz su süspansiyonlarını oluşturmak için kullanılır. Kil ve suyun belli oranlarındaki karışımları yapıştırıcı, akışkanlaştırma ve süspansiyon maddeleri olarak kullanılır. Bentonitlerin koloidal parçacıklar halinde dağılmalarından dolayı birim kil ağırlığı başına büyük yüzey alanı sağlar. Bu büyük yüzey alanı bentonit etkinliğinin emülsiyon ortamlarında kimyasal maddeleri taşımak için ne kadar iyi olduğunun başlıca sebebidir. Bentonitler çeşitli organik sıvılarda jelleştirici madde olarak kullanılan bileşikler oluşturmak için çoğu organik materyal ile kimyasal tepkime verir. Bentonitler endüstriyel ihtiyaca göre türüne ve kalitesine göre seçilir. Bu seçim temel olarak bentonitin fiziksel ve kimyasal özelliklerine dayanır (Arthur G. Ve diğ., 2010).

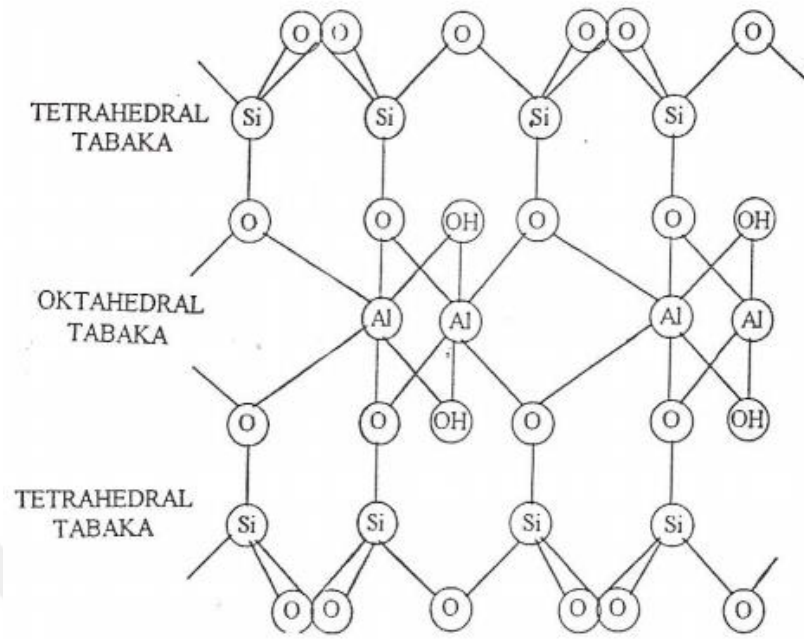


Şekil 2.13: Bentonitlerin yapısı (Kayır Z.,2007).

### 2.5.3. Montmorilonitler

Montmorilonit (MMT), geniş uygulama alanından dolayı yaygın olarak kullanılan bir kildir (Demir ve diğ., 2014). Smektit mineraller grubunun (genişleyen kafes yapıli killer) bir üyesidir. Kimyasal yapısını alüminyum hidrosilikatlar oluşturur (Clark ve Rhodes, 2000). Oktahedral tabakalarından biri, kenarlardaki oksijen atomları aracılığıyla iki adet tetrahedral tabakaları ile birbirlerine bağlıdır. Bu oktahedral merkezinde daha çok Al<sup>+3</sup> iyonları ve kısmen olarak ta Mg<sup>+2</sup> veya Fe<sup>+2</sup> gibi düşük değerlikli katyonlar bulunur. Tetrahedral yapıların birinde ise Si<sup>+4</sup> ile Al<sup>+3</sup> iyonları yer alır. Na<sup>+</sup> veya Ca<sup>+2</sup> gibi katmanlar arasına yerleşmiş iyonlar tarafından nötrale edilebilen dengesiz yer değişimi, tabaka içinde negatif yük üretir (Sarier ve diğ., 2010).

Bazı katmanlı malzemelerin kafes içine konuk türleri alma yeteneği, malzeme bilimi tarafından çok büyük ilgi görmektedir. İyonik değişim sayesinde hibritli malzemeler üretmek mümkündür. İstenen özellikler tabaka yığınları arasında düzenlenir. Genellikle katmanlı matrixler tarafından sağlanan ortamdan alıkonmalarından dolayı katı veya çözelti durumundaki konukların davranışı diziliş sırasında birbirinden farklılık gösterir (Marcel ve diğ., 2015).



Şekil 2.14: Montmorilonitin kristal yapısı (İdiz N., 2008).



### 3. MALZEME VE YÖNTEM

#### 3.1. KİMYASAL MALZEMELER

Bu çalışmada Sigma-Aldrich marka glikoz ve iyonik sıvı olarak 1-butil-3-metilimidazolium klorür ([BMIM]Cl) kullanılmıştır. HPLC analizlerinde standart madde olarak Sigma-Aldrich şirketince üretilen 5-hidroksimetil furfural (HMF) ( $\geq 99$  %saflık) fruktoz ( $C_6H_{12}O_6$ ) ve levulinik asit ( $C_5H_8O_3$ , % 98 saflık), referans madde olarak metanol (HPLC saflıkta) kullanılmıştır. HPLC analizinde mobil faz hazırlanmasında Merck marka  $H_2SO_4$  (saflık %96,6) kullanılmıştır. Katalizör karışımları için Sigma-Aldrich şirketi tarafından üretilen  $CrCl_2$  (% 95 saflık),  $CrCl_3 \cdot 6H_2O$  (% 96 saflık), etanol (%99,8 saflık), tetraetil ortosilikat (TEOS, %98 saflık),  $Al(NO_3)_3$ , sodyum Y zeolit (Si/Al:10), zirkonyum iso-propoksit, bentonit % 75 monmorillonit içeren, Merck marka amonyum klorür ( $NH_4Cl$ ) ve Cloisite montmorilonit (Na) kullanılmıştır. Çözücü olarak Merck marka dimetilsülfoksit (DMSO, saflık % 99) Calo Erba marka dimetilformamid (DMF, % 99,8) ve Sigma-Aldrich marka dimetilasetamid (DMAc, saflık %99,8) kullanılmıştır.

#### 3.2. YÖNTEM

##### 3.2.1. Katalizör Karışımlarının Hazırlanması

###### 3.2.1.1. H-Y, Cr-Y ve $CrO_x$ -Y Zeolitin Hazırlanması

Öncelikli olarak Si/Al:10 olan NaY zeolit,  $NH_4Cl$  çözeltisi kullanılarak iyon değişimi ile asidik H formuna dönüştürülmüştür. 20 g NaY zeolit, 1 M 400 ml  $NH_4Cl$  çözeltisi içinde  $70^\circ C$  de karıştırılmış, daha sonra karışım süzülerek çökelti birkaç defa destile su ile yıkandıktan sonra  $105^\circ C$ 'de kurutulmuştur. Son olarak ta zeolit, HY asidik forma dönüştürülmek amacıyla  $500^\circ C$ 'de 4 saat süreyle kalsine edilmiştir (Pedrosa ve diğ., 2006). Cr-Y zeolit hazırlamak için asidik destek malzemesi olarak hazırlanan HY zeolite  $CrCl_3$  emdirilmiştir. Zeolite kromu yüklemek için 12,5 mmol/125 ml  $CrCl_3 \cdot 6H_2O$  çözeltisi ile 5 g HY zeolit, 24 saat karıştırıldıktan sonra süzülüp yıkanarak

105 °C’de bir gece etüvde kurutulduktan sonra elde edilen Cr-Y zeolit, daha sonra 550 °C’de 4 saat kalsine edilerek  $\text{CrO}_x\text{-Y}$  zeolite dönüştürülmüştür. Daha sonra öğütülerek kullanıma hazır hale getirilmiştir (Fang ve diğ., 2014).

### **3.2.1.2. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{CrO}_x$ Sol-gel Katalizörünün Hazırlanması**

Sol-gel katalizörü (Si/Al=10:1) oranında hazırlanmıştır. Öncelikle tetra ortosilikat (TEOS) ile etanol hacimce 1:1 oranında (10’ar mL) sırasıyla 9.58 g ve 8.10 g alınarak karıştırılmıştır. Daha sonra bu karışıma silisyumun molce 1/10’u kadar 0.28 g  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  karışımın 120 mg’de 0.013 mmol  $\text{CrCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  olacak şekilde 0.087 g  $\text{CrCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ve 0.49 g  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  eklenerek bir plastik kap içinde karıştırılmıştır. Son olarak ta karışıma molce silisyumun yaklaşık 12 katı kadar (10 g) su damla damla eklenerek 70°C’de jelleşene kadar karıştırmaya bırakılmıştır. Jel haline gelen katalizör, gece boyunca 105 °C’de kurutularak ertesi gün 550°C’de 4 saat kalsine edilmiştir. Daha sonra öğütülerek kullanıma hazır hale getirilmiştir.

### **3.2.1.3. Cr-ZrO<sub>2</sub> Katalizörünün Hazırlanması**

3 g  $\text{ZrO}_2$  hazırlamak için  $\text{ZrO}_2$ ’nin mol miktarı kadar zirkonyum iso-propoksit,  $\text{ZrO}_2$ ’nin mol miktarının 10 katı kadar da su içerecek şekilde hazırlanan ve  $\text{CrCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  içeren çözelti 100 ml’lik beher içine 60 °C’de damla damla ilave edilerek karıştırılmış, gece boyunca 105 °C’de kurutularak ertesi gün 550 °C’de 4 saat kalsine edilmiştir. Daha sonra öğütülerek kullanıma hazır hale getirilmiştir.

### **3.2.1.4. Cr-Bentonit Katalizörünün Hazırlanması**

Çalışmalarda % 75 oranında montmorillonit içeren % 14,9  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , % 69,5  $\text{SiO}_2$ , % 1,8 CaO, % 0,3  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , % 9,5  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bileşimindeki bentonit kullanılmıştır. Öncelikli olarak kromu bentonite yüklemek için 12,5 mmol/125 ml  $\text{CrCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi ile 5 g Bentonit cam balonun içine konularak 24 saatlik karıştırmaya bırakılmıştır. 24 saatlik süre sonunda karışım süzülüş ve krom emdirilen bentonit destile suyla birkaç defa yıkanarak 105 °C’de bir gece kurutmaya bırakılmıştır. Daha sonra öğütülerek kullanıma hazır hale getirilmiştir (Fang ve diğ., 2014).

### **3.2.1.5. Cr-Montmorillonit Katalizörünün Hazırlanması**

Öncelikli olarak sodyum montmorilloniti H formuna çevirmek için 10 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ile 10 g sodyum montmorillonit cam balon içinde karıştırılarak toplam karışım 1M olacak

şekilde 200 ml su eklenmiştir. Daha sonra 70 °C de iki saat ısıtılıp süzülerek çökelti birkaç defa destile su ile iyice yıkanmıştır. Son olarak montmorilonit, kurutulup kalsine edilmiştir.

H-Montmorilonite kromu yüklemek için 5 mmol/50 ml  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi ile 2 g H-montmorillonit 24 saat karıştırıldıktan sonra süzülüp destile su ile yıkanarak 105 °C’de bir gece kurutulduktan sonra öğütülerek kullanıma hazır hale getirilmiştir (Fang ve diğ., 2014).

### **3.2.2. Katalizör Karakterizasyonu**

Katalizörlerin yüzey alanları Brunauer-Emmett-Teller (BET) metodu, Faz yapıları X-Ray Kırınımı (XRD), fonksiyonel grup dağılımı Infrared spektrometresi (FTIR), yüzey yapıları X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ve metal miktarları İndüktif Kapling Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS) ile belirlenmiştir.

#### **3.2.2.1. Brunauer-Emmett-Teller (BET) Yüzey Alanı Ölçümü**

Katalizörlerin yüzay alanı Quantachrome Nova 3200e BET cihazında 300 °C sıcaklıkta yüksek vakum ( $10^{-6}$  Torr) uygulanarak ölçülmüştür.

#### **3.2.2.2. X-Işını Kırınımı Analizi**

X-ışını kırınım analizleri için İstanbul Üniversitesi İleri Analizler Laboratuvarı (İAL)’nda bulunan Rigaku D/Max-2200/PC XRD Cihazı kullanılmıştır. Cihaz, Cu kaynaklı (A4 1L-Cu / 60 kV, 2.0 kw) X ışını tüpü, tüpün ani sıcaklık değişimlerini kontrol eden su soğutucusu (Thermo NESLAB, M 100), monokromatize X-Işını elde edilmesini sağlayan Grafit Monokromatör kısımlarından oluşmaktadır. Numuneler,  $2\theta$  3-90 ° arası Cu  $K\alpha$  ışınımı (1.5404 Å) ile çekilmiştir.

#### **3.2.2.3. Infrared (FTIR) Spektrometresi**

Katalizör örneklerinin Infrared Spektrumları Perkin Elmer FTIR Spektrum Cihazı’nın ATR ünitesi ile çekilmiştir. 4000-450  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığını içeren IR bölgesi, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesi ile mikro dalga bölgesi arasındadır.

#### **3.2.2.4. X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)**

XPS analizleri Boğaziçi Üniversitesi İleri Teknolojiler Ar-Ge Merkezinde bulunan Thermo Scientific K-Alpha X-ray Photoelectron Spektroskopisi cihazı ile yapılmıştır. Bağlanma enerjileri C1S hattına refere edilmiştir.

#### **3.2.2.5. İndüktif Kapling Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS)**

İndüktif Kapling Plazma-Kütle Spektrometre (ICP-MS) analizleri, İstanbul Üniversitesi İleri Analizler Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. İstanbul Üniversitesi İleri Analizler Laboratuvarı (İAL)'nda bulunan Thermo Elemental X Series 2 ICP-MS Cihazı ile doğrudan ve uygun kütle aralığında, çözeltilerde eser element tayini ve kantitatif analizler yapılabilmektedir.

ICP-MS cihazı, İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP) ve Kütle Spektrometresi (MS) olmak üzere iki kısımdan oluşmuştur. Numunedeki elementler ilk kısımda iyonlaştırıldıktan sonra kütle spektroskopisine (MS) gönderilerek burada kütle/yük (m/z) oranlarına göre ayrılarak tanımlanır.

#### **3.2.3. Glikozdan HMF Oluşum Reaksiyonları**

Glikozun HMF'ye dönüşüm reaksiyonları homojen katalizörler ve heterojen katalizörler kullanılarak iki ayrı kısımda incelenmiştir.

##### **3.2.3.1. Homojen Katalizörler Kullanılarak Glikozdan HMF Oluşum Reaksiyonları**

Homojen katalizörler olarak konu ile ilgili yapılan çalışmalarda en çok kullanılan  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{CrCl}_2$  varlığında iyonik sıvı ortamında HMF oluşum reaksiyonları incelenmiştir. Daha sonra glikozun molce % 10 u kadar  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  kullanılarak daha detaylı olarak 100, 120 ve 130 °C sıcaklıklarda, 5-120 dk aralığında değişen sürelerde, 500 rpm 'lik karıştırma hızı altında glikozun HMF'ye dönüşüm reaksiyonları gerçekleştirilmiştir.

##### **Reaksiyon Düzeneginin Hazırlanması**

Reaksiyonda ısıtma ortamı olarak 100 ml'lik beher içinde parafin banyosu kullanılmıştır. Isıtıcı olarak  $\pm 1$  °C hassasiyetinde kontrol ediciye sahip, manyetik karıştırılmalı IKA marka ısıtıcı kullanılmıştır. Bu şekilde parafin banyosunun sıcaklık

kontrolü sağlanmıştır. Ayrıca beherin dışarı ile ısı alışverişini önlemek için cam yünü kullanılmıştır.



Şekil 3.1: Yağ banyosu sistemi.

Reaksiyonlar için numunenin hacmine göre cam balon jöjeler kullanılmıştır. Öncelikle glikozun çözücü ortamında çözünmesini sağlamak için, glikoz ve çözücü karışımı reaksiyon kabına konulduktan sonra karıştırmayı sağlamak amacıyla magnetik balık ilave edilerek yağ banyosuna daldırılmıştır. Çözünme sağlandıktan sonra katalizör ortama ilave edilerek istenen sıcaklığa ayarlanan yağ banyosu içerisinde belirlenen sürelerde reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir.

### ***3.2.3.2 Heterojen Katalizörler Kullanılarak Glikozun HMF'ye Dönüşüm Reaksiyonları***

Heterojen katalizörlerin etkinliklerinin test edilmesi amacıyla glikoz, BMIMCl iyonik sıvı ortamında çözülerek her bir katalizör için HMF oluşum reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlarda heterojen katalizörlerden H zeolit, Cr-Y zeolit, CrO<sub>x</sub>-Y zeolit ve SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CrO<sub>x</sub> katalizörü, kalsine edilen ve kalsine edilmeyen Cr-

montmorillonit, bentonit, kalsine edilen ( $\text{CrO}_x$ -bentonit) ve kalsine edilmeyen Cr-bentonit ile kalsine edilen ( $\text{CrO}_x$ - $\text{ZrO}_2$ ) ve kalsine edilmeyen Cr- $\text{ZrO}_2$  kullanılmıştır.

Hazırlanan katalizörlerden 0.1 g alınarak yaklaşık 0.1 g glikoz, 1 g iyonik sıvı ile balık vasıtasıyla cam balonun içinde iyice karıştırılmıştır. Katalizörlerin etkinliklerini belirleme çalışmaları Tablo 4.2'de listelenen sıcaklık ve sürelerde yağ banyosunda gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresi sonunda reaksiyonu durdurmak için cam balon oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Reaktördeki katalizör ve madde karışımı 4 g saf su ile cam balon içinden alınarak reaksiyon ürünü ile katalizör ve reaksiyon sonucu oluşan katı kısmının 10 dk. 10000 rpm devir hızında santrifüj edilerek birbirinden ayrılması sağlanmıştır. Santrifüjden sonra katı kısım ve katalizörden ayrılan reaksiyon ürününden 0.3 g alınarak 4.5 g su ile seyreltilmiştir. Seyreltilen Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) cihazında analiz edilmiştir.

### ***3.2.3.3. Heterojen Katalizörler ile Glikozun Farklı Sıcaklık ve Sürelerde gerçekleştirilen HMF'ye dönüşüm reaksiyonları***

Katalizör belirlemek amacıyla gerçekleştirilen reaksiyonların ardından yapılan HPLC (Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi) analizlerinden sonra glikozdan en yüksek verimle HMF oluşumunu sağlayan katalizörler, diğer çalışmalar için nihai katalizör olarak seçilmiştir. Çalışmamızda katalizör olarak H zeolit, Cr-Y zeolit,  $\text{CrO}_x$ -Y zeolit, Cr-montmorillonit ve Cr-bentonit kullanılmıştır.

Glikozun HMF'ye dönüşüm reaksiyonları 100 °C, 120 °C, 130 °C, 140 °C ve 150 °C sıcaklıklarda ve 5, 10, 20, 30, 40, 60, 90, 120 reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar önceden ayarlanmış sabit sıcaklıktaki yağ banyosu içine yerleştirilerek 500 devir/dakika karıştırma hızına ayarlanmıştır. Belirlenen reaksiyon süresi sonunda cam balon yağ banyosundan çıkarılarak soğumaya bırakıldıktan sonra su ile seyreltilerek reaksiyon ürünü ile katalizör ve reaksiyon sonucu oluşan katı kısmı ayırmak için santrifüj edilmiştir.

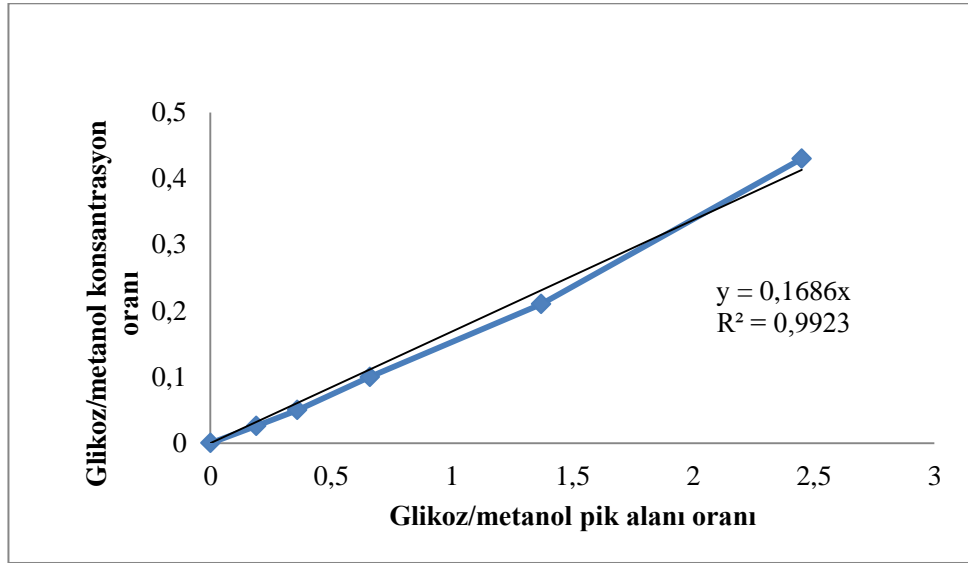
#### ***3.2.3.4. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi Cihazı (High Performance Liquid Chromatography HPLC) ile Ürün Analizi***

Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi (HPLC) cihazı sıvı karışımların analiz edilmesinde kullanılmaktadır. Analizler için İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Proses Reaktör Anabilim Dalı Araştırma Laboratuvarı 1’de bulunan Agilent Technologies 1200 Series marka HPLC cihazı kullanılmıştır. Analiz metodu HPLC kolon sıcaklığı 35°C, kolondan geçen mobil fazın akış hızı 0,6 mL/dk, kolon basıncı 50 bar olacak şekilde ayarlanmıştır. Mobil faz olarak, 0.005 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılmış ve RID dedektörde tanımlamalar yapılmıştır.

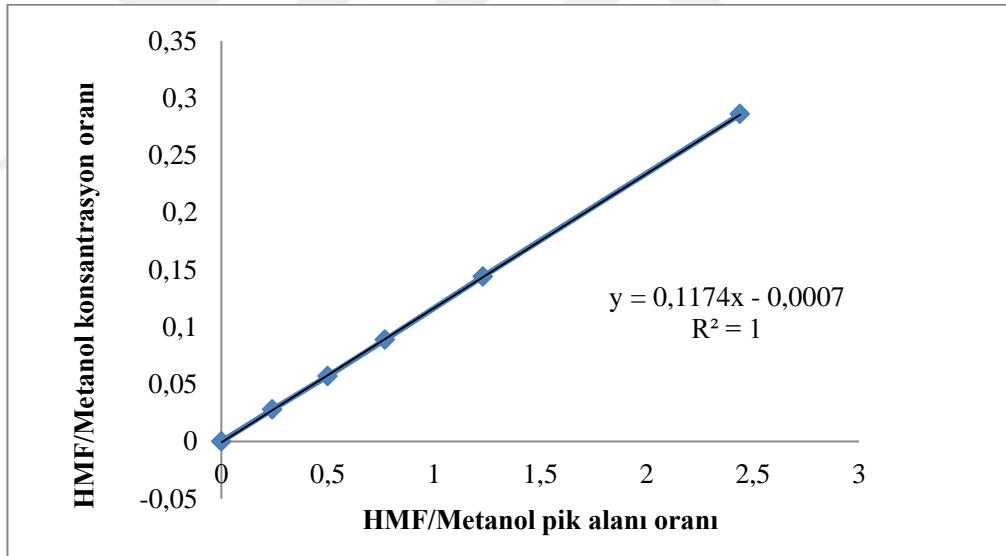
#### **Standart Grafiklerin oluşturulması**

Reaksiyonlar sonunda glikoz, beklenen HMF ürünü ve oluşması muhtemel yan ürünler olan fruktoz ve levulinik asitin konsantrasyonlarının tespit edilebilmesi amacıyla öncelikli olarak standart grafikler oluşturulmuştur.

Pik yerleri, oluşturulan HPLC analiz metodu kullanılarak belirlenen maddelerin farklı konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanmıştır. Konsantrasyonların sağlıklı bir şekilde belirlenebilmesi için çözeltilere referans madde olarak metanol ilave edilmiştir. Konsantrasyonları bilinen madde/metanol çözeltilerinin pik alanları HPLC cihazına enjekte edilerek tespit edilmiş ve Şekil 3.2, Şekil 3.3, Şekil 3.4 ve Şekil 3.5’teki grafikler oluşturulmuştur. Bu grafikler kullanılarak reaksiyonlar sonrasında ortamda kalan ya da oluşan madde miktarları hesaplanmıştır.

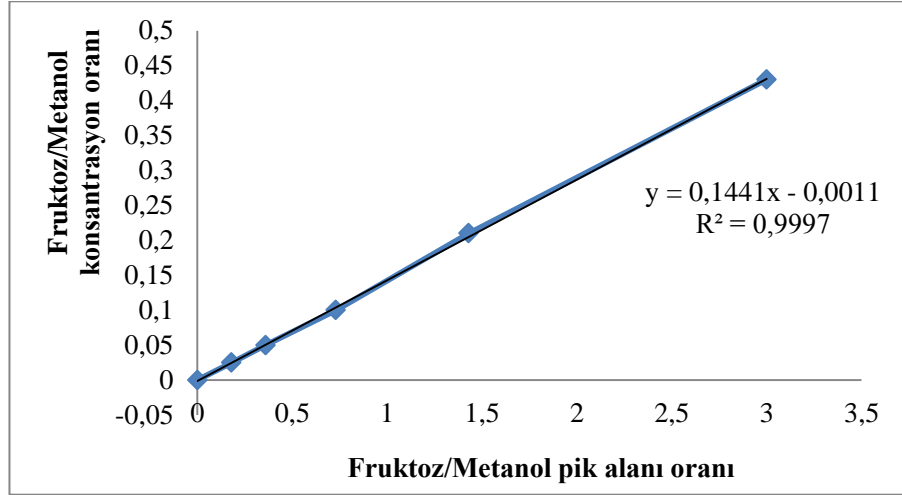


Şekil 3.2: Glikoz standart grafiği.

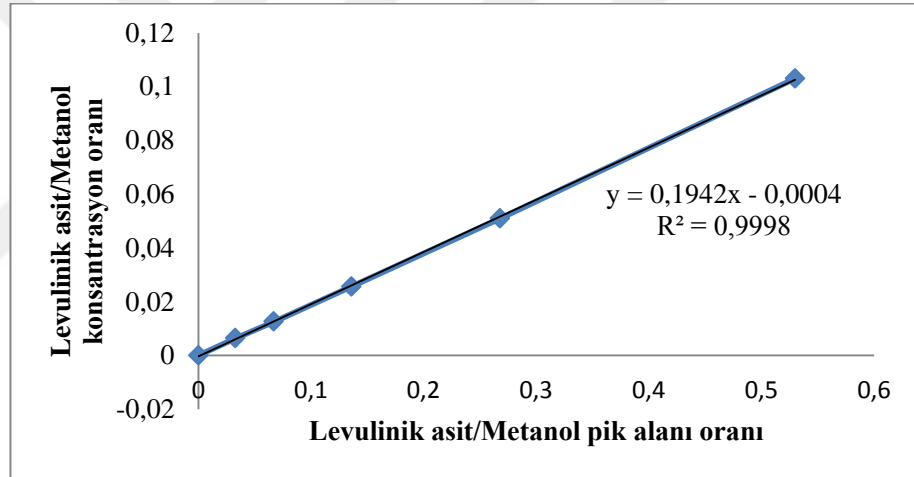


Şekil 3.3: HMF standart grafiği.





Şekil 3.4: Fruktöz standart grafiği.



Şekil 3.5: Levulinik asit standart grafiği.

Reaksiyonlar sonunda HPLC analizleri ve ilgili standart grafikler kullanılarak glikoz ve HMF konsantrasyonları tespit edilmiş ve aşağıdaki eşitliklerden yararlanılarak HMF verimleri ve ortamda kalan glikoz miktarları hesaplanmıştır:

$$\text{Kalan \% glikoz} = \frac{\text{Ortamda kalan glikoz (mol)}}{\text{Başlangıçtaki glikoz (mol)}} \times 100 \quad (3.1)$$

$$\text{HMF Verimi (\%)} = \frac{\text{HMF kons (mol)}}{\text{Başlangıçtaki glikoz (mol)}} \times 100 \quad (\text{Glikozdan HMF verimi}) \quad (3.2)$$

## 4. BULGULAR

### 4.1. HMF OLUŞUMU İÇİN KATALİZÖRLERİN ETKİNLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Çalışmamızda, glikozdan HMF eldesi ile ilgili yapılan çalışmalarda en çok kullanılan homojen katalizörler olan  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{CrCl}_2$ 'un ve sentezlenen heterojen katalizörlerin HMF verimi üzerine etkinlikleri tespit edilmiştir. Tablo 4.1'de homojen katalizörler varlığında BMIMCl iyonik sıvı kullanılarak  $130\text{ }^\circ\text{C}$  ve 40 dakika sonunda elde edilen HMF verimleri ve ortamda kalan % glikoz miktarları görülmektedir. Aynı miktarda katalizör kullanımı ve aynı reaksiyon koşullarında yapılan denemeler sonunda  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ile daha yüksek HMF verimi (% 62,9) tespit edilmiştir. İyonik sıvı ortamında herhangi bir katalizör bulunmaması durumunda HMF oluşumuna rastlanmamıştır.

**Tablo 4.1:** Homojen katalizörlerin  $130\text{ }^\circ\text{C}$  ve 40 dk. 'da HMF verimi üzerine etkisi.

Kullanılan katalizör	HMF (%)	Kalan glikoz (%)
Katalizörsüz	—	98,1
$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	62,9	5,0
$\text{CrCl}_2$	45,3	10,4

Tablo 4.2'de ise heterojen katalizörler kullanılarak elde edilen HMF verimleri ve ortamda dönüşmeden kalan % glikoz miktarları verilmiştir. Heterojen katalizörlerle yapılan çalışmalarda  $120$  ve  $130\text{ }^\circ\text{C}$ 'lerde yapılan reaksiyonlar sonunda en yüksek HMF verimleri  $\text{CrO}_x$ -Y Zeolit ile (% 54.2), Cr-bentonit ile (% 52.4) ve Cr-montmorillonit ile (% 44) elde edilmiştir.

**Tablo 4.2:** Heterojen katalizörlerin HMF verimi üzerine etkisi.

Kullanılan katalizör	Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	HMF (%)	Kalan glikoz (%)
<b>HY zeolit</b>	90	130	17,9	16,1
<b>Cr-Y zeolit</b>	90	130	9,4	15,7
<b>CrO<sub>x</sub>-Y zeolit</b>	90	130	54,2	3,3
<b>(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:10)-CrO<sub>x</sub></b>	90	120	1,0	95,9
<b>Cr-ZrO<sub>2</sub></b>	60	130	6,2	61,5
<b>CrO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub></b>	60	130	9,3	61,3
<b>Bentonit</b>	60	130	0,3	98,5
<b>CrO<sub>x</sub>-bentonit</b>	60	130	16,2	16,5
<b>Cr-bentonit</b>	60	130	52,4	1,6
<b>CrO<sub>x</sub>-montmorillonit</b>	60	130	11,9	15,8
<b>Cr-montmorillonit</b>	60	130	44,0	10,1

Daha sonraki çalışmalarda homojen katalizörlerden en yüksek dönüşümü veren  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ve heterojen katalizörlerden  $\text{CrO}_x$ -Y Zeolit, Cr-bentonit ve Cr-montmorillonit kullanılarak farklı sıcaklık ve sürelerde glikozun HMF'ye dönüşüm reaksiyonları incelenmiştir.

## 4.2. $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ KATALİZÖRÜ İLE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Sabit miktarda  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  katalizörünün, glikozun HMF'ye dönüşümü üzerindeki etkisi farklı sıcaklık ve sürelerde incelenmiştir. Ayrıca, her bir sıcaklık için en yüksek HMF veriminin elde edildiği sürede, katalizör miktarları değiştirilerek katalizör miktarının reaksiyonlar üzerine etkisi incelenmiştir.

### 4.2.1. $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Katalizörünün Farklı Sıcaklık ve Sürelerde HMF Verimi Üzerine Etkisi

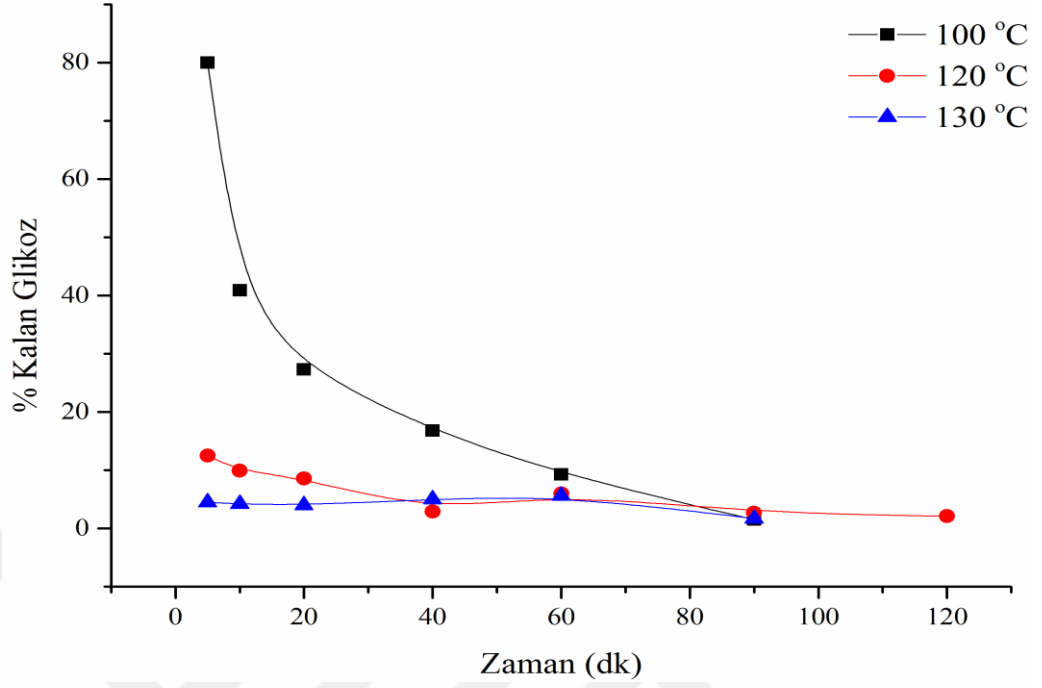
Glikozun  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  katalizörü varlığında farklı sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilen reaksiyonları sonucu oluşan HMF verimleri ve kalan % glikoz miktarları tespit edilmiştir. 100 °C, 120 °C ve 130 °C sıcaklıklarda ve 5, 10, 20, 40, 60, 90 ve 120 dakika sürelerde belirlenen HMF verim ve kalan glikoz yüzde miktarları Tablo 4.3'te yer

almaktadır. Ayrıca Şekil 4.1’de glikozun miktarının her bir sıcaklıkta zamanla değişimi, Şekil 4.2’de ise HMF verimlerinin değişimi görülmektedir.

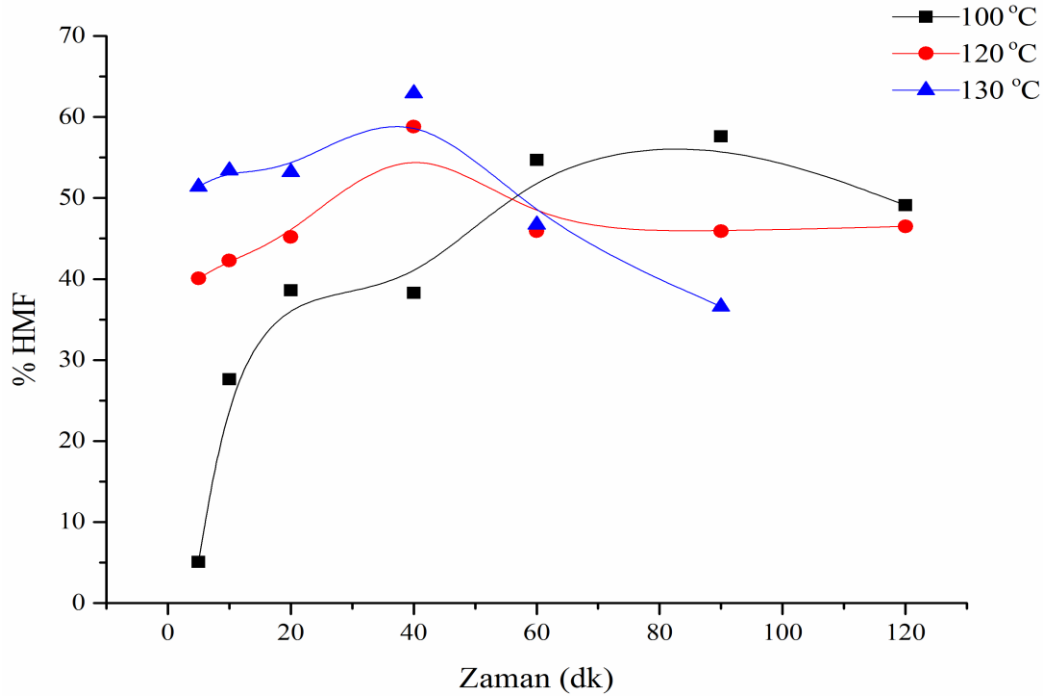
Sıcaklığın yükselmesi ile kalan glikoz miktarı zamanla sürekli düşmüştür. HMF verimi incelendiğinde ise 100 °C’de 90 dakikaya kadar verimin genellikle arttığı, daha sonra ise düştüğü gözlenmiştir. 120 °C sıcaklıkta HMF verimi incelendiğinde ise 40 dakikaya kadar verimin arttığı ve sonra azaldığı gözlenmiştir. 130 °C sıcaklıkta ise % glikoz miktarlarının tüm sürelerde %10’un altında olduğu görülmüştür. HMF verimi incelendiğinde ise 40 dakikaya kadar verimin arttığı ve sonra azaldığı gözlenmiştir. Sıcaklık ve sürenin artmasıyla birlikte glikoz miktarı azalmakta ve sıcaklığın artmasıyla glikozun yok olma hızı artmaktadır. HMF veriminin en yüksek değerine düşük sıcaklıkta daha uzun sürelerde ulaşılırken, daha yüksek sıcaklıklarda çok daha kısa sürelerde en yüksek HMF verimi elde edilmiştir. Her üç sıcaklık için de belirli bir maksimum değere ulaşıldıktan sonra HMF verimi düşmektedir. Bu durum, reaksiyon süresinin ilerlemesiyle birlikte oluşan HMF’nin bozunmaya uğradığını göstermektedir. Şekil 4.2’ye göre  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  katalizörü ile en yüksek HMF verimi 130 °C sıcaklıkta ve 40 dakikada elde edilmekte olup HMF verimi % 62,9’dur.

**Tablo 4.3:**  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  katalizörünün farklı sıcaklık ve sürelerde HMF verimi üzerindeki etkisi ve kalan glikoz miktarı.

Zaman (dk)	%HMF			% Kalan Glikoz		
	100 °C	120 °C	130 °C	100 °C	120 °C	130 °C
5	5,1	40,1	51,4	80	12,5	4,5
10	27,6	42,3	53,4	40,9	9,9	4,2
20	38,6	45,2	53,2	27,3	8,6	4,0
40	38,3	58,8	62,9	16,8	2,9	5,0
60	54,7	45,9	46,7	9,3	6,0	5,6
90	57,6	45,9	36,6	1,5	2,7	1,7
120	49,1	46,5			2,1	



Şekil 4.1:  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  katalizörü ile farklı sıcaklık sürelerdeki kalan glikoz yüzdeleri.



Şekil 4.2:  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  katalizörü ile farklı sıcaklık ve sürelerdeki HMF verimi.

#### 4.2.2. $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Katalizörünün Farklı Miktarlarının HMF Verimi Üzerine Etkisi

Farklı sıcaklık ve sürelerde glikozun molce % 10'u kadar  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  katalizörü kullanılmış olup ayrıca farklı miktarlarda  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  katalizörünün kullanılmasıyla elde edilen HMF verimleri ve kalan % glikoz miktarları hesaplanmıştır. Katalizör miktarları glikozun molce %8, %10 ve %12'ü olacak şekilde 100 °C (60 dakika), 120 °C (40 dakika) ve 130 °C (40 dakika) sıcaklıklarda ve sürelerde ölçülen HMF verim ve kalan glikoz miktarları Tablo 4.4'te yer almaktadır. %8 mol oranında  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  katalizörüne göre kalan % glikoz miktarlarının bütün koşullarda %30'un altında olduğu görülmüştür. %10 ve %12 mol oranındaki  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  katalizörleri için ise kalan glikozun bütün koşullarda %10'un altında olduğu görülmüştür.

Tablo 4.4'e göre % 8 ve % 10'luk katalizör kullanılması durumunda reaksiyon sıcaklığının artmasıyla HMF verimi artmış fakat % 12'lik katalizör kullanılması durumunda ise 100 ve 120 °C'de HMF verimi artarken 130 °C'de HMF verimi düşmüştür. En yüksek HMF verimi %10  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  katalizörü ile 130 °C ve 40 dakikada elde edilmekte olup HMF verimi % 62,9'dur.

**Tablo 4.4:**  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ' nun farklı mol oranları ile HMF veriminin en yüksek olduğu koşullar.

Koşullar	% HMF		
	%8 (mol)	%10 (mol)	%12 (mol)
100°C (60dk)	37,9	54,7	43,9
120°C (40dk)	53,9	58,8	55,0
130°C (40dk)	54,6	62,9	49,1
	<b>% Kalan Glikoz</b>		
100°C (60dk)	26,5	9,3	9,8
120°C (40dk)	17,6	2,3	2,7
130°C (40dk)	2,6	5,0	3,4

### 4.3. ZEOLİT KATALİZÖRLERİ İLE YAPILAN ÇALIŞMALAR

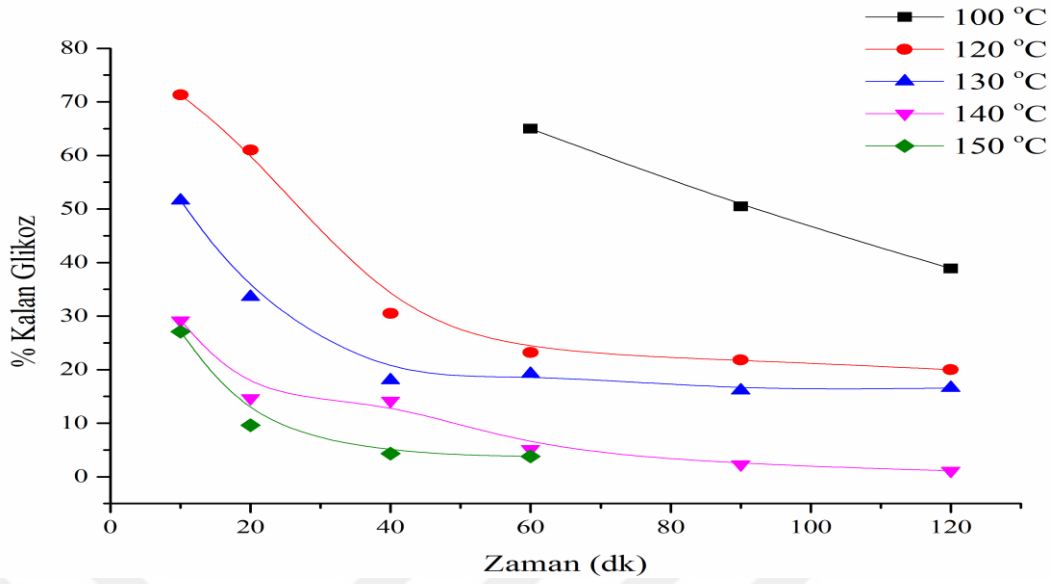
HY zeolit, Cr-Y zeolit ve Cr-Y zeolitin kalsine edilmesi ile elde edilen  $\text{CrO}_x$ -Y zeolit katalizörlerinin, glikozun HMF'ye dönüşümü üzerindeki etkisi farklı sıcaklık ve sürelerde incelenmiştir.

#### 4.3.1. HY Zeolit Katalizörünün Farklı Sıcaklık ve Sürelerde HMF Verimi Üzerine Etkisi

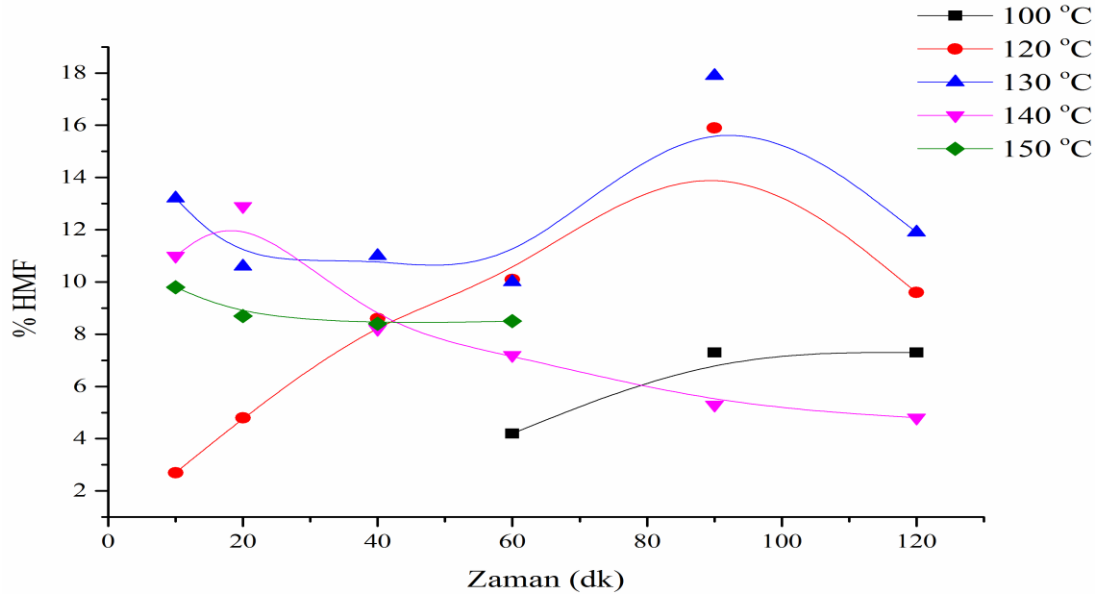
HY zeolit kullanılarak farklı sıcaklık ve sürelerde glikozun HMF'ye dönüşüm reaksiyonları gerçekleştirilmiş, HMF verimleri ve kalan % glikoz miktarları hesaplanmıştır. 100 °C, 120 °C, 130 °C, 140 °C ve 150 °C sıcaklıklarda ve 10, 20, 40, 60, 90 ve 120 dakika sürelerde hesaplanan HMF verimleri ve kalan % glikoz miktarları Tablo 4.5'te yer almaktadır. Ayrıca Şekil 4.3'te reaksiyon ortamında dönüşmeden kalan % glikoz miktarlarının sıcaklık ve zamanla değişimi, Şekil 4.4'te ise HMF verimlerinin sıcaklık ve zamanla değişimi görülmektedir.

**Tablo 4.5:** HY zeolitinin farklı sıcaklık ve sürelerde HMF verimi üzerindeki etkisi.

Zaman (dk)	% HMF				
	100 °C	120 °C	130 °C	140 °C	150 °C
10		2,7	13,2	11,0	9,8
20		4,8	10,6	12,9	8,7
40		8,6	11,0	8,2	8,4
60	4,2	10,1	10,0	7,2	8,5
90	7,3	15,9	17,9	5,3	
120	7,3	9,6	11,9	4,8	
		% Kalan Glikoz			
10		71,3	51,6	29,2	27,1
20		61,0	33,6	14,7	9,6
40		30,5	18,0	14,2	4,3
60	65,0	23,2	19,2	5,2	3,8
90	50,5	21,8	16,1	2,3	
120	38,9	20,0	16,6	1,1	



Şekil 4.3: HY zeoliti ile yapılan reaksiyonlarda ortamda kalan % glikoz miktarlarının sıcaklık ve zamanla değişimi.



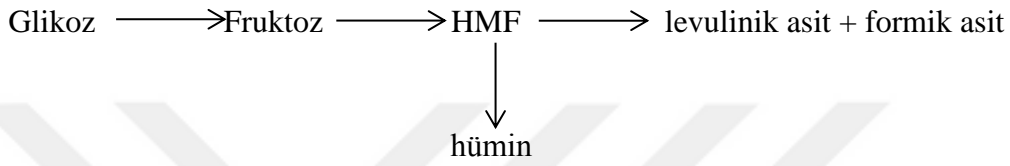
Şekil 4.4: HY zeoliti ile yapılan reaksiyonlarda oluşan HMF verimlerinin sıcaklık ve zamanla değişimi.

100 °C'de 60. dk'da % 4 HMF oluşmuştur. Her ne kadar sıcaklığın artması ile HMF oluşumu artsa da genel olarak bu katalizör kullanımı ile % 17.9 'luk HMF verimi aşılamamıştır. 140 ve 150 °C llerde gerçekleştirilen reaksiyonlar ile de 130 °C'de elde edilen verimlere ulaşılamamıştır. 120-150 °C aralığında HMF verimi belli bir maksimum değere ulaştıktan sonra azalma göstermiştir. Reaksiyon süresinin ilerlemesiyle her bir reaksiyon sıcaklığı için ortamda kalan glikoz miktarının ise



azaldığı ve sıcaklığın artışıyla birlikte glikoz miktarının da hızlı bir şekilde azaldığı görülmektedir. Glikozun yok olma hızına göre oluşan HMF miktarlarında önemli bir artış meydana gelmemiş ve hatta ilerleyen sürelerde ve artan sıcaklıklarda HMF verimlerinde belirli bir değerden sonra azalma meydana gelmiştir. Bu durum reaksiyonda dönüşen glikoz miktarının çoğunun yan ürün oluşumu yönünde ilerlediğini göstermektedir.

Glikozun HMF'ye dönüşüm süresince izlediği adımlar:



şeklinindedir. Yapılan analizler sonucunda levulinik asit ve formik aside rastlanmamış fakat koyu kahve-siyahımsı hümin oluşumu gözlenmiştir.

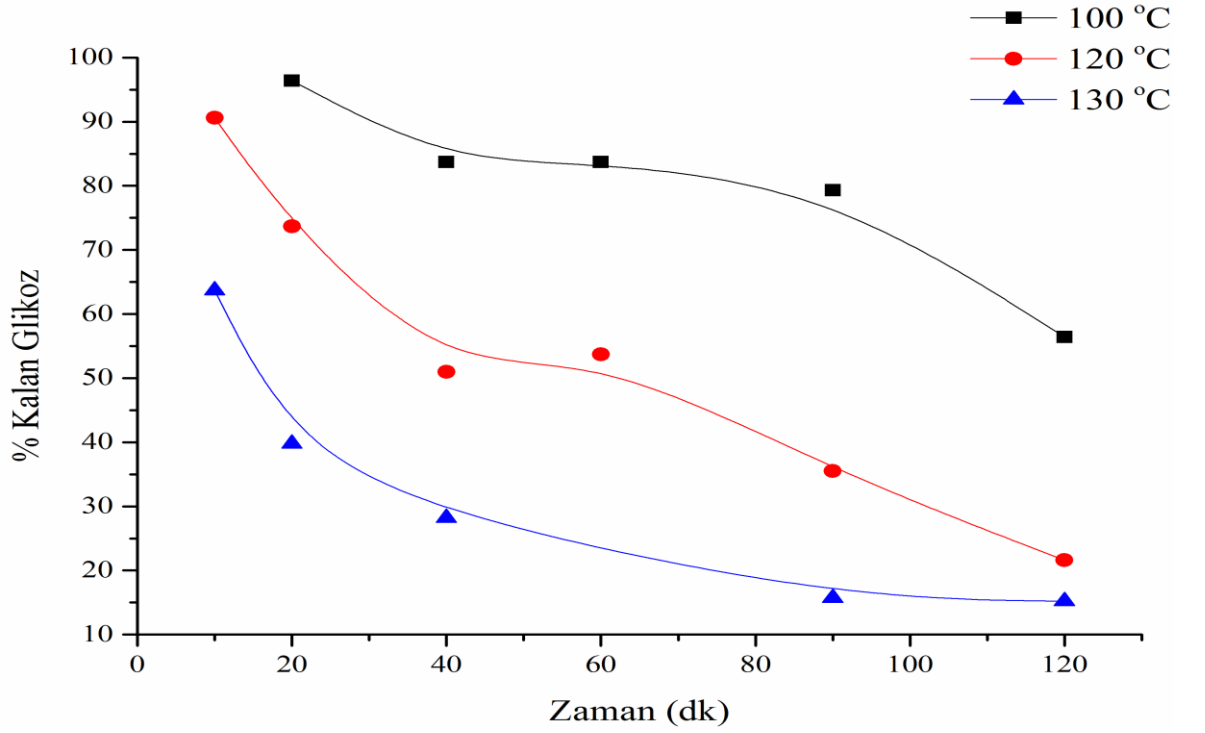
HY zeoliti ile glikozdan elde edilen en yüksek HMF verimi 130 °C sıcaklıkta ve 90 dakikada elde edilmekte olup HMF verimi % 17,9'dur.

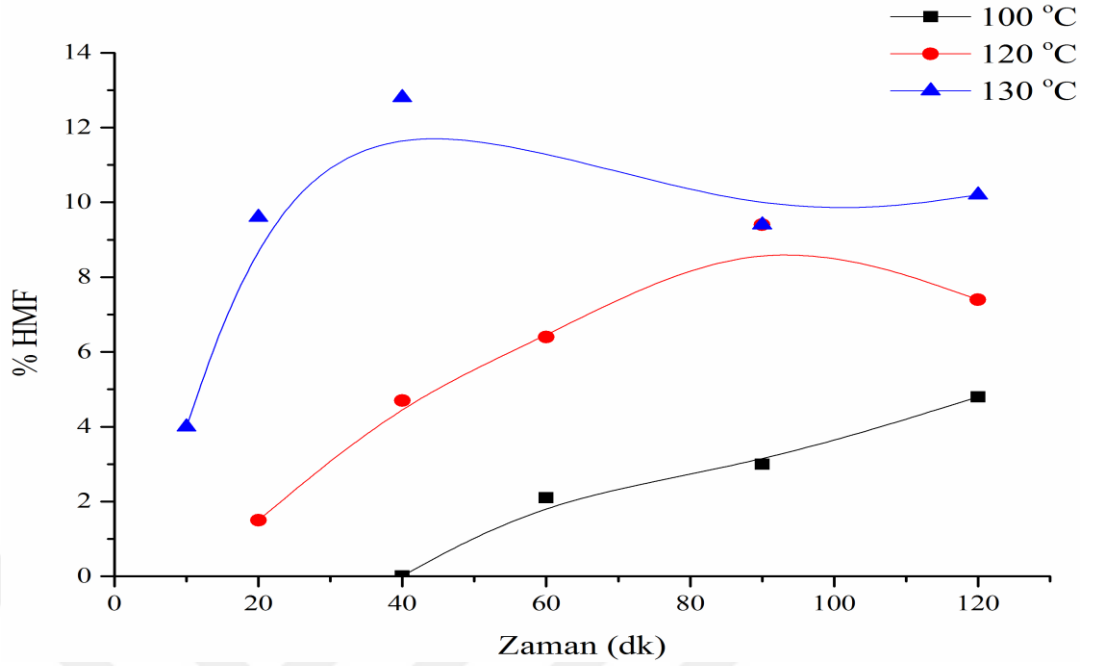
#### 4.3.2. Cr-Y Zeolitin Farklı Sıcaklık ve Sürelerde HMF Verimi Üzerine Etkisi

Krom emdirilerek hazırlanan ve kalsine edilmeden kullanılan Cr-Y zeolit katalizörü ile farklı sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilen glikozun HMF'ye dönüşüm reaksiyonlarında meydana gelen HMF verimleri ve kalan % glikoz miktarları hesaplanmıştır. 100 °C, 120 °C ve 130 °C sıcaklıklarda ve 10, 20, 40, 60, 90 ve 120 dakika süreler için belirlenen HMF verimleri ve kalan % glikoz miktarları Tablo 4.6'da yer almaktadır. Ayrıca Şekil 4.5'te reaksiyon ortamında dönüşmeden kalan % glikoz miktarlarının sıcaklık ve zamanla değişimi, Şekil 4.6'da ise HMF verimlerinin sıcaklık ve zamanla değişimi görülmektedir.

**Tablo 4.6:** Cr-Y zeolitinin farklı sıcaklık ve sürelerde HMF ve glikoz üzerindeki etkisi.

Zaman (dk)	% HMF			% Kalan Glikoz		
	100 °C	120 °C	130 °C	100 °C	120 °C	130 °C
10			4,0		90,6	63,7
20		1,5	9,6	96,4	73,7	39,8
40	0,01	4,7	12,8	83,7	51,0	28,2
60	2,1	6,4		83,7	53,7	
90	3,0	9,4	9,4	79,3	35,5	15,7
120	4,8	7,4	10,2	56,4	21,6	15,2

**Şekil 4.5:** Cr-Y zeoliti ile yapılan reaksiyonlarda ortamda kalan % glikoz miktarlarının sıcaklık ve zamanla değişimi.



**Şekil 4.6:** Cr-Y zeoliti ile yapılan reaksiyonlarda oluşan HMF verimlerinin sıcaklık ve zamanla değişimi.

Krom emdirilerek kalsine edilmeden kullanılan Cr-Y zeoliti kullanılarak 100 °C sıcaklıkta yapılan reaksiyonlar ile süre arttıkça kalan glikoz miktarının azaldığı, HMF veriminin de yükseldiği gözlenmiştir. 120 °C sıcaklıkta süre arttıkça kalan glikoz miktarının azaldığı görülmektedir. HMF verimi incelendiğinde ise 90 dakikaya kadar HMF veriminin yükseldiği, 90 dakikadan sonra azaldığı gözlenmiştir. 130 °C sıcaklıkta süre arttıkça kalan % glikoz miktarının daha da azaldığı görülmektedir. HMF verimi ise 40 dakikaya kadar yükselmiş, ilerleyen sürelerde ise azalmıştır.

Cr-Y zeoliti ile en yüksek HMF verimi 130 °C sıcaklıkta ve 40 dakikada elde edilmekte olup HMF verimi %12,8'dir.

#### 4.3.3. CrO<sub>x</sub>-Y Zeolit İle Yapılan Çalışmalar

Cr-Y zeolit kalsine edilmesiyle elde edilen CrO<sub>x</sub>-Y zeolit katalizörü kullanılarak yapılan reaksiyonlarda katalizörün, glikozdan elde edilen HMF verimi üzerindeki etkisi 4 farklı şekilde belirlenmiştir. Bunlar:

- Farklı sıcaklık ve sürelerde
- Farklı katalizör miktarı ile

- İyonik sıvı içinde tekrar kullanılabilirlik
- Dimetilsülfoksit (DMSO) çözücü etkisi

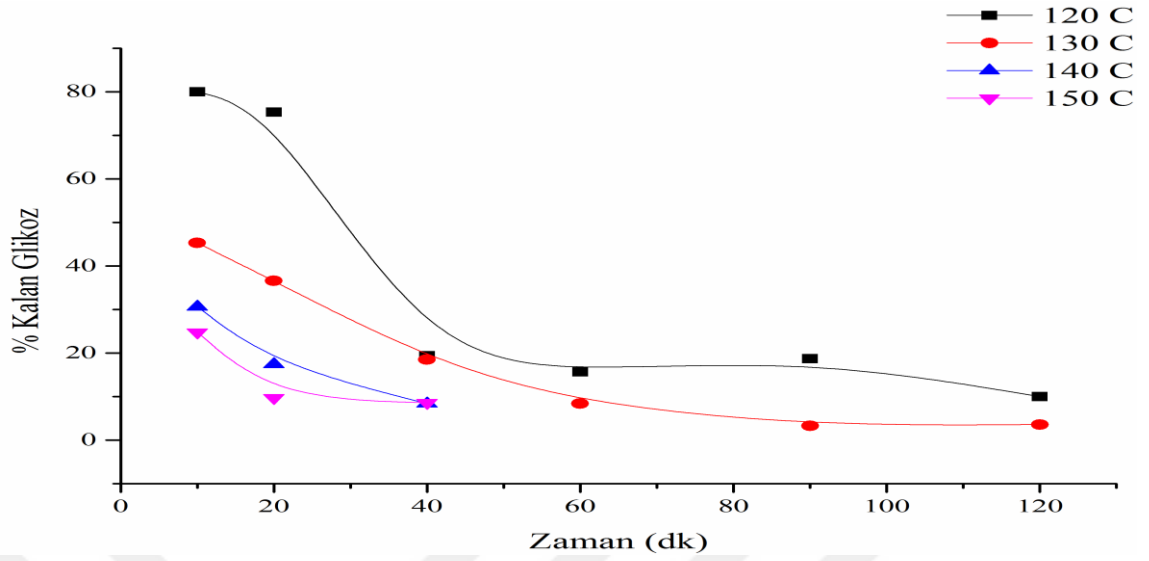
olup her bir durum ayrı başlıklar altında incelenmiştir. En yüksek HMF verimi elde edilen durumlar tespit edilmiş olup ilgili tablo ve grafiklerde gösterilmiştir.

#### 4.3.3.1. $CrO_x$ -Y Zeolitin Farklı Sıcaklık ve Sürelerde HMF Verimi Üzerine Etkisi

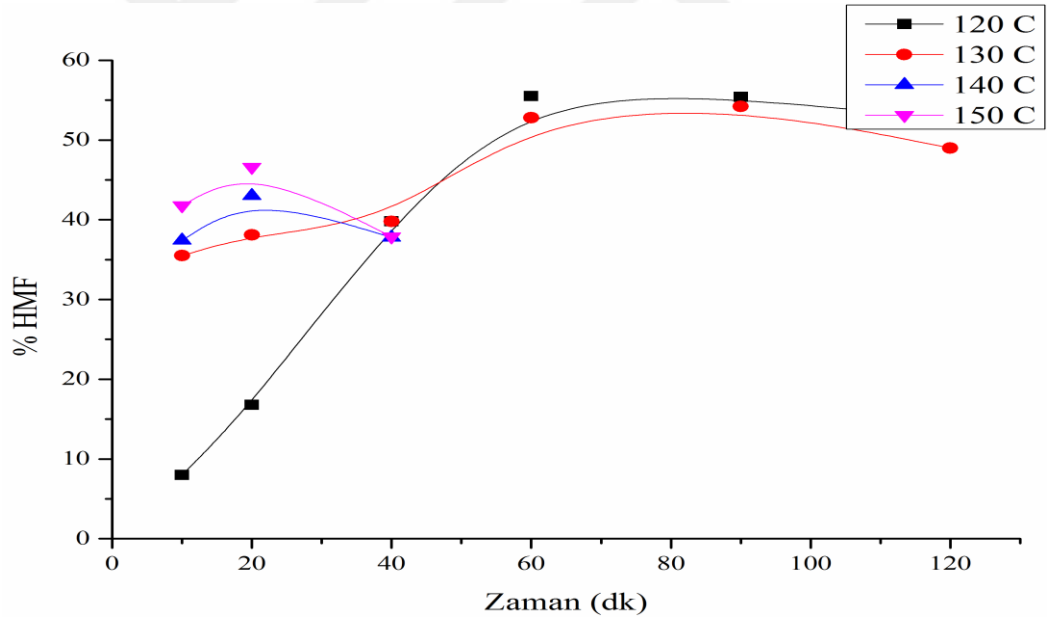
$CrO_x$ -Y zeolit katalizörü kullanılarak farklı sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilen glikozdan HMF oluşum reaksiyonlarında HMF verimi ve kalan % glikoz miktarları tespit edilmiştir. 120 °C, 130 °C, 140 °C ve 150 °C sıcaklıklarda ve 10, 20, 40 ve 60 dakika sürelerde tespit edilen HMF verimi ve kalan % glikoz miktarları Tablo 4.7’de yer almaktadır. Ayrıca Şekil 4.7’de reaksiyon ortamında dönüşmeden kalan % glikoz miktarlarının sıcaklık ve zamanla değişimi, Şekil 4.8’de ise HMF verimlerinin sıcaklık ve zamanla değişimi görülmektedir.

**Tablo 4.7:**  $CrO_x$ -Y zeolitinin farklı sıcaklık ve sürelerde HMF ve glikoz üzerindeki etkisi.

Zaman (dk)	% Kalan Glikoz				% HMF			
	120 °C	130 °C	140 °C	150 °C	120 °C	130 °C	140 °C	150 °C
10	80,0	45,3	30,6	24,8	8,0	35,5	37,4	41,8
20	75,3	36,6	17,4	9,7	16,8	38,1	43,0	46,6
40	19,4	18,5	8,4	8,6	39,8	39,8	37,8	37,9
60	15,7	8,4			55,5	52,8		
90	18,7	3,3			55,4	54,2		
120	10,0	3,6			52,5	49,0		



Şekil 4.7: CrO<sub>x</sub>-Y zeoliti ile yapılan reaksiyonlarda ortamda kalan % glikoz miktarlarının sıcaklık ve zamanla değişimi.



Şekil 4.8: CrO<sub>x</sub>-Y zeoliti ile yapılan reaksiyonlarda oluşan HMF verimlerinin sıcaklık ve zamanla değişimi.

CrO<sub>x</sub>-Y zeolit ile reaksiyon sıcaklık ve süresi arttıkça ortamda kalan glikoz miktarının azaldığı, HMF veriminin ise arttığı gözlenmiştir. 120 ve 130 °C'de 90 dakikaya kadar HMF verimi artmış sonra azalma meydana gelmiştir. 140 °C ve 150 °C sıcaklıkta HMF veriminin 20 dakikaya kadar yükseldiği ve 20 dakikadan sonra azaldığı gözlenmiştir.

CrO<sub>x</sub>-Y zeolit ile en yüksek HMF verimi 120 °C sıcaklıkta ve 60 dakikada elde edilmekte olup HMF verimi %55,4' tür.

#### 4.3.3.2. CrO<sub>x</sub>-Y Zeolit'in Farklı Miktarlarının HMF Verimi Üzerine Etkisi

Glikozun HMF'ye dönüşüm reaksiyonu üzerine CrO<sub>x</sub>-Y zeolit miktarının etkisini incelemek amacıyla katalizör miktarları 60 mg, 80 mg ve 100 mg olacak şekilde 130 °C'de 60 dakika için reaksiyonlar gerçekleştirilmiş ve HMF verimleri ile ortamda kalan % glikoz miktarları tespit edilmiştir. HMF verimleri ve kalan % glikoz miktarları Tablo 4.8'de yer almaktadır.

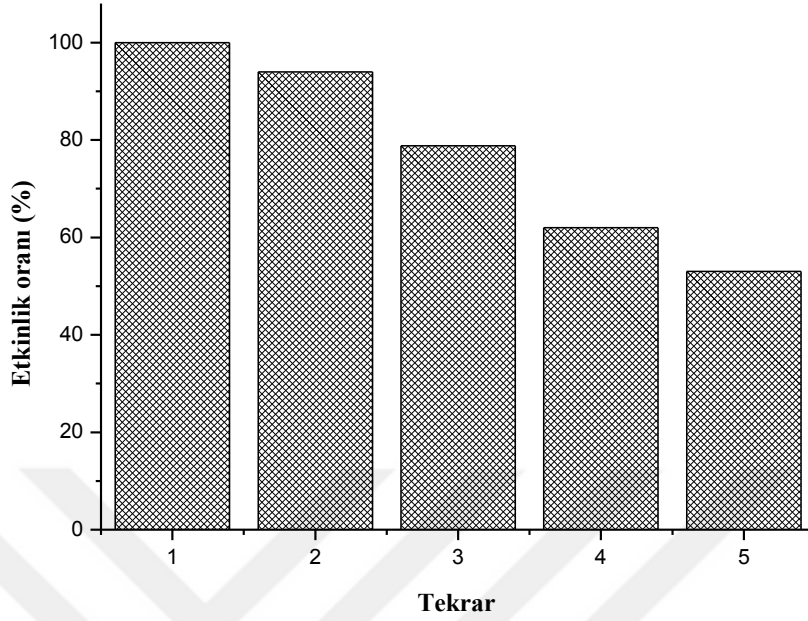
**Tablo 4.8:** 130 °C ve 60 dakikada CrO<sub>x</sub>-Y zeolit katalizör miktarına bağlı HMF verimi ve kalan glikoz yüzdeleri.

Katalizör miktarı (mg)	% HMF	% Kalan glikoz
60	43,9	14,9
80	50,0	10,1
100	52,8	8,4

Katalizör miktarı arttıkça kalan glikoz yüzdesinin azaldığı, HMF veriminin arttığı görülmektedir. Grafiğe göre 130 °C ve 60 dakikada en yüksek HMF verimi 100 mg katalizör kullanımında elde edilmekte olup HMF verimi % 52,8'dir.

#### 4.3.3.3. CrO<sub>x</sub>-Y Zeolit'in Tekrar Kullanılabilirliği

CrO<sub>x</sub>-Y zeolit, 130 °C 60 dakika sonunda iyonik sıvı reaksiyon ortamından izole edilip yıkanarak kalsine edilmiş ve aynı reaksiyon koşullarında tekrar kullanılmıştır. Bu işlemler 5 defa tekrarlanmış ve Şekil 4.9'da görüldüğü gibi 5. kullanımda katalizör etkinliğinin % 53'e düştüğü tespit edilmiştir. CrO<sub>x</sub>-Y zeolit katalizörünün Si, Al ve Cr içeriği % 30 Si, % 5.4 Al ve % 2.3 Cr (w/w) 'dir. 130 °C 60 dakika sonunda reaksiyon ortamından alınan örneklerin ICP-MS analizi ile reaksiyonlar için kullanılan katalizör yapısındaki krom içeriğinin % 5.2'sinin iyonik sıvı çözelti ortamına geçtiği tespit edilmiştir. Katalizör yapısındaki kromun azalması nedeniyle katalizör etkinliğinin de azaldığı tahmin edilmektedir.



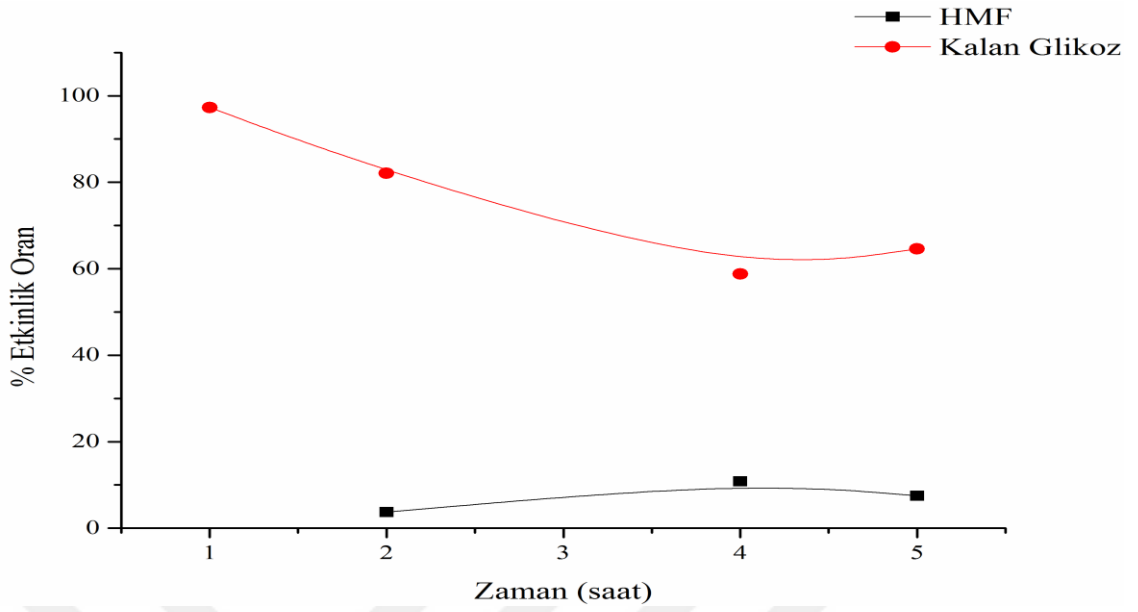
**Şekil 4.9:** CrO<sub>x</sub>-Y zeolitin iyonik sıvı ortamında tekrar kullanılabilirlik sonuçları.

#### 4.3.3.4. CrO<sub>x</sub>-Y Zeolitin DMSO Çözücü ortamında HMF Verimi Üzerine Etkisi

Çözücünün glikozdan HMF oluşumu üzerine etkisini incelemek amacıyla iyonik sıvıdan farklı olarak Dimetilsülfoksit (DMSO) çözücüsü kullanılarak CrO<sub>x</sub>-Y varlığında 130 °C sıcaklıkta ve farklı sürelerde HMF verimleri tespit edilmiştir. Tablo 4.9'da HMF verimleri ve kalan % glikoz miktarları yer almaktadır.

**Tablo 4.9:** DMSO çözücü ortamında CrO<sub>x</sub>-Y zeolit ile 130 °C sıcaklıkta farklı sürelerde gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen HMF verimleri ve kalan % glikoz miktarları.

Zaman (saat)	% HMF Verimi	% Kalan Glikoz
1	---	97,3
2	3,7	82,1
4	10,8	58,8
5	7,5	64,6



**Şekil 4.10:** DMSO çözücü ortamında  $\text{CrO}_x\text{-Y}$  zeoliti ile  $130\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta farklı sürelerdeki HMF verimi ve kalan % glikoz miktarları.

Şekil 4.10'a göre DMSO çözücü ortamında  $\text{CrO}_x\text{-Y}$  zeolitinin  $130\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta en yüksek HMF verimi 4 saat süre sonunda elde edilmiş olup HMF verimi % 10,8'dir.

#### 4.4. MONTMORİLONİT İLE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Cr-Montmorilonitin HMF verimi üzerindeki etkisi iki farklı şekilde tespit edilmiştir. Bunlar:

- Farklı sıcaklık ve sürelerde
- Farklı miktarlarda katalizör ile

olup her bir durum ayrı başlıklar altında incelenmiştir. Tespit edilen HMF verimleri ve reaksiyon ortamında kalan % glikoz miktarlarının değişimi, ilgili tablo ve grafiklerde gösterilmektedir.

##### 4.4.1. Cr-Montmorilonitin Farklı Sıcaklı ve Sürelerde HMF Verimi Üzerine Etkisi

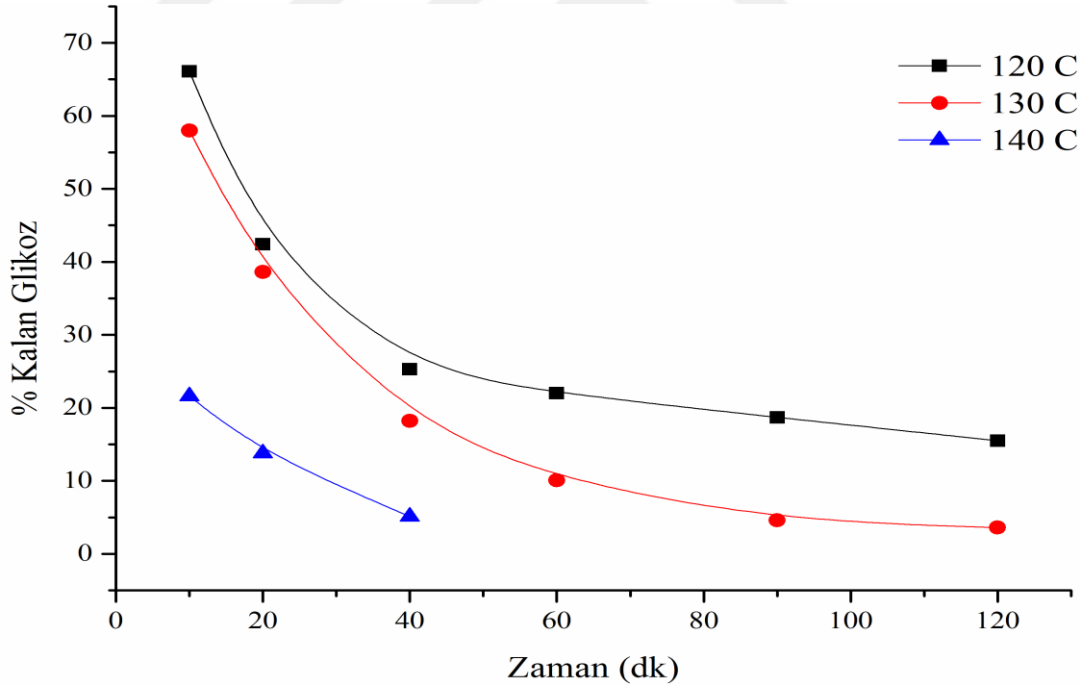
Cr- montmorilonit kullanılarak glikozun  $120\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $130\text{ }^\circ\text{C}$  ve  $140\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıklarda ve 10, 20, 40, 60, 90 ve 120 dakika sürelerde gerçekleştirilen HMF'ye dönüşüm reaksiyonları sonucunda HMF verimleri ve kalan % glikoz miktarları tespit edilmiş ve Tablo 4.10'da



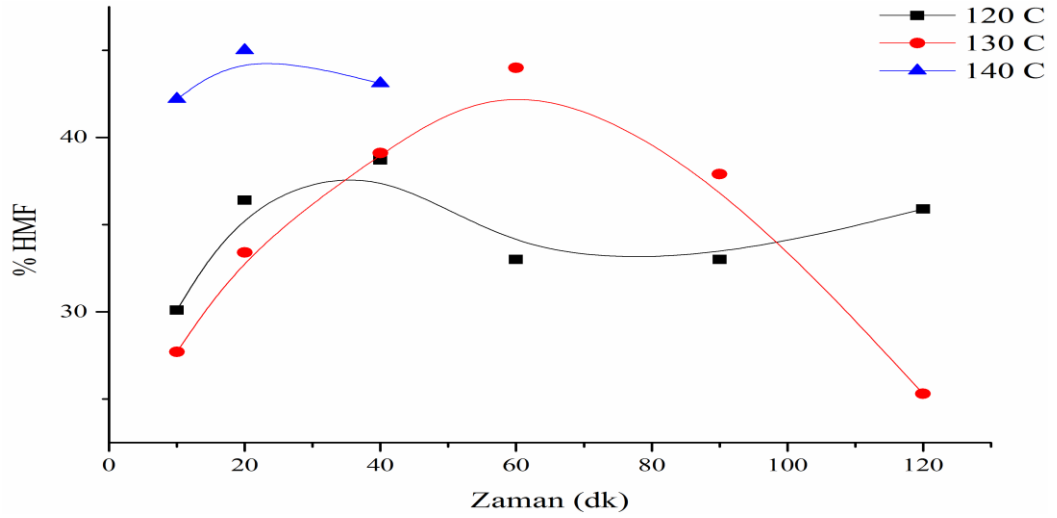
listelenmiştir. Ayrıca reaksiyon ortamında kalan % glikoz miktarlarının ve HMF verimlerinin sıcaklık ve zamanla değişimleri Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de görülmektedir.

**Tablo 4.10:** Cr-Montmorilonitin farklı sıcaklık ve sürelerdeki HMF verim yüzdeleri.

Zaman (dk)	%HMF			% Kalan Glikoz		
	120 °C	130 °C	140 °C	120 °C	130 °C	140 °C
10	30,1	27,7	42,2	66,1	58,0	21,6
20	36,4	33,4	45,0	42,4	38,6	13,8
40	38,7	39,1	43,1	25,3	18,2	5,1
60	33,0	44,0		22,0	10,1	
90	33,0	37,9		18,7	4,6	
120	35,9	25,3		15,5	3,6	



**Şekil 4.11:** Cr- Montmorilonit ile yapılan reaksiyonlarda kalan % glikoz miktarlarının sıcaklık ve zamanla değişimi.



**Şekil 4.12:** Cr-Montmorilonit ile yapılan reaksiyonlarda oluşan HMF verimlerinin sıcaklık ve zamanla değişimi.

Cr-montmorilonit ile 120 °C sıcaklıkta HMF verimi zamanla artmış 60. dakikada azalmıştır. 130 °C sıcaklıkta süre arttıkça kalan % glikoz miktarının azaldığı, HMF veriminin ise 60. dakikaya kadar arttığı, 60 dakikadan sonra azaldığı görülmüştür. 140 °C’de süre arttıkça erken sürelerden itibaren kalan % glikoz miktarının hızla azaldığı görülmektedir. HMF veriminin ise 20 dakikaya kadar yükseldiği, 20 dakikadan sonra azaldığı gözlenmiştir.

Cr-montmorilonit ile en yüksek HMF verimi 140 °C sıcaklıkta ve 20 dakikada alınmakta olup HMF verimi %45,0’tir.

#### 4.4.2. Cr- Montmorilonitin Farklı Miktarlarının HMF Verimi Üzerine Etkisi

Katalizör miktarları 60 mg, 80 mg ve 100 mg olacak şekilde 130 °C ve 60 dakikada gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen HMF verimleri ve kalan % glikoz miktarları tespit edilmiş ve Tablo 4.11’de listelenmiştir.

**Tablo 4.11:** Cr-montmorilonit miktarının 130 °C ve 60 dakikada HMF verimi ve kalan % glikoz miktarları üzerine etkisi.

Katalizör Miktarı (mg)	% HMF	% Kalan glikoz
60	29,7	19,0
80	36,1	21,7
100	44,0	10,1

Reaksiyon ortamında kalan en düşük glikoz miktarının 100 mg katalizör kullanıldığı durumda en yüksek HMF veriminin de % 44,0 değeri ile yine 100 mg katalizör kullanımında meydana geldiği görülmektedir.

#### **4.5. BENTONİT KATALİZÖRÜ İLE YAPILAN ÇALIŞMALAR**

Cr-bentonitin HMF verimleri üzerindeki etkisi altı farklı durum için tespit edilmiştir.

Bunlar:

- Farklı sıcaklık ve sürelerde
- Farklı miktarlarda katalizör ile
- Farklı çözücülerde (dimetilformamid (DMF), dimetilasetamid (DMAc) gibi.)
- İyonik sıvı içerisinde tekrar kullanımı ile
- Dimetil sülfoksit (DMSO)'de farklı sıcaklık ve sürelerde
- Dimetil sülfoksit (DMSO)'de tekrar kullanımı ile

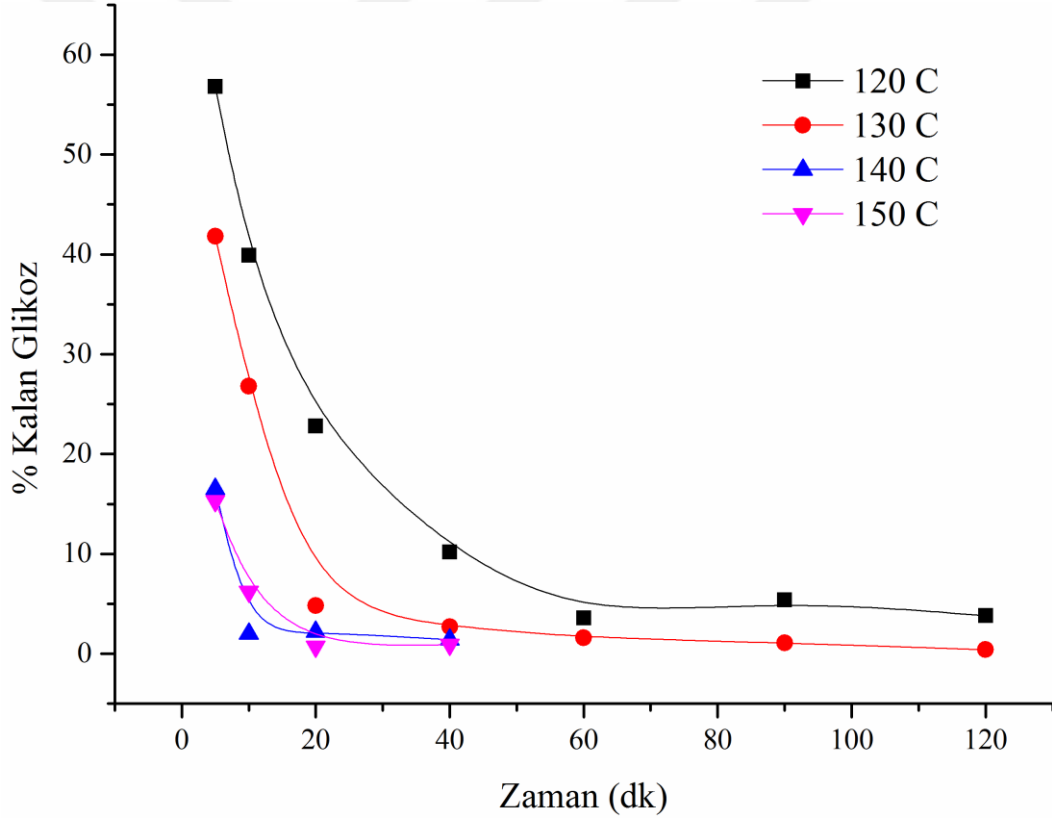
olup her bir durum ayrı başlıklar altında incelenmiştir. Tespit edilen HMF verimleri ve reaksiyon ortamında kalan % glikoz miktarlarının değişimi, ilgili tablo ve grafiklerde gösterilmiştir.

##### **4.5.1. Cr-Bentonit Katalizörünün Farklı Sıcaklık ve Sürelerde HMF Verimi Üzerine Etkisi**

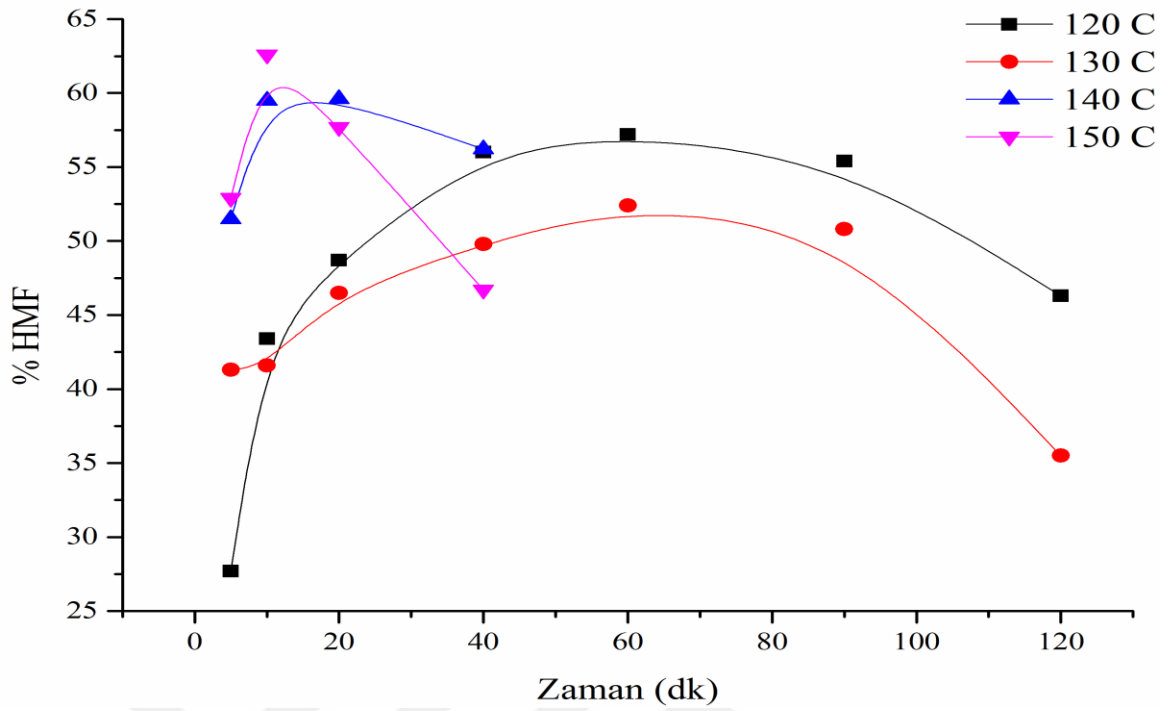
Cr-bentonit kullanılarak 120 °C, 130 °C, 140 °C ve 150 °C sıcaklıklarda ve 5, 10, 20, 40, 60, 90 ve 120 dakika sürelerde gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucu oluşan HMF verimleri ve reaksiyon ortamında kalan % glikoz miktarları Tablo 4.12'de yer almaktadır. Ayrıca reaksiyon ortamında kalan % glikoz miktarlarının ve HMF verimlerinin sıcaklık ve zamanla değişimleri Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'te görülmektedir.

**Tablo 4.12:** Cr-bentonit ile farklı sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen HMF verimleri ve kalan % glikoz miktarları.

Zaman (dk)	%Kalan Glikoz				% HMF			
	120°C	130°C	140 °C	150 °C	120 °C	130 °C	140 °C	150 °C
5	56,8	41,8	16,5	15,3	27,7	41,3	51,5	52,9
10	39,9	26,8	2,0	6,2	43,4	41,6	59,5	62,6
20	22,8	4,8	2,2	0,7	48,7	46,5	59,6	57,7
40	10,2	2,7	1,4	0,9	56,0	49,8	56,2	46,7
60	3,6	1,6			57,2	52,4		
90	5,4	1,1			55,4	50,8		
120	3,8	0,4			46,3	35,5		



**Şekil 4.13:** Cr-bentonit ile yapılan reaksiyonlarda ortamda kalan % glikoz miktarlarının sıcaklık ve zamanla değişimi.



**Şekil 4.14:** Cr-bentonit ile yapılan reaksiyonlarda oluşan HMF verimlerinin sıcaklık ve zamanla değişimi.

Cr-bentonit ile 120 °C sıcaklıkta yapılan reaksiyonlarda süre arttıkça ortamda kalan % glikoz miktarının ilk 60 dakikada hızla azaldığı, HMF veriminin ise yükseldiği, 60 dakikadan sonra azaldığı gözlenmiştir. 130 °C sıcaklıkta ortamda kalan glikoz % miktarı ilk 20 dakikada hızla azalmakta, HMF verimi 60 dakikaya kadar yükselmekte ve 60 dakikadan sonra azalmaktadır. 140 °C ve 150 °C sıcaklıklarda ortamda kalan % glikoz miktarlarının çok daha hızla azaldığı, HMF veriminin ise 140 °C’de en yüksek değerine 20 dakikada, 150 °C sıcaklıkta ise 10 dakikada ulaşıldığı daha sonra azaldığı gözlenmiştir.

Cr-bentonit ile en yüksek HMF verimi 150 °C sıcaklıkta ve 10 dakikada elde edilmekte olup HMF verimi %62,6’dır.

#### 4.5.2. Cr-Bentonitin Farklı Miktarlarının HMF Verimi Üzerine Etkisi

Katalizör miktarları 60 mg, 80 mg ve 100 mg olacak şekilde 130 °C ve 60 dakikada gerçekleştirilen reaksiyonlar sonunda elde edilen HMF verimleri ve ortamda kalan % glikoz miktarları tespit edilmiş ve Tablo 4.13'te listelenmiştir.

**Tablo 4.13:** Cr-bentonit miktarının 130 °C ve 60 dakikada HMF verimi ve kalan % glikoz miktarları üzerine etkisi.

Katalizör miktarı(mg)	% HMF	% Kalan glikoz
60	36,4	3,7
80	51,0	2,8
100	52,4	1,6

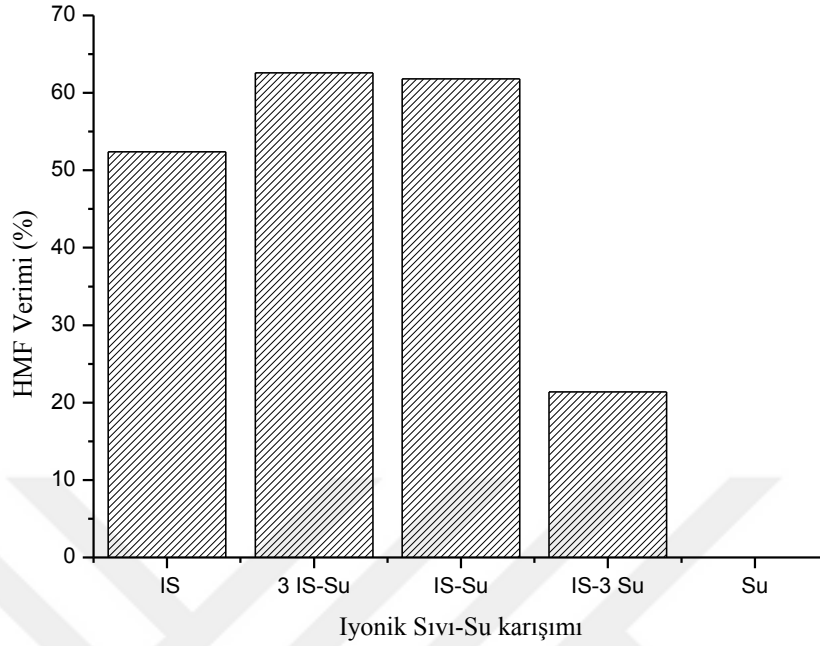
Katalizör miktarı arttıkça kalan % glikoz miktarının azaldığı, HMF veriminin arttığı görülmektedir. Grafiğe göre 130 °C ve 60 dakikada en yüksek HMF verimi 100 mg katalizör kullanımında oluşmakta olup HMF verim yüzdesi %52,4'tür.

#### 4.5.3. Farklı Çözücü Ortamlarının Cr-Bentonit Varlığında HMF Verimi Üzerine Etkisi

Cr-bentonit kullanılarak farklı sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilen glikozdan HMF oluşum reaksiyonları için çözücü olarak iyonik sıvı kullanılmıştır. 130 °C'de 60 dakikalık reaksiyon için iyonik sıvı ortamına farklı oranlarda su ilave edilerek suyun HMF verimi üzerine etkisi incelenmiştir.

**Tablo 4.14:** İyonik sıvı-su karışımının kromlu bentonit kullanılarak 130 °C sıcaklık ve 60 dk sürelik reaksiyondaki HMF verimleri ve ortamda kalan % glikoz miktarları.

Çözücü	Oran	% HMF	% Kalan glikoz
İyonik sıvı	1	52,4	1,6
İyonik s.-su	0.75:0.25	62,6	0,8
İyonik s.-su	0.5:0.5	61,8	1,9
İyonik s.-su	0.25:0.75	21,4	37,6
Su	1	-	91,2



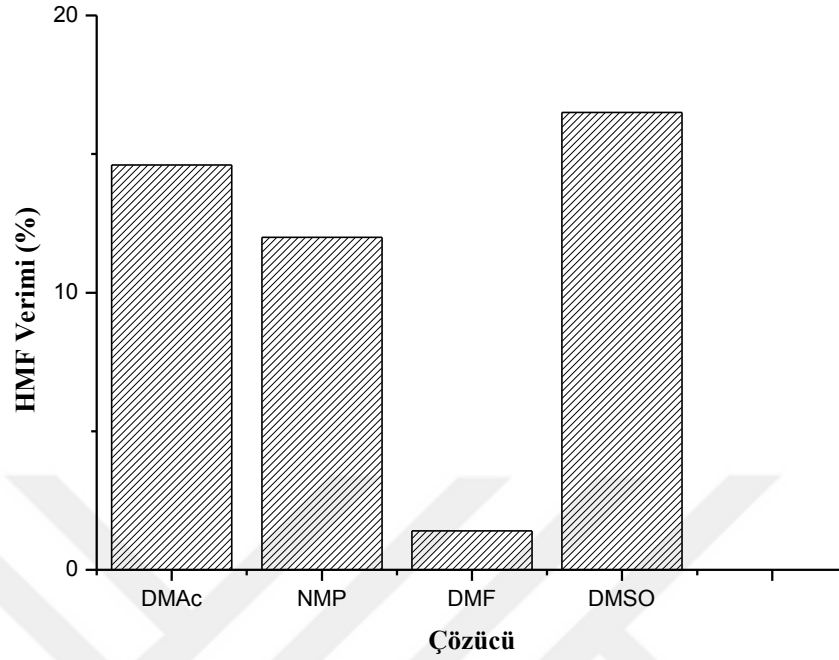
**Şekil 4.15:** İyonik sıvı-su karışımı ortamında Cr-bentonit kullanılarak 130 °C sıcaklık ve 60 dk sürelik reaksiyonlardaki HMF verimleri.

Tablo 4.14 ve Şekil 4.15'e göre iyonik sıvı ortamına % 25 ve % 50 oranında su katılması durumunda HMF verimi % 52 'den, % 62,6 ve % 61,8'e yükselmiştir. Su oranı % 75 oranına arttırıldığında ise verim % 21,4'e düşmüştür. Çözücü olarak sadece su kullanımında ise HMF oluşumu gözlenmemiştir.

Tablo 4.15'te ise farklı çözücü ortamları kullanılarak Cr-bentonit varlığında 140 °C sıcaklık ve 120 dk sürelik reaksiyonlarda tespit edilen HMF verimleri ve kalan % glikoz miktarları görülmektedir.

**Tablo 4.15:** Farklı çözücüler içindeki Cr-bentonit kullanılarak 140 °C sıcaklık ve 120 dk sürelik reaksiyondaki HMF verimleri ve kalan % glikoz miktarları.

Çözücü	% HMF	% Kalan glikoz
<b>Dimetilasetamid (DMAc)</b>	14,6	18,9
<b>N-Metil pürolidon (NMP)</b>	12	16,3
<b>Dimetilformamid (DMF)</b>	1,4	25,8
<b>Dimetilsulfoksit (DMSO)</b>	16,5	39,5



**Şekil 4.16:** Farklı çözücü ortamlarında Cr-bentonit kullanılarak 140 °C sıcaklık ve 120 dk sürelik reaksiyonlardaki HMF verimleri.

Tablo 4.15 ve Şekil 4.16'ya göre iyonik sıvı haricinde kullanılan çözücü ortamlarının içinde en yüksek HMF verimi % 16,5 ile dimetilsulfoksit ortamında elde edilmiştir.

#### 4.5.4. İyonik Sıvı Ortamında Cr-Bentonitin Tekrar Kullanılabilirliği

Cr-bentonit katalizörü ile yüksek dönüşüm elde edilmesine karşılık tekrar kullanım durumunda etkinliğinin % 80 oranında azaldığı ve bunun nedeninin de reaksiyon sırasında Cr-Bentonit yapısındaki Cr'un iyonik sıvı ortamına geçtiği ve tekrar kullanımda etkinlik gösteremediği belirlenmiştir. Bu nedenle Cr-Bentonit katalizörü ile ilgili denemelere çözücü ortamı olarak DMSO ile devam edilmiştir.

#### 4.5.5. DMSO Çözücü Ortamında Cr-Bentonitin Farklı Sıcaklık ve Sürelerde HMF Verimi Üzerine Etkisi

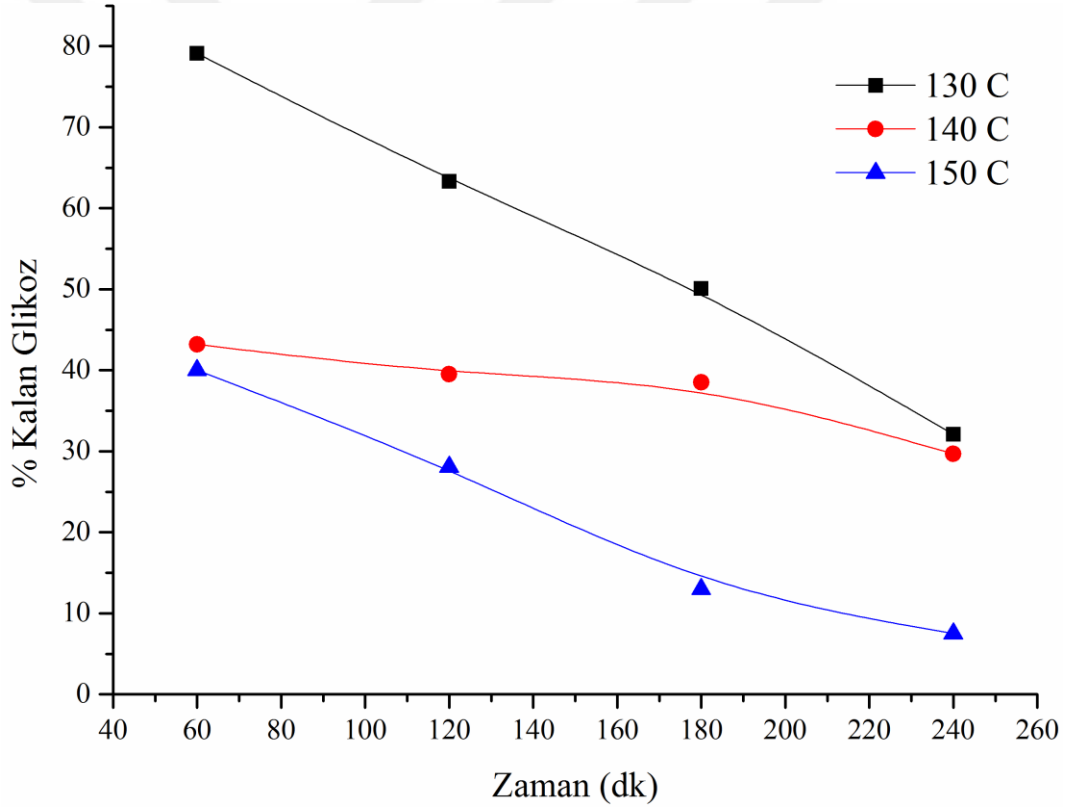
Glikozun Cr-bentonit katalizörü varlığında DMSO çözücüsü kullanılarak HMF'ye dönüşüm reaksiyonları 130 °C, 140 °C ve 150 °C sıcaklıklarda ve 60, 120, 180 ve 240 dakikalık sürelerde gerçekleştirilmiş ve tespit edilen HMF verimleri ve reaksiyon sonrasında ortamda kalan % glikoz miktarları Tablo 4.16'te listelenmiştir. Ayrıca



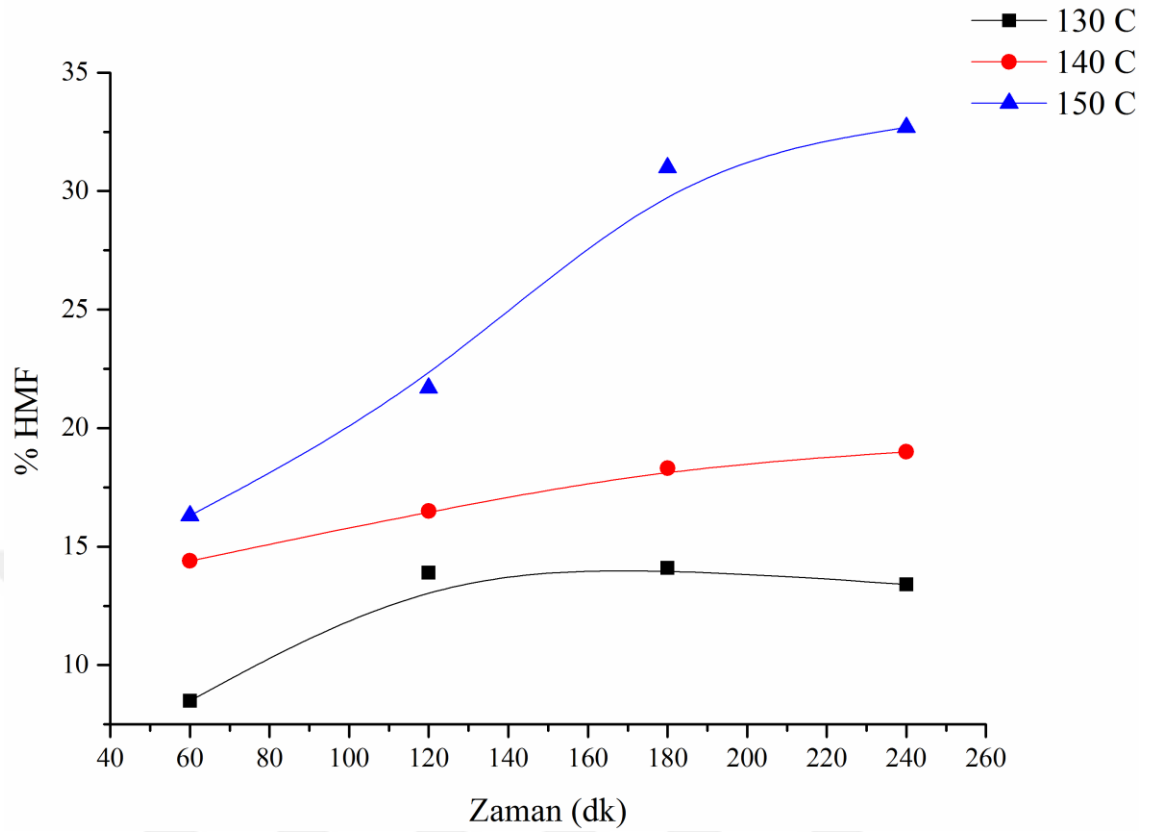
reaksiyon ortamında kalan % glikoz miktarlarının ve HMF verimlerinin sıcaklık ve zamanla değişimleri Şekil 4.17 ve Şekil 4.18’de görölmektedir.

**Tablo 4.16:** Cr-bentonit ile DMSO çözücü ortamında farklı sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen HMF verimleri ve kalan % glikoz miktarları.

Zaman (dk)	%HMF			%Kalan Glikoz		
	130 °C	140 °C	150 °C	130 °C	140 °C	150 °C
60	8,5	14,4	16,3	79,1	43,2	40,0
120	13,9	16,5	21,7	63,3	39,5	28,1
180	14,1	18,3	31,0	50,1	38,5	13,0
240	13,4	19,0	32,7	32,1	29,7	7,5



**Şekil 4.17:** Cr-bentonit ile DMSO çözücü ortamında yapılan reaksiyonlarda ortamda kalan % glikoz miktarlarının sıcaklık ve zamanla değişimi.



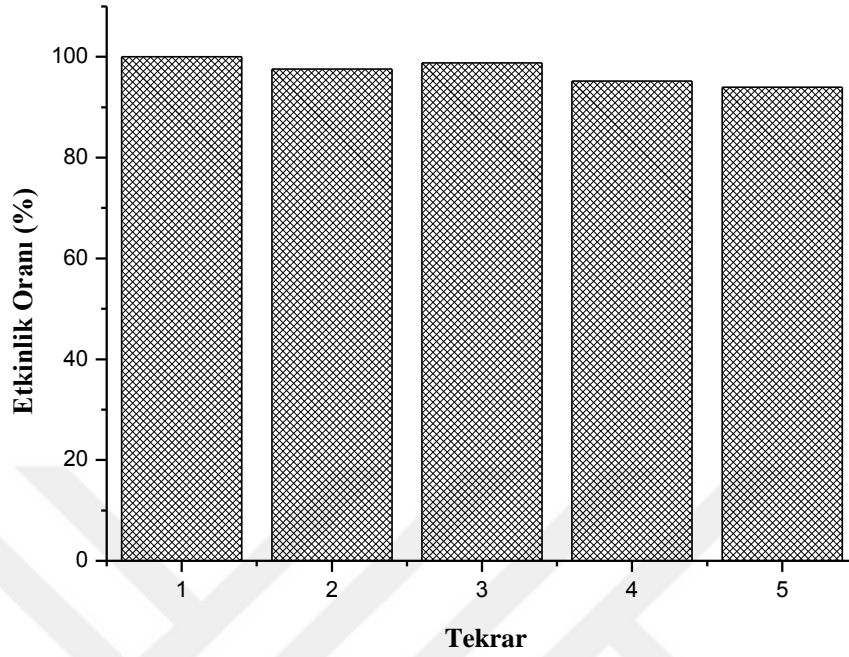
**Şekil 4.18:** Cr-bentonit ile yapılan reaksiyonlarda oluşan HMF verimlerinin sıcaklık ve zamanla değişimi.

Cr-bentonit ile DMSO çözücü ortamında reaksiyon sıcaklığı ve süresi arttıkça HMF verimleri artmakta ve ortamda kalan % glikoz miktarları azalmaktadır.

Cr-bentonit ile DMSO çözücü ortamında elde edilen en yüksek HMF verimi 150 °C sıcaklıkta ve 240 dakikada elde edilmekte olup HMF verimi %32,7'dir.

#### 4.4.6. Cr-Bentonitin DMSO Çözücüsünde Tekrar Kullanılabilirliği

Cr-bentonit katalizörü DMSO çözücü içerisinde 140 °C ve 120 dakikalık reaksiyon sonunda ortamdaki izole edilerek yıkanmış ve aynı koşullarda tekrar kullanılabilirliği 5 defa test edilmiştir Şekil 4.19'da da görüldüğü gibi 5. kullanım sonunda katalizör etkinliğinin % 94 oranında korunduğu bulunmuştur.



Şekil 4.19: Cr-bentonitin 140 °C ve 120 dakikada DMSO çözeltisi içinde tekrarlanabilirliği.

## 4.6. KATALİZÖRLERİN KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI

### 4.6.1. Katalizörlerin Cr içerikleri

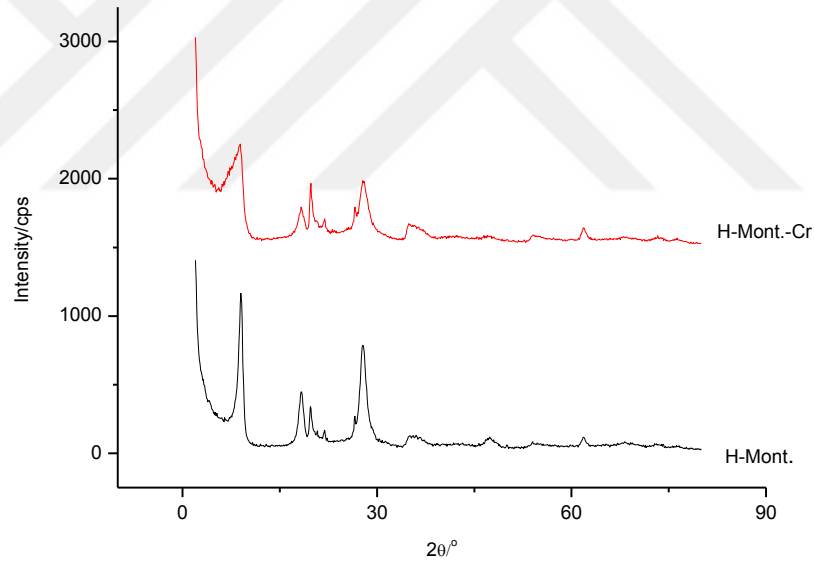
Tablo 4.17’de katalizörlerin ICP-MS cihazı ile ölçülen % Cr içerikleri verilmiştir. Cr-montmorillonit ve Cr-bentonit katalizörlerin Cr içerikleri  $\text{CrO}_x$ -Y zeolite göre daha düşüktür.

Tablo 4.17: Katalizörlerin Krom içerikleri.

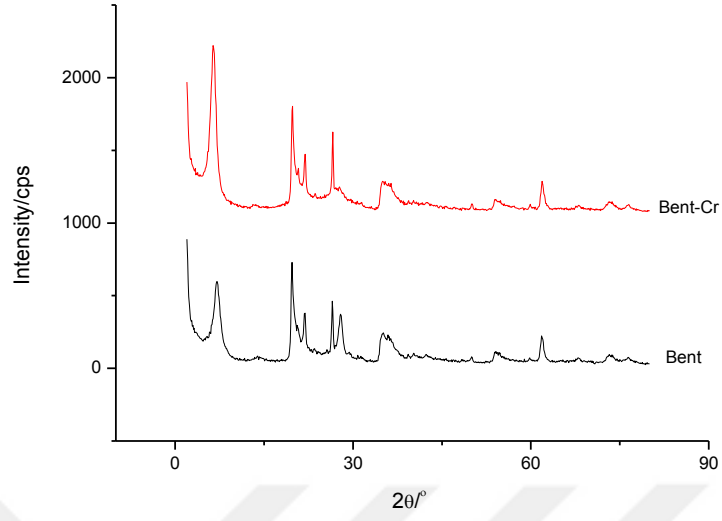
Katalizör	% Cr (w)
Cr-Montmorillonit	1,098
Cr-Bentonit	0,87
$\text{CrO}_x$ -Y Zeolit	2,28

#### 4.6.2. Katalizörlerin X-Işını Kırınım (XRD) Desenleri

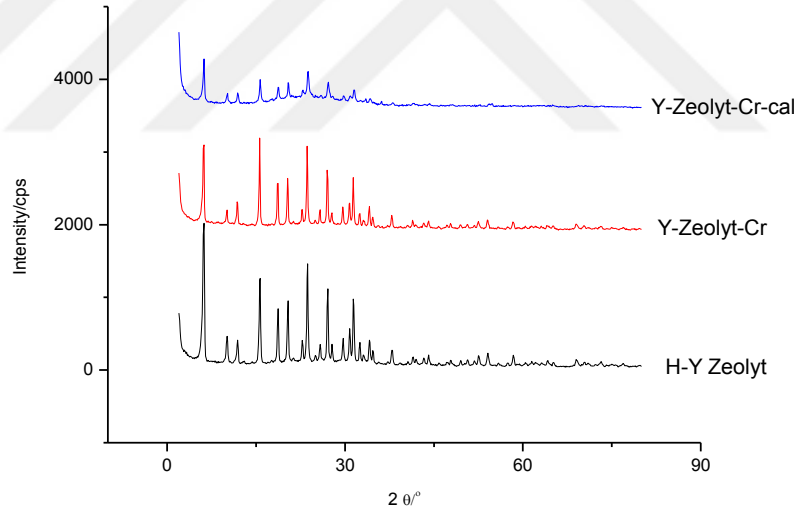
Şekil 4.20 ve Şekil 4.21 'de kromlu ve kromsuz montmorillonit ve bentonit'in XRD desenleri görülmektedir. Bentonit başlıca  $7^\circ$ ,  $19,5^\circ$ ,  $26,5^\circ$ ,  $28^\circ$ ,  $35^\circ$  ve  $62^\circ$  piklerini sergilemiştir.  $7^\circ$  piki genel olarak temel pik olarak (001) olarak tanımlanır (Yurdakoç ve diğ. 2008). Bentonitin XRD sonuçlarında  $2\Theta = 7.05^\circ$ 'te görülen en yüksek pik, bentonite Cr yüklenmesi sonrasında genişlemiş ve  $6.45^\circ$ 'a kaymıştır. Bragg eşitliğinden yararlanılarak hesaplanan  $d_{001}$  değerinin 1,25 nm iken Cr yüklemesi sonrası  $d_{001}$  değerinin 1,37nm'ye yükseldiği bulunmuştur. Bu durum tabakaların Cr yüklemesi ile kısmen açıldığını göstermektedir. Montmorillonit te başlıca  $9^\circ$ ,  $19,5^\circ$ ,  $27,7^\circ$ ,  $35^\circ$  ve  $62^\circ$  piklerini sergilemiştir. Montmorillonitin XRD desenlerinde ise  $2\Theta = 9.05^\circ$  görülen en yüksek pik, yapıya Cr yüklenmesi sonrasında  $8.9^\circ$ 'a kaymıştır.



Şekil 4.20: H-montmorillonit ve Cr-montmorillonitin XRD desenleri.



Şekil 4.21: Bentonit ve Cr-bentonitin XRD desenleri.



Şekil 4.22: HY zeolit, Cr-Y zeolit ve  $\text{CrO}_x$ -Y zeolitinin XRD desenleri.

Şekil 4.22'de HY zeolit, Cr-Y zeolit ve  $\text{CrO}_x$ -Y zeolitinin desenleri görülmektedir. Cr içeren zeolit yapılarında Cr türlerini temsil eden herhangi bir pik tespit edilememiştir. Bu sonuçlar Cr türlerinin Y zeolit yapıları içerisinde homojen olarak dağıldığı ve zeolit yapısının Cr yüklemesinden sonra da aynı kaldığı şeklinde yorumlanabilir (Fang ve diğ., 2014).

### 4.6.3. BET-Yüzey Alanı Sonuçları

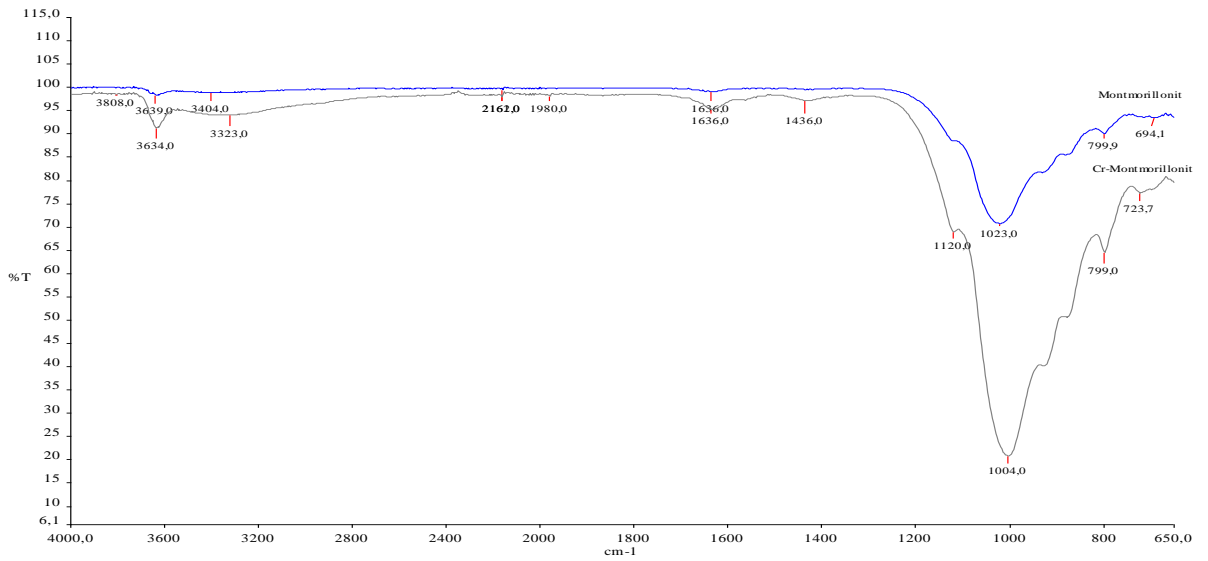
Tablo 4.18’de reaksiyonlarda kullanılan kromlu ve kromsuz katalizörlerin BET yüzey alanı ölçümleri görülmektedir. Montmorillonit ve bentonitin yüzey alanları, yapılarına Cr yerleştirildikten sonra artmıştır. Yüzey alanlarındaki artışın, tabaka yapılı montmorillonit ve bentonitin tabakaları arasında krom girmesiyle tabaka aralığının artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Y zeolitler için ise tam tersi olarak Cr yüklemesinden sonra yüzey alanı azalmıştır. Tablo 4.18’de yüzey alanı 405 m<sup>2</sup>/g olan H-Y zeolit, krom yüklendikten sonra ve kalsine edildikten sonra yüzey alanının 256 m<sup>2</sup>/g’a düştüğü görülmektedir.

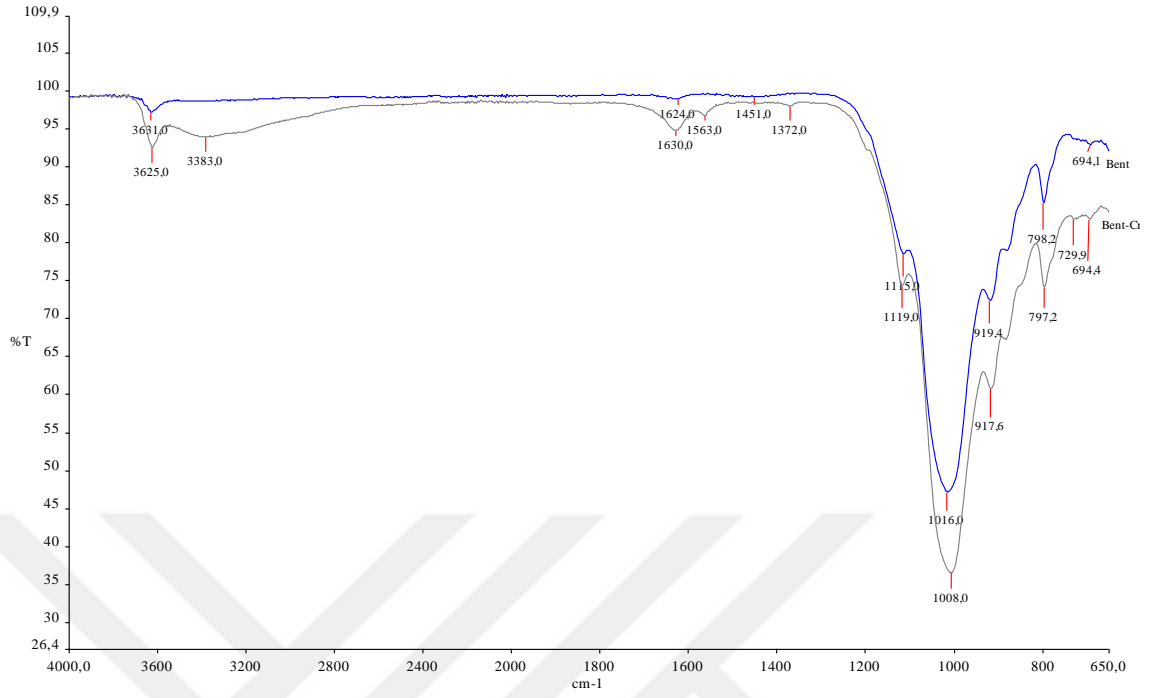
**Tablo 4.18:** Katalizörlerin Yüzey Alanları.

Katalizör	Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)
H-Montmorillonit	53,7
Montmorillonit-Cr	62,3
Bentonit	31,6
Bentonit-Cr	56,3
HY Zeolit	405
Cr-Y Zeolit	345
CrO <sub>x</sub> -Y Zeolit	256

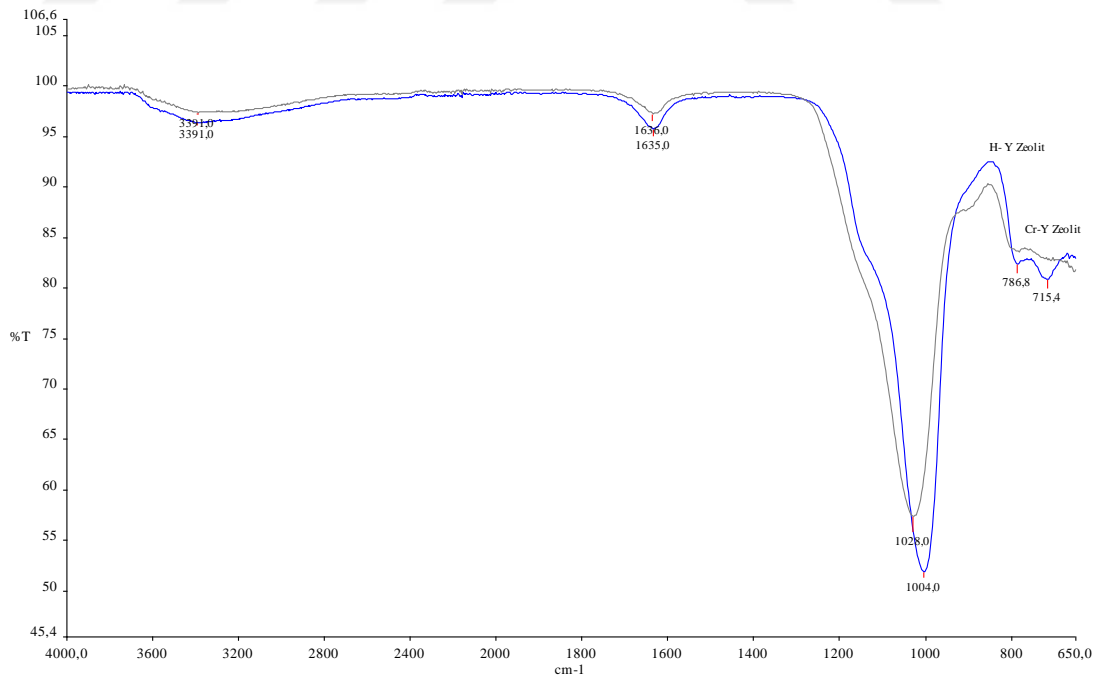
### 4.6.4. Katalizörlerin Infrared Spektrometre Analiz Sonuçları



**Şekil 4.23:** H-Montmorillonit ve Cr-Montmorillonitin Infrared Spektrometre Analiz Sonuçları.



Şekil 4.24: Bentonit ve Cr-bentonitin Infrared Spektrumu.

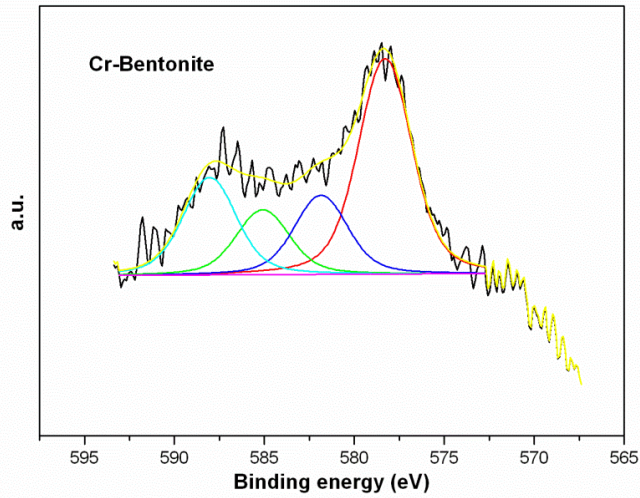


Şekil 4.25: HY zeolit, Cr-Y zeolitin yüklü kalsineli formunun Infrared spektrumu.

Şekil 4.23-Şekil 4.25 te montmorillonit, bentonit ve Y zeolitin yapılarına Cr yüklemesinden önce ve sonra çekilen Infrared spektrumları görülmektedir. Katalizörlere Cr yerleştirildikten sonra 1028-1016  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen Si-O-Si bağı temsil eden piklerde kaymalar meydana geldiği belirlenmiştir (Wang ve diğ., 2012).

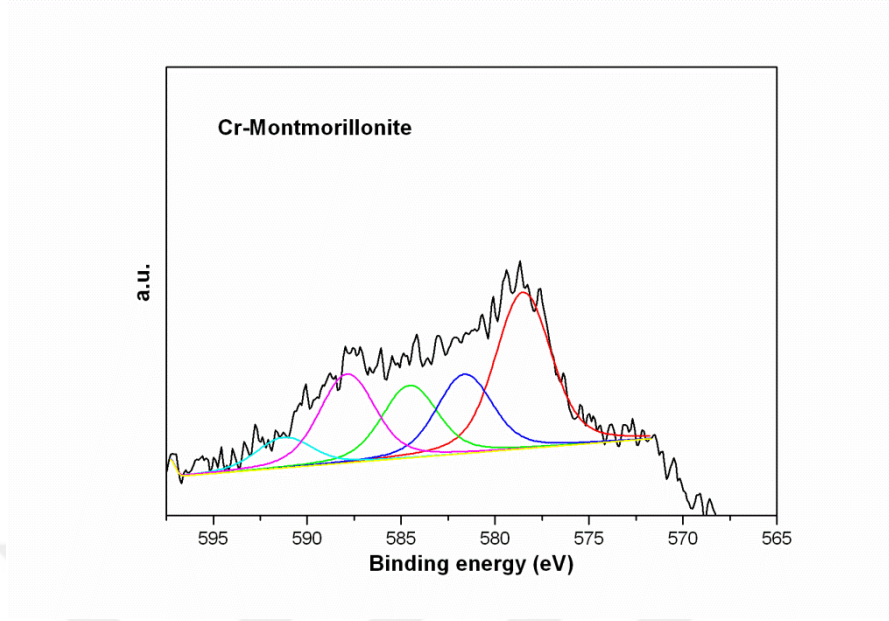
#### 4.6.5. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi Sonuçları

Şekil 4.26-Şekil 4.28 'de Cr-bentonit, Cr-montmorillonit ve  $\text{CrO}_x$ -Y zeolit katalizörlerinin X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi sonuçları görülmektedir.  $\text{Cr}^{3+}$ 'u temsil eden bağlanma enerjisi 577.9 eV, katalizörlerdeki Cr  $2p_{3/2}$  ( $\text{CrCl}_3$ ) 'e aittir (Silva ve diğ., 2011, Ayari ve diğ., 2012).  $\text{Cr}^{6+}$  ( $\text{CrO}_3$ ) için olan bağlanma enerjisi 579.9 eV,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  için olan bağlanma enerjisi 576.9 eV'dir.  $\text{Cr}2p_{1/2}$ 'nin bağlanma enerjileri 587.6–589.2 eV'dir (Boucetta ve diğ., 2009).

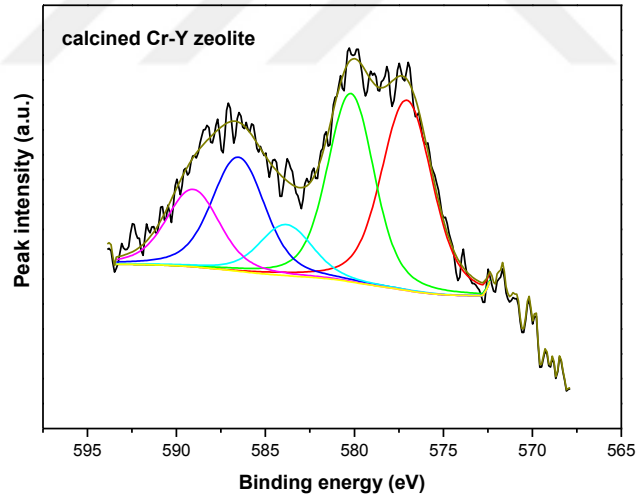


Şekil 4.26: Cr-Bentonit katalizörünün XPS sonuçları.





Şekil 4.27: Cr-Montmorillonit katalizörünün XPS sonuçları.



Şekil 4.28:  $\text{CrO}_x$ -Y zeolit katalizörünün XPS sonuçları.

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5-hidroksimetil furfural (HMF), karbonhidratlardan elde edilen ve birçok kimyasal madde üretiminde kullanılabilme potansiyeline sahip önemli bir kimyasal maddedir. Bu nedenle özellikle son yıllarda HMF üretimine olan ilgi büyüktür. Yüksek verimli HMF oluşumu ile sonuçlanan çalışmaların çoğunda asidik homojen katalizörler kullanılmıştır (Hu L. ve diğ., 2012; . Liu S. ve diğ. 2012; Zhang, J. ve diğ., 2014). Her ne kadar asidik homojen katalizörlerle yüksek verimler elde edilmiş olsa da bu katalizörler toksisite, kirlilik ve ayırma problemleri gibi bazı dezavantajlara sahiptirler. Çevreyle daha uyumlu, ortandan kolay ayrılabilen ve tekrar kullanımı mümkün olan katı katalizörlerin etkinliği ise homojen katalizörlere oranla biraz daha düşüktür.

Çalışmamızda özellikle heterojen katalizörlerin sentezlenmesi ve bu katalizörlerin HMF oluşumu üzerine etkinliklerinin incelenmesi üzerine odaklanılmıştır. Heterojen katalizörlerin etkinliklerinin daha iyi anlaşılması için çalışmalara, homojen katalizörler kullanılarak glikozdan HMF oluşum reaksiyonlarıyla başlanmıştır. Homojen katalizör olarak üzerinde en çok çalışılan homojen katalizörlerden olan  $\text{CrCl}_2$  ve  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  seçilerek BMIMCl iyonik sıvı ortamında glikozun HMF'ye dönüşüm reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Aynı reaksiyon koşulları ile  $\text{CrCl}_2$  ile % 45,3,  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ile ise % 62,9 gibi daha yüksek bir verim elde edilmiştir. Bali ve diğ. (2012) de iyonik sıvı ortamında glikozun HMF'ye dönüşümü ile ilgili yaptıkları çalışmalarda Cr (III) türlerinin Cr (II) türlerine göre daha aktif olduklarını belirtmişlerdir. Bu nedenle  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ile daha detaylı çalışmalar yapılmıştır. 100, 120, 130 °C sıcaklıklarda ve 5-120 dakikalık sürelerde BMIMCl iyonik sıvı ortamında glikozun molce % 10 u kadar katalizör kullanılarak yapılan reaksiyonlar sonucunda en yüksek verim, 130 °C'de 40 dakika reaksiyon koşullarında % 62,9 olarak elde edilmiştir.

Heterojen katalizör için destek maddesi olarak  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  içeren zeolit, bentonit ve montmorillonit gibi maddeler seçilmiştir. Karbonhidratların HMF'ye dönüşümü asidik karakterde katalizörlerle gerçekleştiğinden bu katalizörler asidik yapılara dönüştürülerek kullanılmıştır. Fakat bu katalizörlerin tek başlarına kullanımı ile pek iyi

verimler elde edilememiştir. Bentonitle % 0,3, HY-zeolitle ise ancak % 17,9 'luk verime ulaşılabilmektedir. HY-zeolit ile daha detaylı reaksiyonlar yapılmış 100-150 °C'ler için 10-120 dakikalık reaksiyonlar sonunda yüksek glikoz dönüşümüne karşılık % 17,9'luk HMF verimi aşılamamıştır. Sıcaklığın ve sürenin artmasıyla HMF veriminin kısa süreli artışından sonra azalma meydana gelmiş fakat glikoz dönüşümü devam etmiştir. Bu dönüşüm sırasında yoğun miktarda hümin olarak isimlendirilen kahverengi-siyahımsı polimerik bir yapı meydana gelmiştir.

Heterojen katalizörlerle ilgili yapılan çalışmalardan bazılarında zeolit ya da diğer katı asidik yapılar yanında ortamda çözünen homojen katalizörler kullanılarak HMF verimini artırma yoluna gidilmiştir (Abou-Yousef ve Hassan, 2013; Tan ve diğ. 2011). Bizim çalışmamızda ise asidik destek malzemeler üzerine homojen katalizörlerin emdirilmesi ile tamamen heterojen karakterli katalizör sentezi hedeflenmiştir. Bu amaçla HY-zeolit, H-montmorillonit ve bentonit üzerine  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  emdirilerek, gerek kalsine edilerek gerek kalsine edilmeden glikozun HMF'ye dönüşümü üzerine etkinlikleri incelenmiştir. Bu yapılar haricinde  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  oranı 10 olacak şekilde sentezlenen ve sentez sırasında Cr tuzu da yüklenerek hazırlanan ve kalsinasyon sonrasında kullanılan  $\text{CrO}_x\text{-SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  sol-jel katalizörü ile ancak % 1 HMF dönüşümü,  $\text{CrO}_x\text{-ZrO}_2$  ile de % 9,3 gibi düşük HMF verimleri elde edilmiştir.

Cr-Y zeolit ile en yüksek % 12,8 (130 °C, 40 dk.) HMF verimi elde edilebilirken, bu katalizörün kalsinasyonu ile elde edilen  $\text{CrO}_x\text{-Y}$  zeolit ile iyonik sıvı içerisinde 130 °C ve 90 dk. sonunda % 54,2'lik HMF verimine ulaşılabilmektedir. Aynı koşullarda Cr-Y zeolit kullanılarak ise % 9,4 HMF verimi elde edilebilmiştir. Heterojen katalizörlerle yapılan çalışmaların en büyük avantajlarından biri de katalizörün reaksiyon ortamından izole edilerek tekrar kullanılabilirliğinin sağlanmasıdır. İyonik sıvı içerisinde etkinliği yüksek olan  $\text{CrO}_x\text{-Y}$  zeolit katalizörün tekrar kullanılabilirliğinin incelenmesi için 130 °C 60 dk. koşullarında reaksiyonlar gerçekleştirilmiş ve reaksiyonlar sonunda katalizör, ortamdan ayrılarak yıkanıp kalsine edildikten sonra tekrar aynı koşullarda kullanılmıştır. Beşinci kullanım sonunda katalizörün etkinliği % 53 düzeyine inmiştir. İlk reaksiyondan sonra reaksiyon ortamından alınan numunenin ICP-MS ile Cr analizi yaptırılmış ve katalizör yapısındaki Cr'un % 5,2 kadarının çözelti ortamına geçtiği

tespit edilmiştir. Katalizör etkinliğinin bu denli azalmasının sebebi yapıdaki Cr'un azalmasının olabileceği düşünülmektedir.

Cr-montmorillonit katalizörü ile 130 °C'de 60 dakika sonunda % 44 HMF verimi, bu katalizörün kalsinasyonu sonrasında (CrO<sub>x</sub>-montmorillonit) kullanımı ile ise % 11,9 verim elde edilebilmiştir. Bu nedenle reaksiyonlara Cr-montmorillonit ile devam edilmiştir. 120-140 °C sıcaklıklar için 10-120 dakika süreler sonunda en fazla HMF verimi (%45) 140 °C 20 dk. sonunda elde edilmiştir. Fang ve diğ. (2014) de karbonhidratların HMF'ye dönüşümü için BMIMCl iyonik sıvı içinde Cr değişimi yapılmış K-10 montmorillonit (K-10-Cr) kili kullanmışlar ve 120 °C'de 2 saat sonunda glikozdan % 51,9 HMF elde etmişlerdir. DMSO içinde ise ancak 120 °C 'de 8 saat sonunda % 15,2 HMF elde etmişlerdir. Montmorillonit asidik, tabakalı, yüzey alanı geniş, kation değişimine yatkın ve ucuz bir mineral olması sebebi ile heterojen katalizör olarak kullanılması ve glikozun HMF dönüşümünde etkinliği yüksek olan Cr (III) ün de kation değişimi ile yapıya yerleştirilme kolaylığı nedeniyle avantajlı bir destek maddesidir (Fang ve diğ., 2014).

Cr-bentonit katalizörü ile 130 °C'de 60 dakika sonunda % 52,4 HMF verimi, bu katalizörün kalsinasyonu sonrasında (CrO<sub>x</sub>-bentonit) kullanımı ile ise % 16,2 verim elde edilebilmiştir. Bentonit türü katalizörlerden Cr-bentonit ile denemelere devam edilmiştir. 120-150 °C sıcaklıklarda 5-120 dakika süreler için gerçekleştirilen reaksiyon sonunda en yüksek HMF verimi olan % 62,6'lık verime 150 °C'de 10 dk sonunda ulaşılmıştır. Cr-bentonit ile yapılan çalışmalarda da diğer katalizörlerde olduğu gibi iyonik sıvı içerisinde reaksiyon süresince HMF verimi belli bir değere ulaştıktan sonra düşmeye başlamıştır. Oluşan HMF belli bir süre sonra yan ürün oluşumu yönünde bozunmuştur. İyonik sıvı ortamında yan ürün olarak kahverengimsi-siyahımsı renkte polimerik bir yapı olan hümin oluşumunun meydana geldiği görülmüştür (Zhang ve diğ., 2014). Her sıcaklıkta ulaşılan en yüksek HMF verimine ulaşma zamanı, sıcaklık arttıkça kısalmıştır. Cr-bentonit ile yapılan reaksiyonların oldukça hızlı olduğu, özellikle 140 ve 150 °C ler için ilk 5 dakikada % 50 civarında HMF oluşumu gözlenmiştir. Glikozun yok olma hızının da diğer heterojen katalizörlere göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu nedenlerle ve en yüksek HMF verimine ulaşabilme yeteneğinden dolayı Cr-bentonit katalizörünün, diğer heterojen katalizörler içerisinde en etkin

katalizör olduğu söylenebilir. Bu nedenle Cr-bentonit ile yapılan çalışmalara detaylandırılarak devam edilmiştir.

İyonik sıvılar, ısı dayanımı yüksek olması, uçucu ve yanıcı olmamaları ve çok etkin çözücü olmaları gibi birçok avantaja sahiptirler. Ancak tüm bu avantajlarına rağmen pahalı olmaları nedeniyle kullanımları sınırlıdır. Çalışmamızda etkin bir çözücü olması nedeniyle 1-butil-3-metilimidazolium klorür ([BMIM]Cl) iyonik sıvısı çözücü olarak kullanılmıştır. Ayrıca bu çözücüye alternatif oluşturacak çözücüler de reaksiyon sisteminde denenmiştir.

İlk önce iyonik sıvı kullanımını azaltma yoluna gidilmiş ve iyonik sıvıya farklı oranlarda su ilave edilerek reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. 130 °C 60 dakikalık reaksiyon koşullarında sadece iyonik sıvı kullanılması durumunda HMF verimi % 52,4 iken, 3:1 iyonik sıvı:su karışımı ortamında verim % 62,6'ya yükselmiştir. 1:1 oranında da verim % 61,8 düzeyindedir. Su oranı daha fazla arttırıldığında ise HMF verimi 21,4 düzeyine düşmüş ve sadece su ortamında HMF oluşumu gözlenmemiştir. Bu sonuçlara göre iyonik sıvıya belli bir oranda su ilavesi HMF verimini arttırmaktadır. Hu L. ve diğ. (2012) de glikozdan HMF oluşum reaksiyonlarını  $CrCl_3 \cdot 6H_2O$  kullanarak tetraetilamonyumklorür (TEAC) iyonik sıvı içinde gerçekleştirmiş ve reaksiyona ağırlıkça %1-5 oranında su ilave ederek suyun reaksiyon üzerine etkinliğini incelemişlerdir. HMF verimi su yokken %71.3 iken su ilavesiyle birlikte bu oranın %74.9 ile %76.3 e çıktığı görülmüştür. Az miktarda su ilavesinin TEAC ın hem viskozitesini azalttığı hem de TEAC içindeki  $CrCl_3 \cdot 6H_2O$  ve glikozun çözünürlüğünü arttırarak reaksiyonun ilerlemesine yardımcı olduğu saptanmıştır.

Reaksiyon ortamında iyonik sıvı haricinde başka çözücüler de denenmiş fakat aynı koşullarda iyonik sıvı ortamında elde edilen yüksek HMF verimleri diğer çözücü ortamlarında elde edilememiştir. Kullanılan çözücüler içerisinde en yüksek verim dimetilsülfoksit (DMSO) ile % 16,5 oranında elde edilmiştir.

İyonik sıvı içerisinde etkinliği yüksek olan Cr-bentonit katalizörünün tekrar kullanılabilirliği için reaksiyon ortamından katalizör izole edilip yıkandıktan sonra tekrar kullanılmıştır. İkinci kullanımda katalizör etkinliğinin % 80 oranında azaldığı ve bunun nedeninin de reaksiyon sırasında Bentonit-Cr yapısındaki Cr'un iyonik sıvı

ortamına geçtiği ve tekrar kullanımda etkinliğinin önemli oranda düştüğü belirlenmiştir. Bu nedenle bentonit-Cr katalizörü ile ilgili denemelere çözücü ortamı olarak DMSO ile devam edilmiştir. DMSO ile yapılan reaksiyonlarda, reaksiyonlar iyonik sıvı ortamına göre daha yavaş ilerlediği için reaksiyon süreleri daha uzun tutulmuştur. 130-150 °C sıcaklıklarda ve 60-240 dk. aralığında yapılan reaksiyonlarda sıcaklık ve sürenin artmasıyla HMF verimleri de artmıştır. En yüksek HMF verimi ise 150 °C'de 240 dakika sonunda % 32,7 olarak elde edilmiştir. Cr-bentonit katalizörünün DMSO çözücü ortamında da tekrar kullanılabilirliği test edilmiş ve beşinci kullanım sonunda katalizör etkinliğinin ancak % 94 düzeyine düştüğü tespit edilmiştir. Her ne kadar Cr-bentonit ile iyonik sıvı ortamında elde edilen yüksek HMF verimlerine ulaşılamasa da tekrar kullanılabilirlik bakımında DMSO ortamının daha avantajlı olduğu görülmektedir. Benzer sonuçlar Fang ve diğ. (2014) tarafından da elde edilmiştir. Fang ve diğ. (2014), K-10 kili-Cr ile fruktozun HMF'ye dönüşümünü DMSO çözücü ortamında kullanmışlar ve aynı katalizörü reaksiyon ortamından izole edip yıkadıktan sonra tekrar kullanmışlar ve altıncı kullanım sonunda katalizör etkinliğinin % 92,5'e düştüğünü tespit etmişlerdir.

Çalışmada kullanılmak üzere hazırlanan ve yüksek HMF dönüşümü sağlanan katalizörlerin Cr içerikleri ICP-MS ile tespit edilmiştir. Katalizör hazırlama sırasında aynı miktarlarda destek malzemesi ve aynı konsantrasyonda  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi kullanılmasına rağmen Y zeolit, montmorillonit ve bentonit yapısına yerleşen Cr içeriklerinin farklı olduğu görülmüştür. Montmorillonit ve bentonitin Cr içerikleri 0,87 ve 1,098 iken Y zeolitin Cr içeriği 2,28'dir.

Katalizörlerin karakterizasyonları için X-ışını kırınım (XRD) desenleri çekilmiş, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizleri, infrared analizleri ve BET yüzey analizleri yapılmıştır. Bentonitin XRD sonuçlarında  $2\theta = 7.05^\circ$ 'te görülen en yüksek pik, yapıya Cr yüklemesinden sonra genişleyerek  $6.45^\circ$ 'e kaymıştır. Montmorillonitin XRD desenlerinde ise  $2\theta = 9.05^\circ$  görülen en yüksek pik, Cr yüklemesinden sonra ufak bir genişleme ile  $8.9^\circ$ 'a kaymıştır. Bu durum tabakaların Cr yüklemesi ile kısmen açıldığını göstermektedir. Y zeolitin H ve Cr yüklü formlarının X-ışını kırınım desenlerinde ise krom türlerini temsil eden herhangi bir pik'e rastlanmaması zeolit yapısının Cr yüklemesinden sonra da aynı kaldığı şeklinde yorumlanabilir (Fang ve diğ., 2014).

Katalizörlerin XPS analizleri ile Cr'un katalizör yapılarına bağlanma enerjileri tespit edilmiş ve XRD ile tespit edilemeyen Cr, XPS ile gözlemlenmiştir.

Montmorillonit, bentonit ve Y zeolit'in infrared spektrumlarında 1028-1016  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen Si-O-Si bağı temsil eden piklerde, katalizörlere Cr yerleştirildikten sonra kaymalar meydana geldiği belirlenmiştir (Wang ve diğ., 2012).

Montmorillonit ve bentonite Cr yüklendikten sonra yapıların yüzey alanlarında artış meydana gelmiştir. Yüzey alanlarındaki artışın, tabaka yapılı montmorillonit ve bentonitin tabakaları arasına krom girmesiyle tabaka aralığının artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bentonitin XRD sonuçlarında görülen  $2\theta = 7.05$  pikinin, Cr yüklemesinden sonra genişleyerek  $6.45^\circ$  kayması ve tabakaların Cr yüklemesi ile kısmen açıldığı da bu sonucu desteklemektedir (Widjaya ve diğ., 2012). Y zeolitinin ise Cr yüklemesine bağlı olarak yüzey alanında azalma meydana gelmiştir. Yüzey alanı  $405 \text{ m}^2/\text{g}$  olan H-Y zeolitinin krom yerleştirildikten sonra ve kalsine edildikten sonra yüzey alanının  $256 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a düştüğü görülmüştür.

Biyokaynakların ekonomik değeri yüksek, yararlanılabilir ürünler haline dönüştürülmesi son yıllarda üzerinde en çok çalışılan konular arasında yer almaktadır. Bu konu ile ilgili yapılan çalışmaların sonraki çalışmalar için kaynak olması hedeflenmektedir.

## KAYNAKLAR

- Arthur G. C. and Robert W. D., 2010, *INDUSTRIAL APPLICATIONS OF BENTONITE*, American Colloid Company, Skokie, Illinois, 272.
- Abou-Yousef H., Hassan E. B., 2014, A novel approach to enhance the activity of H-form zeolite catalyst for production of hydroxymethylfurfural from cellulose, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20 (4), 1952-1957.
- Antal, M. J.; Mok, W. S. L.; Richards, 1990, G. N. Mechanism of formation of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde from D-fructose and sucrose., *Carbohydr. Res.*, 199, 91.
- Ayari, F.; Mhamdia, M.; Hammedia, T.; Álvarez-Rodríguez, J.; Guerrero-Ruiz, A. R.; Delahay, Ghorbela, A.; 2012, *Appl. Catal. A-Gen.*: 439– 440: 88-100.
- Bali, S. Tofanelli, M. A, Ernst, R. D., Eyring E.M., 2012, Chromium(III) catalysts in ionic liquids for the conversion of glucose to 5-(hydroxymethyl)furfural (HMF): Insight into metal catalyst: ionic liquid mediated conversion of cellulosic biomass to biofuels and chemicals, *biomass and bioenergy*, 42, 224 -227.
- Bayındırlı, L., Mert, İ. ve Artık, N., 2011, Karbonhidratlar, Mısır Şekeri ve Gı Endüstrisinde Kullanımı, Elma Teknik Basım Matbaası, Ankara, ISBN: 978-605-89273-2-2.
- Baerlocher, C. Meier, W. H., D. Olson, H. 2007, Atlas of zeolite framework types, *6th Edition, Elsevier*.
- Bonner, W. A. J., 1960, *Chem. Soc.*, 787.
- Boucetta, C.; Kacimi, M.; Ensuque, A.; Piquemal, J. Y.; Bozon-Verduraz, F.; Ziyad, M. 2009, *Appl. Catal. A-Gen.*, 356: 201-210.
- Carabasa-Giribet, M. and Ibarz-Ribas, A. 2000, Kinetics of colour development in aqueous glucose systems at high temperatures. *Journal of Food Engineering*, 44; 181-189.
- Chan JYG, Zhang Y., 2009, Selective conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by tungsten salts at low temperatures. *ChemSusChem.*, 2, 731–4.
- Chatterjee, C., Pong, F., Sen, A., 2015. Chemical conversion pathways for carbohydrates, *Green Chem.*, 17, 40–71.



- Clark J. H., Rhodes C. N., 2000, Clean synthesis using porous inorganic solid catalysts and supported reagents.
- Collins, P. M. and Ferrier, R. J., 1995, *Monosaccharides- Their Chemistry and Their Roles in Natural Products*, Chishester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley & Sons.
- Combs, E., Cinlar, B., Pagan-Torres, Y. Dumesic, J. A. Shanks, B. H. 2013, Influence of alkali and alkaline earth metal salts on glucose conversion to 5-hydroxymethylfurfural in an aqueous system, *Catalysis Communications*, 30, 1–4.
- Cottier, L.; Descotes, G. ,1991, 5-Hydroxylfurfural syntheses and chemical transformations, *Trends in Heterocycl. Chem.*, 2, 233.
- Crisci, A. J.; Tucker, M. H.; Lee, M.-Y.; Jang, S. G.; Dumesic, J. A.; Scott, S. L., 2011, *ACS Catal.*, 1, 719.
- De Oliveira Vigier K., Jerome F., 2010, *Carbohydrates in Sustainable Development II*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 74-93.
- Demir, F. Demir, B. Yalcinkaya, E.E. Cevik, S., Demirkol, D.O. Anik, U. Timur, S. *RSC Adv* 4, (2014), 50107–50113.
- Everts S., 2012, The Maillard Reaction Turns 100, *Chemical and Engineering News*, 90, (40), 58-60.
- Fang, Z., Liu B., Luo, J., Ren, Y., Zhang Z., 2014, Efficient conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by the chromium-exchanged montmorillonite K-10 clay, *Biomass and Bioenergy*, 60, 171-177.
- <http://www.gordeszeolite.com/>, [Ziyaret tarihi: 23 mayıs 2016].
- Grim, R., 1968, *Clay Mineralogy Second Edition* Mc Graw Hill Book Company.
- Hu SQ, Zhang ZF, Song JL, Zhou YX, Han BX., 2009, Efficient conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by a common Lewis acid SnCl<sub>4</sub> in an ionic liquid, *Green Chem.*, 11, 1746–9.
- İdiz N., 2008, *montmorilonit kilinin değişik metallere ile desteklenmesi ve oluşan katalizörün kullanım alanlarının araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi.
- Hu, L., Sun, Y., and Lin, L. 2012, Efficient Conversion of Glucose into 5-Hydroxymethylfurfural by Chromium(III) Chloride in Inexpensive Ionic Liquid, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51, 1099–1104.
- Hu, L., Sun, Y., Lin, L., Liu, S., 2012, Catalytic conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural using double catalysts in ionic liquid, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43, 718–723.

- Hu, L., Sun, Y., Lin, L., Liu, S., 2012, 12-Tungstophosphoric acid/boric acid as synergetic catalysts for the conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquid, *biomass and bioenergy*, 47, 289 -294.
- Kayır Y. Z., 2007, bentonit nedir, *Endüstriyel Fırınlar ve Refrakter Sempozyumu*, 4 mayıs 2007 Ankara, 5.
- Kuster, B. M. F., 1990, 5-Hydroxylfurfural (HMF). A review Focussing on its Manufacture, *Starch/Stärke*, , 42, 314.
- Lee, M.J., *Biochemical Engineering*, 1992, Prentice-Hall, Inc. New Jersey.
- Lewkowski, J., 2001, Synthesis, chemistry and applications of 5-hydroxymethylfurfural and its derivatives, *General Papers ARKIVOC*, 20, 17-54.
- Li CZ, Zhang ZH, Zhao ZBK., 2009, Direct conversion of glucose and cellulose to 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquid under microwave irradiation, *Tetrahedron Lett*; 50:5403–5.
- Liu, J., Tang, Y., Wu, K., Bi, C., Cui, Q., 2012, Conversion of fructose into 5-hydroxymethylfurfural (HMF) and its derivatives promoted by inorganic salt in alcohol, *Carbohydrate Research*, 350, 20–24.
- Marcel G. Martins, Daniel O.T.A. Martins, Beatriz L.C. de Carvalho, 2015, Synthesis and characterization of montmorillonite clay intercalated with molecular magnetic compounds, *Journal of Solid State Chemistry*, 228, 99–104.
- Mascal, M.; Nikitin, E. B., 2008, Direct, High-Yield Conversion of Cellulose into Biofuel, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 47, 7924.
- Minerals Yearbook: Volume I. Metals and Minerals: Zeolites, 2008. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zeolites/index.html#myb>, Son giriş tarihi: 06. Haziran, 2016.
- Moreau C., A. Finiels, L. Vanoye, 2006, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 253, 165–169.
- Namiki, M. 1988, Chemistry of Maillard reactions: Recent studies on the browning reaction mechanism and the development of antioxidants and mutagens. In 'Advances Food Research', C. O. Chishester, B. S. Schweigert (Ed.), Academic Press, 32; p. 116-184, London.
- Nakajima K, Baba Y, Noma R, Kitano M, Kondo JN, Hayashi S, et al., 2011, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O as a heterogeneous catalyst with water-tolerant Lewis acid sites, *J Am Chem Soc.*; 133:4224–7.
- Otomo, R., Yokoi, T., Kondo, J. N. Tatsumi T., 2014, Dealuminated Beta zeolite as effective bifunctional catalyst for direct transformation of glucose to 5-

- hydroxymethylfurfural, *Applied Catalysis A: General* 470, 318–326.
- Pedrosa A. M. G., Souza M. J.B., Melo D. M.A., Araujo A. S., 2006. Cobalt and nickel supported on HY zeolite: Synthesis, characterization and catalytic properties, *Materials Research Bulletin* 41, 1105–1111.
- Ren, Q., Huang, Y., Ma, H. Gao, J. Xu, J. 2014, Catalytic conversion of carbohydrates to 5-hydroxymethylfurfural promoted by metal halides, *Chinese Journal of Catalysis*, 35, 496–500.
- Rackemann, D.W., Bartley, J.P., Doherty, W.O.S., 2014. Methanesulfonic acidcatalyzed conversion of glucose and xylose mixtures to levulinic acid and furfural, *Ind. Crop. Prod.*, 52, 46–57.
- Roma'n-Leshkov Y, Barrett CJ, Liu ZY, Dumesic JA., 2007, Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates, *Nature*; 447:982–6.
- Rosatella, A.A., Simeonov, S.P., Frade, R.F.M., Afonso, C.A.M., 2011, 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: biological properties, synthesis and synthetic applications, *Green Chem.*, 13, 754–793.
- Saha, B., Bohn, C.M., Abu-Omar, M.M., 2014, Zinc-assisted hydrodeoxygenation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-dimethylfuran, *ChemSusChem.*, 7, 3095–3101.
- Sarier N., Onder, E., Ersoy, S. The modification of Na-montmorillonite by salts of fatty acids: An easy intercalation process, *Colloids Surf. A* 371 (2010), 40–49.
- Seo, J.A., Oh, J., Kim, D.J., Kim, H.K. and Hwang, Y.H. 2004, Making monosaccharide and disaccharide sugar glasses by using microwave oven, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 333; 111–114.
- 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, 212–232.
- Silva, B.; Figueiredo, H.; Santos, V. P.; Pereira, M. F. R.; Figueiredo, J. L.; Lewandowska A. E.; Banares, M. A.; Neves, I. C.; Tavares, 2011, T.; J. Hazard. Mater., 192: 545–553.
- Takagaki A, Ohara M, Nishimura S, Ebitani K. A., 2009, one-pot reaction for biorefinery: combination of solid acid and base catalysts for direct production of 5-hydroxymethylfurfural from saccharides, *Chem Commun.*, 41:6276–8.
- Tan, M. X.; Zhao, L.; Zhang, Y. G., 2011, Production of 5-hydroxymethyl furfural from cellulose in CrCl<sub>2</sub>/Zeolite/BMIMCl system. *Biomass Bioenergy*, 35, 1367–1370.

- Van Dam, H. E.; Kieboom, A. P. G.; Van Bekkum H., 1986, The conversion of fructose and glucose in acidik madia:formation of hydroxylfurfural, *Starch/Stärke*, 38, 95.
- Wang, C. Shi H., Li Y., (2012) Synthesis and characterization of natural zeolite supported Cr-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts, *Applied Surface Science* 258, 4328–4333.
- Wang, T.F., Nolte, M.W., Shanks, B.H., 2014, Catalytic dehydration of C-6 carbohydrates for the production of hydroxymethylfurfural(HMF) as a versatileplatform chemical, *Green Chem.*, 16, 548–572.
- Wang Y., Tong, X., Yan, Y. Xue, S., Zhang, Y., 2014, Efficient and selective conversion of hexose to 5-hydroxymethylfurfural with tin–zirconium-containing heterogeneous catalysts, *Catalysis Communications*, 50, 38–43.
- Widjaya, R. R., Soegijono, B., Rinaldi N. (2012) Characterization of Cr/Bentonite and HZSM-5 Zeolite as Catalysts for Ethanol Conversion to Biogasoline, *Makara Journal of Science*, 16/1, 65-70.
- White J.S., 2014, Sucrose, HFCS and Fructose:History, Manufacture, Composition, Applications and Production, *High Fructose Corn Syrup, Sucrose and Health*, Springer Science+Business Media New York.
- Yadav J. S., Reddy B. V. S., Sunitha V., Reddy K. S., Ramakrishna K. V. S., 2004, Montmorillonite KSF-catalyzed one-pot synthesis of hexahydro-1H-pyrrolo[3,2-c] quinoline derivatives, *Tetrahedron Letters*, 45, 7947-7950.
- Yan HP, Yang Y, Tong DM, Xiang X, Hu CW.,2009, Catalytic conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural over SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid acid catalysts, *Catal Commun.*;10:1558–63.
- Yang FL, Liu QS, Yue M, Bai XF, Du YG. ,2011,Tantalum compounds as heterogeneous catalysts for saccharide dehydration to 5-hydroxymethylfurfural, *Chem Commun.*;47:4469–71.
- Yuan, Z. S.; Xu, C. B.; Cheng, S. N.; Leitch, M.,2011, Catalytic conversion of glucose to 5-hydroxymethyl furfural using inexpensive cocatalysts and solvents. *Carbohydr. Res.*, 346, 2019–2023.
- Yurdakoc, M., Akcay, M., Tonbul, Y., Ok, F., Yurdakoc, K. (2008) Preparation and characterization of Cr- and Fe-pillared bentonites by using CrCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, Cr(acac)<sub>3</sub> and Fe(acac)<sub>3</sub> as precursors, *Microporous and Mesoporous Materials* 111, 211–218.
- Zhang, Z. H.; Wang, Q.; Xie, H. B.; Liu, W. J.; Zhao, Z. B.,2011, Catalytic conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural by germanium(IV) chloride in ionic liquids. *ChemSusChem.*, 4,131–138.

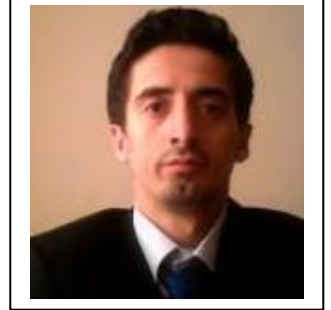
Zeolyst International, 2009, Zeolite FAQ's [Internet], Available from <http://zeolyst.com/html/faq.asp>, [ziyaret tarihi : 08 agustos 2015].

Zhao, H. B., Holladay, J. E., Brown, H., Zhang, Z. C., 2007, Metal chlorides ionic liquid solvents convert sugars to 5-hydroxymethylfurfural. *Science*, 316, 1597-1600.

Zhang, J., Cao, Y., Li, H., Ma, X. (2014) Kinetic studies on chromium-catalyzed conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural in alkylimidazolium chloride ionic liquid, *Chemical Engineering Journal*, 237, 55–61.



## ÖZGEÇMİŞ



### Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	AZİZ RAHMAN AYLAK
Uyruğu	T.C.
Doğum tarihi, Yeri	22.11.1987, İSTANBUL
Telefon	0212 546 05 21
E-mail	azizrahmanaylak@gmail.com
Web adres	

### Eğitim

Derece	Kurum/Anabilim Dalı/Programı	Yılı
Yüksek Lisans	İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü/ Kimya Müh. Anabilim Dalı /Proses ve Reaktör Tasarımı	2016
Lisans	Beykent Üniv./Müh. Mim. Fak./Kimya Mühendisliği	2012
Lise	Kırımlı İsmail Rüştü Olcay Anadolu Lisesi	2004

### Makaleler / Bildiriler

Akmaz S., Aylak A. R., Koç S. N, Gurkaynak M. A. The Production of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) from Glucose using Solid Catalyst, *ECCE10 (10th European Congress of Chemical Engineering)* Nice, France, 27 September-01 October 2015

Aylak A. R., Akmaz S., Koç S. N., 2016, An Efficient heterogeneous CrOx-Y zeolite catalyst for glucose to HMF conversion in [BMIM]Cl ionic liquids, *Particulate Science and Technology*, <http://dx.doi.org/10.1080/02726351.2016.1168895>