



T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



YÜKSEK LİSANS TEZİ

SELÜLOZDAN 5-HİDROKSİMETİLFURFURAL ÜRETİMİ

Esra SEZGİN

DANIŞMAN
Prof. Dr. Serkan Naci KOÇ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

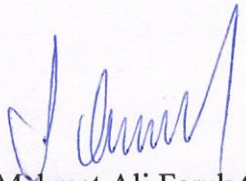
Proses ve Reaktör Tasarımı Programı


İSTANBUL-2018

Bu çalışma 14.12.2018 Tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı, Proses ve Reaktör Tasarımı Programı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

TEZ JÜRİSİ


Prof. Dr. Serkan Naci KOÇ
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi


Prof. Dr. Mehmet Ali Faruk ÖKSÜZÖMER
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi


Doç. Dr. Nil ACARALI
Yıldız Teknik Üniversitesi
Kimya- Metalurji Fakültesi



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa’nın aboneli olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin FYL-2016-21561 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Bu tez, 214M149 numaralı TÜBİTAK projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Tez çalışmamda bilgi ve tecrübesiyle beni yönlendiren ve çalışmalarına ışık tutan değerli hocam Prof. Dr. Mehmet Ali GÜRKAYNAK' a, bilgi ve birikimini çalışma boyunca ustalıkla sergileyen danışman hocam Prof. Dr. Serkan Naci KOÇ' a, çalışmanın her aşamasını takip ederek büyük bir özveri gösteren, bilgi ve birikimini esirgemeyen sevgili hocam Doç. Dr. Solmaz AKMAZ' a en içten teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca her ne zaman ihtiyacımız olsa sürekli yardımımıza koşan değerli hocam Prof. Dr. M. A. Faruk ÖKSÜZÖMER, Dr. Öğr. Ü. Gülşen ALBAYRAK ARI, Araş. Gör. Dr. Hasan ÖZDEMİR ve Araş. Gör. Dr. Vedat SARIBOĞA' ya teşekkür ederim.

Hayatımın her alanında sevincimi ve üzüntümü paylaştığım, her kararında en büyük desteğim annem Lutfiye SEZGİN' e, babam Mehmet SEZGİN' e, kardeşlerim Enes SEZGİN ve Betül SEZGİN' e, ayrıca en güzel vakitlerimi geçirdiğim kıymetlim Zehra SEZGİN' e hayatımı daha anlamlı kıldıkları için minnettarım.

Çalışmamın her aşamasını birlikte geçirdiğim, motivasyonumu hep yükselten arkadaştan öte hissettiğim dostlarım Merve ESEN' e, Serenay AKYOL' a, Metin SORMAGİR' e, Saliha KUNDUZ' a ve Melike OCAK' a her şey için çok teşekkür ederim. Birlikte zor bir seneyi paylaştığımız ve bu süreçte yanımda olan arkadaşım Büşra ÇALIŞ DOĞAN' a, yüksek lisans eğitimime başlarken yollarımızın kesiştiği Mehtap DER' e, sevgili arkadaşlarım Burcu AYGÜN' e ve Eda Hazal BARAN' a, Oya KOÇ ÖZDEMİR ve Yaşar ZENGİN' e teşekkürü borç bilirim.

Bu süreçte mesafe olarak uzak olduğumuz ama dostluklarıyla hep yanımda olan sevgili arkadaşlarım Feride AKYAVAŞOĞLU' na, Sebil ÇETİNKAYA' ya çok teşekkür ederim.

Çalışmam boyunca desteklerini esirgemeyen İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü çalışanlarına teşekkür ederim.

Kasım 2018

Esra SEZGİN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ	viii
TABLO LİSTESİ.....	xii
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xiv
ÖZET	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR	3
2.1. BİYOYAKITLAR VE BİYOYAKITLARIN ÖNEMİ.....	3
2.2. BİYOKÜTLENİN BİYOYAKITLARA DÖNÜŞÜMÜ.....	3
2.3. BAŞLICA KARBONHİDRATLAR.....	4
2.3.1. Glikoz	4
2.3.2. Fruktoz.....	5
2.3.3. Selüloz	6
2.4. 5-HİDROKSİMETİL FURFURAL (5-HMF).....	8
2.4.1. Heksozların dehidrasyonu ile 5-Hidroksimetil furfural üretimi.....	11
2.4.2. Selülozdan 5-HMF oluşum mekanizması	12
2.4.3. Selülozun HMF' ye dönüşümünde oluşması muhtemel yan ürünler	13
2.4.3.1. Huminler	13
2.4.3.2. Levunilik asit ve formik asit	13
2.5. 5-HİDROKSİMETİL FURFURAL (HMF) ÜRETİMİNDE KULLANILAN KATALİZÖRLER.....	14
2.5.1. Homojen Katalizörler	14
2.5.2. Heterojen Katalizörler	17
2.5.3. Katalizör Destek Maddeleri.....	20
2.5.3.1. Zeolitler.....	20
2.6. 5-HİDROKSİMETİL FURFURAL ÜRETİMİNDE KULLANILAN ÇÖZÜCÜLER	24
2.6.1. Su.....	24

2.6.2. İyonik Sıvı	24
2.6.3. Dimetil sülfoksit (DMSO)	26
2.6.4. Tetrahidrofur (THF)	26
3. MALZEME VE YÖNTEM	30
3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER	30
3.2. KATALİZÖRLERİN SENTEZ ÇALIŞMALARI	32
3.2.1. Sol-gel yöntemi ile Cr-Si/Al-O _x katalizörünün hazırlanması	32
3.2.2. Zeolit Destek Maddesi Kullanılarak Katalizörlerin Sentezi	33
3.2.2.1. Cr- Zeolit Katalizörlerinin Sentezi	34
3.2.2.2. Sülfonik asit bağlı USY (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =6) Zeolit Katalizörünün Hazırlanması	36
3.2.2.3. Seryum Emdirilerek Cr-USY (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =6) katalizörünün Hazırlanması	36
3.2.3. ZrO ₂ Katalizörünün Sentezi	36
3.2.3.1. Cr-ZrO ₂ Katalizörünün Sentezi	36
3.2.3.2. Sülfonik asit bağlı ZrO ₂ Katalizörünün Sentezi	37
3.2.4. ZrO ₂ -SiO ₂ metal oksit karışımlarının sentezi	37
3.3. KATALİZÖRLERİN KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI	37
3.3.1. X-Işını Kırınım Desenleri (XRD)	37
3.3.2. X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)	38
3.3.3. İndüktif eşleştirilmiş plazma-kütle spektroskopisi (ICP-MS)	38
3.3.4. Sıcaklık Programlamalı Desorpsiyon Analizi (NH ₃ -TPD)	38
3.4. SELÜLOZUN 5-HİDROKSİMETİL FURFURALA (HMF) DÖNÜŞÜM REAKSİYONLARI	38
3.4.1. Homojen katalizörler kullanılarak selülozun HMF' ye dönüşümü	39
3.4.2. Heterojen katalizörler kullanılarak selülozun HMF' ye dönüşümü	39
3.4.3. Kullanılan Deney Sistemleri	40
3.4.3.1. Yağ Banyosu Düzenegi	40
3.4.3.2. Ultrasound Sistemi	42
3.4.3.3. Yüksek Sıcaklık ve Basınca Dayanıklı Reaktör Sistemi	44
3.4.4. Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografi (HPLC) Cihazı	46
3.4.5. HMF Verimlerinin Hesaplanması	47
4. BULGULAR	48
4.1. SELÜLOZUN 5-HİDROKSİMETİL FURFURALA (HMF) DÖNÜŞÜMÜ REAKSİYON SONUÇLARI	48
4.1.1. Homojen Katalizörler ile Yapılan Çalışmalar	48

4.1.2. Heterojen Katalizörler ile Yapılan Çalışmalar	50
4.1.2.1. Zeolit destekli katalizörler ile selülozun HMF' ye dönüşümü	50
4.1.2.2. Farklı katalizörlerin selülozun HMF' ye dönüşümü reaksiyonuna etkisi	57
4.1.3. Farklı çözücülerin selülozun HMF' ye dönüşümündeki etkisi.....	58
4.1.3.1. Çift fazlı çözücü ortamında (THF/Su-NaCl) yapılan deneyler.....	68
4.1.4. Zeolit Katalizörleri ile Yapılan Reaksiyonlarda Ultrasound Etkisinin İncelenmesi	74
4.2. ZEOLİT KATALİZÖRÜNÜN TEKRAR KULLANILABİLİRLİK SONUÇLARI	78
4.3. KATALİZÖRLERİN KARAKTERİZASYON SONUÇLARI.....	81
4.3.1. X-Işını Kırınım Deseni (XRD) Sonuçları.....	81
4.3.2. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Sonuçları	83
4.3.3. ICP-MS Sonuçları	85
4.3.4. NH ₃ -TPD Analizi Sonuçları	85
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	87
KAYNAKLAR.....	94
ÖZGEÇMİŞ	100

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1: Biyokütlenin biyoyakıtlara dönüşümü.....	4
Şekil 2.2: Glikozun moleküler yapısı (Mirzaei ve Karimi, 2015).	5
Şekil 2.3: Fruktozun moleküler yapısı (Yoo ve diğ., 2017).....	5
Şekil 2.4: Selülozun moleküler yapısı (Hallac ve Ragauskas, 2011).....	6
Şekil 2.5: Selülozun asit katalizörlüğünde HMF' ye dönüşümü.....	7
Şekil 2.6: HMF' nin moleküler yapısı.	9
Şekil 2.7: HMF' den yola çıkılarak üretilebilecek bazı ürünler (Xiao ve ark., 2014).	10
Şekil 2.8: Heksozların dehidrasyonu ile HMF üretimi (Souza ve diğ., 2012).....	11
Şekil 2.9: Selülozdan asit katalizörlüğünde 5-HMF oluşum mekanizması (Song ve diğ., 2013).....	12
Şekil 2.10: Selülozun HMF' ye dönüşümü basamakları ve yan ürünler (Song ve diğ., 2013).....	13
Şekil 2.11: HMF' nin sulu ortamda levunilik asit ve formik asite ayrışması (Girisuta ve diğ., 2006).....	13
Şekil 2.12: Zeolit yapısını oluşturan TO ₄ düzgün dörtyüzlü yapısı (a), dörtyüzlülerin zincir bağlanmaları (b).	21
Şekil 2.13: Zeolit molekülünün yapısı, (Zeolit Y (a), Zeolit beta (b)) (Costa, 2013).	21
Şekil 3.1: Kalsine edilmiş Cr-Si/Al-O _x sol-jel katalizörü	33
Şekil 3.2: Zeolit katalizörüne krom emdirilmesi işleminin şematik olarak gösterimi	35
Şekil 3.3: Cr-USY (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =6) katalizörü	35
Şekil 3.4: Selülozun 5-HMF' ye dönüşümü reaksiyonları gerçekleştirilirken kullanılan yağ banyosu sistemi.....	41
Şekil 3.5: Reaksiyonların gerçekleştirildiği cam malzemeler.....	41
Şekil 3.6: Deneylerin yürütüldüğü ultrasound sistemi.....	43
Şekil 3.7: Yüksek Sıcaklık ve Basınca Dayanıklı Reaktör Sistemi	45

Şekil 3.8: Selülozun 5-Hidroksimetil furfurala dönüşümü reaksiyon sisteminin şematik gösterimi.....	45
Şekil 3.9: Analizlerde kullanılan Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografi (HPLC) Cihazı.....	46
Şekil 4.1: CrCl ₃ .6H ₂ O katalizörü ile 130°C 60 dk' da yapılan reaksiyon için (a) Selülozun iyonik sıvı ortamında çözünmesi aşaması (b) Reaksiyon sonrası oluşan ürünler.....	49
Şekil 4.2: Farklı Si/Al oranlarına sahip zeolit katalizörleri kullanılarak mikrokristal selülozun HMF' ye dönüşümünde iyonik sıvı çözücü ortamında elde edilen % HMF verimleri (Reaksiyon Şartları: 130°C 60 dk, BMIM[Cl] iyonik sıvı: 1 g, Katalizör: 0,1 g, MCC: 0,1 g).....	52
Şekil 4.3: 130°C 60 dk' da mikrokristal selülozun farklı miktarlarda Cr-USY (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =6) zeolit ve MCC kullanılarak iyonik sıvı çözücü ortamında dönüşümü sonucu elde edilen % HMF verimleri.....	53
Şekil 4.4: 130°C' de mikrokristalin selülozun iyonik sıvı çözücü ortamında HMF' ye dönüşümünde USY (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =6) ve Cr-USY (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =6) zeolit katalizörü kullanılarak elde edilen HMF verimleri (Reaksiyon şartları: Sıcaklık: 130°C, 10 g iyonik sıvı, katalizör: 0,25 g, MCC: 0,25 g).....	55
Şekil 4.5: Farklı sıcaklık ve sürelerde mikrokristalin selülozun Cr-USY (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =6) zeolit katalizörü kullanılarak iyonik sıvı ortamında dönüşümü sonucu elde edilen % HMF verimlerinin değişimi (Reaksiyon şartları: BMIM[Cl] = 10 g, 1 g katalizör, 1 g MCC).....	57
Şekil 4.6: Mikrokristal selülozun USY (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =6) zeolit katalizörü kullanılarak farklı oranlardaki İyonik Sıvı/Su çözücü ortamında HMF' ye dönüşümünde elde edilen HMF verimleri (Reaksiyon Şartları: 130°C 60 dakika, Çözücü= 1 g, Katalizör: 0,1 g, MCC: 0,1 g).....	60
Şekil 4.7: 165°C' de mikrokristalin selülozun kromsuz USY (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =6) zeolit katalizörü kullanılarak HMF' ye dönüşümünde farklı BMIM[Cl]-DMSO çözücü oranlarının HMF verimi üzerindeki etkisi (Reaksiyon şartları: Sıcaklık: 165°C, 5 g çözücü, katalizör: 0.25 g, MCC: 0.25 g (a) iyonik sıvı/DMSO: (75-25), (b) iyonik sıvı/DMSO: (50-50), (c) iyonik sıvı/DMSO: (25-75)).....	62
Şekil 4.8: Farklı sıcaklıklarda mikrokristalin selülozun kromsuz USY (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =6) zeolit katalizörü kullanılarak iyonik sıvı/DMSO çözücü ortamında elde edilen % HMF verimleri (Reaksiyon şartları: Toplam 10 g reaksiyon çözeltisi, iyonik sıvı/DMSO = (50:50), 0,25 g katalizör, 0,25 g MCC).	64
Şekil 4.9: Farklı sıcaklıklarda mikrokristalin selülozun Cr-USY (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =6) zeolit katalizörü kullanılarak iyonik sıvı/DMSO çözücü ortamında elde edilen % HMF verimlerinin sıcaklık ve zamanla değişimi (Reaksiyon şartları: Toplam 10 g reaksiyon çözeltisi, iyonik sıvı/DMSO = (50:50), 0,25 g katalizör, 0,25 g MCC).	66
Şekil 4.10: Mikrokristal selülozun iyonik sıvı/DMSO (50:50) çözücü ortamında HMF' ye dönüşümünde Cr-Beta (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =28) H zeolit katalizörü kullanılarak farklı	

sıcaklıklarda elde edilen HMF verimleri (Reaksiyon şartları: Sıcaklık: 155°C, 165°C, 175°C, 10 g çözücü, Katalizör: 0,25 g, MCC: 0,25 g).....	68
Şekil 4.11: USY (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =6) zeolit katalizörü kullanılarak, selülozdan farklı sıcaklık ve sürelerde elde edilen HMF verimleri (Reaksiyon şartları; katalizör: 0.2 g, MCC: 0.3 g, THF: 17.8 g, H ₂ O:4 g NaCl: 1.5 g).	71
Şekil 4.12: Cr-USY (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =6) ve USY (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =6) zeolit katalizörleri kullanılarak selülozdan farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen HMF verimleri (Reaksiyon şartları: katalizör: 0.2 g, MCC: 0.3 g, THF: 17.7 g, H ₂ O:4 g NaCl: 1.5 g).....	72
Şekil 4.13: Kromlu ve kromsuz zeolit katalizörlerin selülozdan elde edilen HMF verimlerinin karşılaştırılması (Reaksiyon şartları: katalizör: 0.2 g, MCC: 0.3 g, THF: 17.7 g H ₂ O:4 g, NaCl: 1.5 g).	73
Şekil 4.14: Mikrokristal selülozun 5-Hidroksimetil furfurala dönüşümünde, iyonik sıvı/DMSO çözücüsü ortamında ultrasound ile önışleme tabi tutulmasının dönüşüm üzerindeki etkisi (Reaksiyon Şartları: Sıcaklık: 165°C, 20 g çözücü, İyonik Sıvı-DMSO: (50-50), USY (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =6) zeolit katalizörü: 0,25 g, MCC: 0,25 g).....	75
Şekil 4.15: 165°C’ de mikrokristal selülozun Cr-USY (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =6) zeolit katalizörü kullanılarak iyonik sıvı/DMSO çözücü ortamında HMF’ ye dönüşümünde ultrasound işlemin HMF oluşumu üzerine etkisi (Reaksiyon şartları: Sıcaklık: 165°C, 10 g çözücü, iyonik sıvı/DMSO= (50:50) Katalizör: 0,25 g, MCC: 0,25 g).....	77
Şekil 4.16: USY Cr-SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =6 zeolit katalizörünün iyonik sıvı ortamında 130°C’ de 60 dakikada tekrar kullanılabilirliği.	78
Şekil 4.17: Beta Cr-SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =28 zeolit katalizörünün iyonik sıvı ortamında 130°C’de 60 dk. ‘de tekrar kullanılabilirliği.....	79
Şekil 4.18: USY Cr-SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =6 zeolitin DMSO çözücüsünde 160°C’ 30 dk ‘da tekrar kullanılabilirliği.	80
Şekil 4.19: Beta Cr-SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =28 zeolitin DMSO çözücüsünde 160°C’ 30 dk ‘da tekrar kullanılabilirliği.....	80
Şekil 4.20: USY (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =6) zeolitin H formu ve Cr yüklü kalsine edilmiş kromlu formunun XRD desenleri.	82
Şekil 4.21: USY (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =15) zeolitin H formu ve Cr yüklü kalsine edilmiş kromlu formunun XRD desenleri.	82
Şekil 4.22: Beta (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =28) zeolitin H formu ve Cr yüklü kalsine edilmiş kromlu formunun XRD desenleri.	83
Şekil 4.23: Cr-USY (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =6) zeolitin XPS sonuçları.....	84
Şekil 4.24: Cr-Beta (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =28) zeolitin XPS sonuçları.....	84

Şekil 4.25: USY ve kalsine CrO_x-USY zeolitin NH₃-TPD sonuçları86



TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1: Heterojen Katalizörlerin Sınıflandırılması	18
Tablo 2.2: Düşük Si/Al oranına sahip zeolitler ile yüksek Si/Al oranına sahip zeolitlerin karşılaştırılması.....	23
Tablo 3.1: Kullanılan kimyasal maddeler.....	31
Tablo 3.2: Katalizör olarak ve katalizörlerin sentez çalışmalarında kullanılan kimyasal maddeler	32
Tablo 3.3: Deneylerde kullanılan zeolitlerin özellikleri	33
Tablo 4.1: α -Selüloz ve mikrokristalin selülozun farklı miktarlarda iyonik sıvı ortamında elde edilen % HMF verimleri.....	49
Tablo 4.2: $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve CuCl_2 katalizörü kullanıldığında elde edilen % HMF verimlerinin karşılaştırılması	50
Tablo 4.3: Farklı $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranına sahip zeolit varlığında iyonik sıvı ortamında elde edilen % HMF verimleri.....	51
Tablo 4.4: Cr-USY($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit katalizörü varlığında mikrokristalin selülozun HMF' ye dönüşümünde iyonik sıvı miktarının etkisi.....	53
Tablo 4.5: USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit katalizörü ile Cr-USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit katalizörünün 130°C ' de farklı reaksiyon sürelerinde % HMF verimleri	54
Tablo 4.6: Cr-USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit kullanılarak farklı sıcaklık ve sürelerde elde edilen % HMF verimleri.....	56
Tablo 4.7: Farklı katalizörler kullanılarak selülozun HMF' ye dönüşümü reaksiyonunda elde edilen % HMF verimleri (Reaksiyon Şartları: 130°C 60 dk, iyonik Sıvı: 1 g, Katalizör: 0.1 g, MCC: 0.1 g).....	58
Tablo 4.8: Mikrokristal selüloz için USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit katalizörü kullanılarak farklı oranlardaki İyonik sıvı/Su çözücü ortamında HMF verimleri.....	59
Tablo 4.9: Kromlu USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit katalizörü kullanılarak iyonik sıvı/DMSO (75:25) çözücü ortamında mikrokristalin selülozun reaksiyonu sonucu elde edilen % HMF verimleri	60
Tablo 4.10: Farklı oranda iyonik sıvı/DMSO çözücü karışımı için kromsuz USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit kullanılarak mikrokristalin selüloz ile elde edilen % HMF verimleri	61

Tablo 4.11: İyonik sıvı/DMSO (50:50) oranı kullanılarak kromsuz USY (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =6) zeolit katalizörü ile farklı sıcaklıklarda elde edilen % HMF verimleri	63
Tablo 4.12: Kromsuz zeolit katalizörü kullanılarak 165 °C' de iyonik sıvı ve iyonik sıvı/DMSO (50:50) çözücü ortamında mikrokristalin selülozdan elde edilen HMF verimleri	65
Tablo 4.13: Farklı sıcaklıklarda iyonik sıvı/DMSO (50:50) oranı kullanılarak Cr-USY (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =6) zeolit ile mikrokristalin selülozdan elde edilen % HMF verimleri	66
Tablo 4.14: Cr-Beta (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =28) zeolit katalizörü kullanılarak iyonik sıvı/DMSO (50:50) çözücü ortamında farklı sıcaklıklarda yapılan reaksiyonlarda elde edilen % HMF verimleri.....	67
Tablo 4.15: Farklı sıcaklık ve sürelerde (THF/H ₂ O-NaCl) reaksiyon ortamında mikrokristalin selüloz ile yapılan reaksiyonlardan elde edilen % HMF verimleri.....	69
Tablo 4.16: USY (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =6) zeolit katalizörü kullanılarak selülozdan farklı sıcaklık ve sürelerde elde edilen HMF verimleri (Reaksiyon şartları; katalizör: 0.2 g, MCC: 0.3 g, THF: 20 ml, H ₂ O:4 g NaCl: 1.5 g, 2 bar azot gazı).....	70
Tablo 4.17: Cr-USY (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =6) ve USY (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =6) zeolit katalizörleri kullanılarak selülozdan farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen HMF verimleri (Reaksiyon şartları; katalizör: 0.2 g, MCC: 0.3 g, THF: 17.7 g, H ₂ O:4 g NaCl: 1.5 g, 180°C, 2 bar azot).....	72
Tablo 4.18: Kromlu ve kromsuz zeolit katalizörlerin selülozdan oluşan HMF verimleri (Reaksiyon şartları: katalizör: 0.2 g, MCC: 0.3 g, THF: 17.7 g H ₂ O:4 g, NaCl: 1.5 g, 180 °C ve 2 saat, 2 bar azot	73
Tablo 4.19: 165°C' de mikrokristalin selülozun iyonik sıvı/DMSO (50:50) çözücü ortamında kromsuz USY (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =6) katalizörü varlığında yapılan reaksiyonlarda ultrases önişlem-önişlemsiz elde edilen % HMF verimleri	74
Tablo 4.20: 155°C' de USY (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =6) zeolit katalizörü varlığında selülozun HMF' ye dönüşümü üzerine ultrasound sistemin etkisi	76
Tablo 4.21: 165°C' de Cr-USY (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =6) zeolit katalizörü kullanılarak iyonik sıvı/DMSO çözücü ortamında üç farklı sistemde elde edilen % HMF verimleri.....	77
Tablo 4.22: TOSOH firmasından temin edilen zeolitlerin özellikleri	81
Tablo 4.23: Farklı zeolit katalizörlerinin ICP-MS analizlerine göre yapılarındaki Cr yüzdeleri	85

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler Açıklama

rpm	: devir/dakika
dk	: dakika
mL	: mililitre

Kısaltmalar Açıklama

BHMF	: 2,5-Bishidroksimetilfuran
BMIM[Cl]	: 1-butil-3-metilimidazolium klorür
EMIM[Cl]	: 1-etil-3-metilimidazolium klorür
BET	: Brunauer, Emmet ve Teller
DFE	: Diformilfuran
DHMTDF	: 2,5-Dihidroksimetil tetrahidrofuran
DMF	: 2,5- Dimetilfuran
DMSO	: Dimetilsülfoksit
FDCA	: 2,5 Furandikarboksilik asit
FFCA	: 5 formil- 2-furan karboksilik asit
HMF	: 5-Hidroksimetil furfural
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi
ICP-MS	: İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektroskopisi
MCC	: Mikrokristalin selüloz
NH₃- TPD	: Amonyak-Sıcaklık Programlı Desorpsiyonu
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskopisi
XRD	: X-Işını Kırınımı
XPS	: X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
THF	: Tetrahidrofuran
LA	: Levunilik asit
FA	: Formik asit

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SELÜLOZDAN 5-HİDROKSİMETİLFURFURAL ÜRETİMİ

Esra SEZGİN

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Serkan Naci KOÇ

Son yıllarda, mevcut yakıt tüketiminin artması ve küresel iklim değişikliğine neden olan fosil yakıtların olumsuz etkileri nedeniyle, biyokütle kaynakları dünya çapında önem kazanmıştır. Biyokütle, doğal karbon döngüsünün bir parçası olduğundan, sürdürülebilir kimya ve çevre dostu proseslerin gelişimi için de etkili yenilenebilir bir kaynaktır. 5-hidroksimetil furfural (HMF), biyokütleden elde edilen yakıt kimyasallarına dönüşebilen bir ara üründür. Selüloz doğada en çok bulunan biyokütle kaynağıdır ve bu çalışmanın temelini selülozun, petrol bazlı organik ürünlerin eldesinde etkili olan 5-hidroksimetil furfurala (HMF) dönüşümü oluşturmaktadır.

Selülozun HMF' ye dönüşümünde öncelikle homojen katalizörlerin etkisi incelenmiştir. Reaksiyonlarda en iyi aktiviteyi gösteren homojen katalizör ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ile 130°C 60 dk' da iyonik sıvı ortamında molce %40.3 HMF verimi elde edilmiştir. Homojen katalizörlerle yapılan çalışmalara ek olarak, katı katalizörler sentezlenmiştir. 5 farklı zeolit destek maddesine Cr emdirilerek iyonik sıvı, DMSO gibi farklı çözücülerdeki etkinlikleri incelenmiştir. Cr-USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) ve Cr-Beta ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=28$) zeolit ile yağ banyosu sisteminde iyonik sıvı ortamında elde edilen % HMF verimleri sırasıyla 34.3 ve 34.1'dir. En yüksek verimlerin elde edildiği bu iki katalizörle daha kapsamlı çalışmalar yapılmıştır. Farklı reaksiyon sıcaklıkları ve sürelerinde reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Çift fazlı reaksiyon sistemi (THF/su) ile 180°C sıcaklıkta 120 dakikada %44.7 HMF verimi elde edilmiştir. Ek olarak, zeolit destekli katalizörlerle yapılan çalışmalarda, selülozdan HMF oluşumu üzerine ultrasound etkisi

araştırılmıştır. Zeolit katalizörlerinin tekrar kullanılabilirlik denemeleri hem iyonik sıvı hem de DMSO ortamında yapılmıştır. Katalizörlerin karakterizasyonu için X Işını kırınım deseni (XRD), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), asidik sitelerin karakterizasyonu için Sıcaklık Programlamalı Desorpsiyon (NH₃-TPD) analizi yapılmıştır. Katalizörlerin içerdikleri metal miktarları İndüktif Kapling Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS) ile belirlenmiştir.

Kasım 2018, 118 sayfa.

Anahtar kelimeler: Selüloz, 5-Hidroksimetil furfural, çözücü, iyonik sıvı, biyoyakıt, biyokütle



SUMMARY

M.Sc. THESIS

PRODUCTION OF 5-HYDROXYMETHYLFURFURAL FROM CELLULOSE

Esra SEZGİN

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Name of Department

Supervisor : Prof. Dr. Serkan Naci KOÇ

In recent years, biomass resources have gained worldwide importance because of the adverse effects of fossil fuels that have caused global climate change and increased fuel consumption. Since biomass is part of the natural carbon cycle, it is also an effective renewable resource for the development of sustainable chemistry and environmentally friendly processes. 5-Hydroxymethyl furfural (HMF) is an intermediate that can be converted to biomass derived fuel chemistries. Cellulose is the most abundant biomass source in the environment, and the basis of this work is the conversion of cellulose to 5-hydroxymethyl furfural (HMF), which is effective to obtain of petroleum-based organic products.

The effect of homogeneous catalysts on the conversion of cellulose to HMF has been investigated. In the reactions, the highest activity of homogeneous catalyst ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) was obtained 40.3 % moles of HMF in BMIMCl ionic liquid at 130°C for 60 minutes. In addition to studies with homogeneous catalysts, the effect of the use of solid catalysts on the conversion of cellulose to HMF has been investigated and so solid catalysts have been synthesized. Five different zeolite support materials were impregnated with Cr to investigate their activity in different solvents such as ionic liquid, DMSO. The highest yields in the reactions with 5 different Cr-zeolite catalysts were obtained with Cr-USY ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 6$) and Cr-Beta ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 28$) zeolite (% HMF yields 34.1% and 34.3% respectively) in ionic liquid medium. These catalysts were reacted at different temperatures and times using dimethyl sulfoxide

(DMSO) solvent. In the two phase reaction system (THF/water) at a temperature of 180°C and 120 minutes, a yield of 44.7 % HMF was obtained. In addition, ultrasound effects on the formation of HMF from cellulose were investigated in studies with zeolite supported catalysts. Reusability trials of zeolite catalysts were carried out both in ionic liquid and DMSO medium. X-ray diffraction pattern (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for the characterization of crystal structures and Temperature Programmed Desorption (NH₃-TPD) analysis for the characterization of acidic sites were performed for the characterization of the catalysts. The amount of metal contained in the catalysts was determined by Inductive Coupling Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS).

November 2018, 118 pages.

Keywords: Cellulose, 5-hydroxymethyl furfural, solvent, ionic liquid, biofuel, biomass



1. GİRİŞ

Küresel ısınmayla birlikte artan endişeler, bilim insanlarını yenilenebilir biyokütle kaynaklarına yönlendirmiştir. Fosil yakıtların ve petrol bazlı ürünlerin doğaya verdikleri zararlar ve enerji taleplerindeki artış, biyokütleyi değerli kimyasallara ve yenilenebilir yakıt bileşenlerine dönüştürmek için yeni katalitik proseslerin araştırılmasını teşvik etmiştir (Vyver ve diğ., 2011). Bu biyokütle kaynakları önümüzdeki süreçlerde, yakıtların ve kimyasalların eldesinde fosil yakıtlara alternatif olarak kullanılabilir. Yenilenebilir biyokütle kaynaklarından petrolden elde edilen kimyasal ve yakıtların üretimi kimya endüstrisinin sürdürülebilirliği açısından önemlidir (Qi ve diğ., 2011).

Dünyanın en büyük organik hammadde kaynaklarından biri olan selüloz, her yıl doğada 40 milyar ton yenilenmektedir. Çoğunlukla kâğıt ve ambalaj endüstrisinde ham madde olan selüloz, 200 milyon tonun üzerinde işletilmektedir. Son dönemde bilim insanları, selülozun katalitik kademeli reaksiyonları (örneğin; hidrojenasyon, hidrojenoliz, oksidasyon) üzerine yoğunlaşmıştır ve bunlar bir araya getirildiğinde endüstriyel ara ürünlerin ve değerli kimyasalların sentezi gerçekleştirilmiştir (Vyver ve diğ., 2011).

Karbonhidratların asit katalizli dehidrasyonu ile üretilen 5-Hidroksimetilfurfural (HMF), yüksek katma değerli bir kimyasal ve biyoyakıt üretiminde öncü madde olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle selülozik atıkların ve monosakkaritlerin HMF üretiminde kullanımına yönelik çalışmalar hız kazanmaktadır. Monosakkaritlerin 3 mol H₂O kaybedilmesiyle elde edilen furan türevi olan HMF, gelecekte önemli yenilenebilir enerji kaynaklarından birisi olması beklenmektedir (Kazi ve diğ., 2011). HMF üretiminde başlangıç maddesi olarak glikoz, fruktoz, sellobiyoz, sukroz, inülin veya selüloz gibi sakkaritler kullanılabilir (Rosatella ve diğ., 2011).

Selülozun 5-hidroksimetil furfurala (HMF) dönüşümü, bilim insanlarının ilgi alanı olmuştur. Selülozik biyokütlenin monomeri olan glikoza ve daha sonra önemli bir yakıt katkı maddesi olan HMF'ye dönüşümü çalışmaları günümüzde hızlı bir şekilde devam etmektedir. Selülozun hidrolizinde HCl, H₂SO₄ ve HF gibi mineral asitlerin kullanımı selülozun hidrolizini hızlandırması nedeniyle halen uygulanmaktadır ancak atık asit oluşumu ve korozyon tehlikesi bu uygulamada zorluklara neden olmaktadır. Mineral asitlerin yerine çevre dostu katalizör ve

Çözücülerin kullanılması ile ilgili çalışmalar devam etmektedir. Selülozun kontrollü bir şekilde hidrolizi için, seyreltik asitler tercih edilmektedir. Bu nedenle sıvı asit ve katı asit katalizörler selülozun depolimerizasyonu için kullanılmaktadır. Sıvı asit katalizörler ile daha iyi sonuçlar alınsa da katalizörün geri kazanımı yönünden katı asit katalizörlerinin kullanımı yaygınlaşmaktadır. Bu reaksiyonda kullanılan birçok katalizör vardır ancak pek azı zamanla kararlı, geri dönüştürülebilir ve istenen üründe seçimlidir. Bu sorunlar yan ürünlerin de ortamda var olmasından ileri gelmektedir. Safılaştırma ve ayırma yöntemleri, bu sorunların bazılarını çözmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla beraber, ayırma işlemleri maliyeti arttırmaktadır ve oluşan ürünü ticari açıdan daha az tercih edilir hale getirmektedir (Alonso ve diğ., 2012). Heterojen katalizörler, özellikle çevre dostu olmaları, daha ekonomik ve yeniden kullanılabilir olmaları nedeniyle homojen katalizörlere göre bu reaksiyonda daha fazla avantajlar sunmaktadır. Ayrıca reaksiyonlarda kullanılan çözücü sistemlerinde, süperkritik ve subkritik çözücü teknolojisi uygulanmıştır, bu çözücüler ile selüloz daha küçük moleküllere çok kısa bir zamanda ayrışabilmektedir. İyonik sıvılar selülozun HMF' ye dönüşümünde, selülozu çözmedeki başarısından ötürü tercih edilse de yüksek maliyeti nedeniyle farklı çözücülere yönelmek zorunlu hale gelmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. BİYOYAKITLAR VE BİYOYAKITLARIN ÖNEMİ

Fosil yakıtlardan üretilen enerjinin maliyetinin fazla olması ve çevreye verilen zararlar göz önünde bulundurulduğunda, biyokütle kaynaklarının biyoyakıtta dönüşümü kaçınılmaz olarak görülmelidir. Biyoyakıt, yenilenebilir bitki ve hayvan malzemelerinden üretilen bir enerji türüdür. Biyodizel (bitkisel yağlar ve sıvı hayvan yağları), ve biyogaz (hayvan gübresinden üretilen metan ve benzeri) içeren etanol biyoyakıtlara örnek olarak verilebilmektedir. Biyoyakıtlar, sıvı veya gaz formunda en kullanışlı haldedir çünkü taşınması, iletilmesi ve temiz şekilde yakılması daha kolay olmaktadır.

Enerji endüstrisinde birçok biyoyakıtın temiz ve yenilenebilir özelliklerinden dolayı biyoyakıtlar, geleneksel üretim teknolojileri yerine, fosil yakıtların tüketimini azaltmak için alternatif kaynaklar olarak araştırılmaktadır. Fosil yakıt kullanımı, küresel iklim değişikliği için önemli bir faktör olan CO₂'nin atmosfere salınımına neden olur. Yenilenebilir kaynak olarak biyokütle, doğal karbon döngüsünün bir parçası olmakla beraber atmosferdeki net CO₂ emisyonlarını artmasına neden olmamaktadır. Kimya ve enerji endüstrisi için sürdürülebilir kaynaklar, yenilenebilir kaynaklara dayalı hammadde gerektirmektedir. Büyük petrol şirketleri dahi, ileri biyoyakıt araştırmalarına büyük yatırımlar yapmaktadır. Hem biyokütle optimizasyonunda hem de biyokütlenin yakıtlara dönüştürülmesinde temel teknoloji iyileştirmelerinin ve bilimsel atılımların gerekliliği de belirtilmektedir.

Enerji güvenliği ve karbon dioksit emisyonu biyoyakıtların tercih edilmesini sağlarken, biyoyakıt üretiminin dezavantajlarından biri, biyolojik ürünler üretmek için gerekli olan büyük miktarda tarıma elverişli toprağın kullanılmasının toprak erozyonu, ormansızlaşma, gübre akışı ve tuzluluk gibi sorunlara yol açabilmesidir.¹

2.2. BİYOKÜTLENİN BİYOYAKITLARA DÖNÜŞÜMÜ

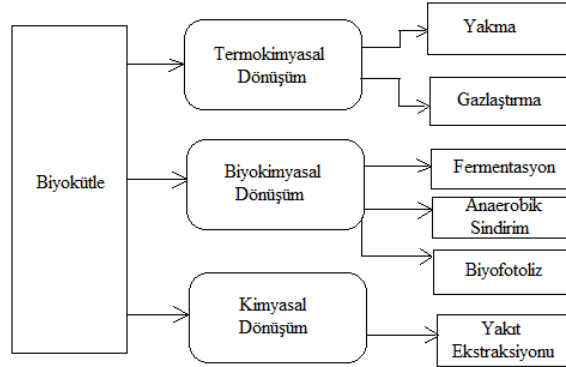
Bitkilerin fotosentez süreci boyunca başlangıçta güneş enerjisinden aldıkları, ekosistemde bu bitkileri tüketen hayvanların da ürettikleri atıklarda depolanan enerji biyokütle enerjisi olarak tanımlanmaktadır. Yakıtta çevrilebilen bu enerji türü, yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak

¹ <https://www.investopedia.com/terms/b/biofuel.asp>

karşımıza çıkmaktadır ve fosil yakıtlar kadar çevreye zararlı ürünlerin salınımına neden olmamaktadır (Demirbaş, 2009).

Biyokütle olarak belirtilen atık kâğıt, odun artıkları, tarımsal tortular gibi odunsu selülozik maddeler, bitkisel ve hayvansal atıklar, yakıt üretiminde önemli kaynaklar olarak bilinmektedir. Dünyada biyokütle üretimi yılda 146 milyar ton olarak tahmin edilmektedir.

Biyokütle; selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşmaktadır. Selüloz, β -1,4 bağları olan D-glukopiranoz monomerlerinin bir polisakkaritidir. Hemiselüloz ise beş karbonlu şekerlerin (ksiloz, arabinoz) ve altı karbonlu şekerlerin (galaktoz, glikoz) bir polisakkaritidir. Diğer bir bileşen olan lignin ise odunsu biyokütlenin hücre duvarında bulunan çok dallı aromatik bir polimerdir (Zhang ve diğ., 2015). Selülozik kaynaklar, doğada bol miktarda bulunmaları, yenilenebilir olmaları ve insan besin zincirine dahil olmamalarından dolayı en önemli biyokütle kaynaklarından biridir. Biyokütleden elde edilen beş ve altı karbonlu karbonhidratlar, doğrudan kimya endüstrilerde yapı taşı olarak kullanılamaz. Buradaki zorluk, beş ve altı karbonlu şekerleri biyokütle bazlı karbonhidrat ve petrol bazlı organik maddeler arasındaki ara ürünlere dönüştürmektir (Yousef ve diğ., 2013). Biyokütlenin biyoyakıtlara dönüşümü Şekil 2.1' de görüldüğü gibi beş şekilde olabilmektedir.



Şekil 2.1: Biyokütlenin biyoyakıtlara dönüşümü

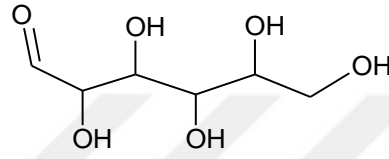
2.3. BAŞLICA KARBONHİDRATLAR

2.3.1. Glikoz

Glikoz, insan vücudunda beyin hücreleri ve diğer organlar için temel enerji kaynağı olmakla birlikte, biyorafineride plastikler ve yakıtlar için önemli bir monosakkarittir. Ağırlıklı olarak

nişastadan; su içinde jelatinleşme ile alfa amilazlar tarafından maltodekstrinlere hidroliz ile ve farklı enzimlerle hidrolizi ile elde edilmektedir (Kobayashi ve Fukuoka, 2013).

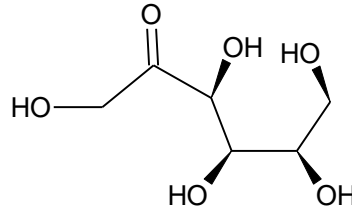
Glikoz, doğada en fazla bulunan heksoz olduğundan HMF üretiminde tercih edilen bir kaynaktır. Glikoz, selülozun bir monomeri ve bazı kimyasal maddelerin üretilebilmesi için de bir başlangıç maddesidir (Chidambaram ve Bell, 2010). Ham madde olarak glikozun kullanılmasındaki en önemli zorluklardan biri glikoz halkasının kararlılığını koruyamıyor olmasıdır (Nikolla ve diğ., 2011).



Şekil 2.2: Glikozun moleküler yapısı (Mirzaei ve Karimi, 2015).

2.3.2. Fruktoz

Glikozun bir izomeri olan fruktoz, genellikle meyvelerin yapısında bulunan altı karbonlu bir monosakkarittir. Beyaz katı bir görünüşü olan fruktoz, suda kolaylıkla çözünür. Glikoz ile aynı element kompozisyonunu paylaşır ancak farklı bir kimyasal yapıya sahiptir. Glikozdan iki kat daha tatlı olan fruktoz; gıda ve içecek endüstrilerinde yaygın olarak kullanılan bir şekerdir. Ayrıca nem tutma özelliği ile cilt ve saç nemlendiricilerinde kullanıldığında ürünlerin raf ömrünün uzatılmasına destek olmaktadır (Yoo ve diğ., 2017). Fruktoz kullanılarak 5-HMF üretimi yaygın bir yöntem olmasına rağmen, fruktozun doğada fazla bulunmaması ve pahalı oluşu kullanımını sınırlandırmaktadır (Bai ve diğ., 2018).

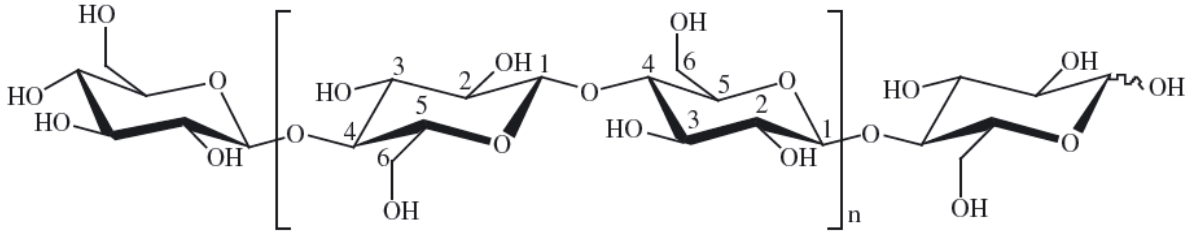


Şekil 2.3: Fruktozun moleküler yapısı (Yoo ve diğ., 2017).

2.3.3. Selüloz

Selüloz, doğada bol miktarda bulunan bir biyokütle kaynağıdır ve neredeyse tüm bitkilerde ligninle birlikte hücre duvarının en önemli unsurudur. Selüloz, düzenli β -1,4-glikozid bağı aracılığıyla birbirlerine bağlanan glikoz birimlerinin uzun zincirli bir polisakkaritidir (Kumar ve ark., 2015). Selüloz, çeşitli reaksiyonlar sonucu glikoz monomerlere ayrışabilmektedir. Selülozun ham madde olarak kullanılması ile kimyasalların ve yakıtların, selülozun katalitik reaksiyonu yoluyla elde edilmesi oldukça önemlidir (Alonso ve diğ., 2012).

Selülozun moleküler yapısı, C4 ve C1 karbon atomlarındaki hidroksi grupları arasında lineer olarak bağlanmış β -D-anhidroglukopiranoz birimlerinden (AGUs) oluşmaktadır. Bu şekilde, selüloz zincirleri tipik olarak ağaç hamurunda yaklaşık 300-1700 ve pamuk veya diğer bitki liflerinde 800-10000 anhidroglukopiranoz birimi içermektedir (Vyver ve diğ., 2011).



Şekil 2.4: Selülozun moleküler yapısı (Hallac ve Ragauskas, 2011).

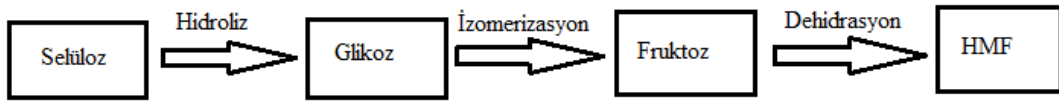
Selüloz zincirinde çok sayıda mevcut olan hidroksil grubu, hücre içi ve molekül içi hidrojen bağlarını oluşturur ve bu şekilde selülozun kristal yapısı meydana gelmektedir. Kristal yapısına göre selüloz, en az yedi bilinen (I_{α} , I_{β} , II, III_I, III_{II}, IV_I ve IV_{II}) allomorfik forma sınıflandırılabilir (Hallac ve Ragauskas, 2011). Doğal selüloz olarak bilinen Selüloz I, kökenine bağlı olarak iki kristal formun değişik oranlarda karıştırılmasıyla (I_{α} ve I_{β}) oluşmuştur. X-Işını ve nötron kırınımı kullanılarak her iki formun kristal yapısına dair bilgiye ulaşılmaktadır. I_{α} selülozda tüm zincirler, kristalografik olarak aynı olmasına rağmen, konformasyonda her bir zincirdeki alternatif glikoz birimleri biraz farklılık göstermektedir. Bunun aksine I_{β} selüloz, iki farklı zincirin değişik katmanlarında düzenlenmiş hallerine sahiptir.

Mikrokristalin selüloz (MCC); lifli, yarı kristal madde olan doğal alfa selülozun seyreltik mineral asitlerle hidrolizi yoluyla endüstriyel ölçekte elde edilmektedir. Hidroliz esnasında,

ulaşılabilir amorf bölgeler hidrolize olmakta ve polimerizasyon derecesi daha düşük olan bir ürün elde edilmektedir. MCC, selülozun saflaştırılmış, kısmen depolimerize, lifli olmayan formudur ve önemli bir dolgu maddesidir. Farklı kaynaklardan elde edilen selülozun özellikleri (nem içeriği, kristalinite, gözenek yapısı, molekül ağırlığı, yüzey alanı vb.) farklı olduğu için, elde edilen mikrokristalin selülozun özellikleri de farklı olmaktadır (El-Sakhawy ve Hassan, 2007). MCC' nin kimyasal kompozisyonu ve fiziksel yapısı, kullanılan ham maddenin karakteristiğine ve proses şartlarına önemli ölçüde bağlıdır (Shanmugam ve diğ., 2015).

Odun ve kağıt hamurunun ana bileşeni olan alfa selüloz; en yüksek polimerizasyon derecesine sahip ve en kararlı olan selüloz tipidir. Keten ve pamuk yüksek oranlarda alfa selüloz içermektedir. Hücre çeperi içerisinde yer alan, selüloz dışındaki polimerik amorf hidrokarbonlara da hemiselüloz denilmektedir.

Glikoz ve saf fruktozdan yüksek verimle 5-HMF üretimi mümkün olmasına rağmen, büyük ölçekli ve sürdürülebilir 5-HMF üretimi, ham madde olarak selülozik biyokütle gerektirmektedir. Selülozun kristal yapısı ve karmaşık molekülü, sulu ve yaygın organik çözücüler içerisinde tam olarak çözünmemesine neden olmaktadır ve 5-HMF' ye verimli bir şekilde dönüşmesini zorlaştırmaktadır (Yousef ve diğ., 2013). Selülozun reaksiyonunda kullanılan çözücü büyük önem taşımaktadır. İyonik sıvılar, DMF ve dimetil sülfoksit (DMSO); selülozu çözmek için uygun çözücüler olmakla beraber 5-HMF üretiminde iyi bir reaksiyon ortamı hazırladıkları bilinmektedir (Zhang ve diğ., 2016).



Şekil 2.5: Selülozun asit katalizörlüğünde HMF' ye dönüşümü

Selülozun HMF' ye dönüşümü ile ilgili literatürde yapılan çalışmalar aşağıda belirtilmiştir.

Almeida ve arkadaşları (2015), sol-gel metodu ve emdirme yöntemiyle elde ettikleri farklı Lewis asidik sitelere sahip $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ ve $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ katalizörlerini kullanarak 190°C sıcaklıkta 4 saatte paslanmaz çelik reaktörde %12 HMF verimi elde etmişlerdir. Selüloz

dönüşümleri sırasıyla, katalizör kullanılmadan %15, TiO₂ katalizörü kullanıldığında % 20, H₂SO₄ katalizör olarak kullanıldığında % 25, TiO₂/SO₄²⁻- 25 katalizörü için %27, TiO₂/SO₄²⁻- 30 ve TiO₂/SO₄²⁻-35 katalizörlerinde ise % 35 elde etmişlerdir. Yaptıkları çalışmada en yüksek HMF verimini, H₂SO₄ katalizör olarak kullandıklarında %24 olarak bulmuşlardır. Katalizör kullanmadıklarında ise HMF verimini %9 olarak elde etmişlerdir. Asidik sitelerdeki artışın selüloz dönüşümüne olumlu katkı sağladığını ifade etmişlerdir (Almeida ve diğ., 2015).

Tan ve arkadaşları (2011), selülozun 1-butil-3-metilimidazolyum klorürde (BMIMCl) ile düşük sıcaklıkta (<120°C) krom katalizörü kullanarak HMF' ye dönüşümünü incelemişlerdir. Selülozun hidrolizini desteklemek ve HMF' nin yan ürünlere ayrışma sürecini yavaşlatmak için orta asidik özelliği olan katalizör kullanmışlardır. HY zeolit ile 120°C 6 saatte %36 HMF verimi elde etmişlerdir. HY zeolit in asidik özelliği ve büyük gözenekli yapısı sayesinde, HMF üretiminde organik ve mineral asitlerden daha yüksek verim elde etmişlerdir (Tan ve diğ., 2011).

Shirai ve arkadaşları (2017), katı asit katalizörü varlığında kesikli reaktör kullanarak selülozun HMF' ye dönüşümünü incelemişlerdir. Hazırladıkları katalizörlerin gözenek yapısı ve asidik özelliklerini araştırmak için Brunauer-Emmett-Teller ölçümü yapmışlardır. Katalizörün asit miktarının artırılması, Brønsted tipi katalizör (Al-SBA-15) için HMF oluşumunu desteklemiştir. Zr-SBA-15/SO₄²⁻ katalizörleri kullanılarak katalizörün asit miktarının HMF seçiciliği üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Zr miktarının %1' den %20' ye çıkarılmasıyla katalizörün asit içeriği %7.1' den %51.8 µmol/g a yükselmiştir. Yüzey zirkonyum metal tabakayla kaplandığından dolayı, zirkonyum miktarındaki artış BET yüzey alanını düşürmüştür. Katalizörün gözenek boyutunda önemli bir fark oluşmamıştır. Artan asit miktarı HMF' nin yan ürünlere dönüşmesine neden olmuştur. Bu nedenle, selülozun HMF' ye dönüşümünde HMF' nin seçimliliği için katalizörün asit miktarının kontrolünün önemli olduğunu belirtmişlerdir (Shirai ve diğ., 2017).

2.4. 5-HİDROKSİMETİL FURFURAL (5-HMF)

5-hidroksimetil furfural (HMF), heksoz şekerlerin dehidrasyon ürünüdür. 5-hidroksimetil-2-furankarboksaldehit ve 5-hidroksimetil-2-furaldehit olarak da bilinen HMF, yüzyılı aşkın bir süredir araştırılmaya devam etmektedir. HMF; erime noktası 28-34°C, kaynama noktası 114-116°C arasında olan 1,206 g/cc yoğunluğa sahip sarı renkli katı bir maddedir. Su, etanol,

metanol, aseton, benzen gibi çeşitli çözücülerde çözüldüğü bilinmektedir (Mukherjee ve diğ., 2015). Bal gibi doğal ürünlerde bulunmasının yanı sıra; süt, meyve suları, alkollü içecekler dahil ısıtılmış işleme görmüş gıda ürünlerinde de bulunmaktadır.

Furan halkası içeren molekül hem aldehit hem de alkol fonksiyonel gruplarını bünyesinde barındırmaktadır.

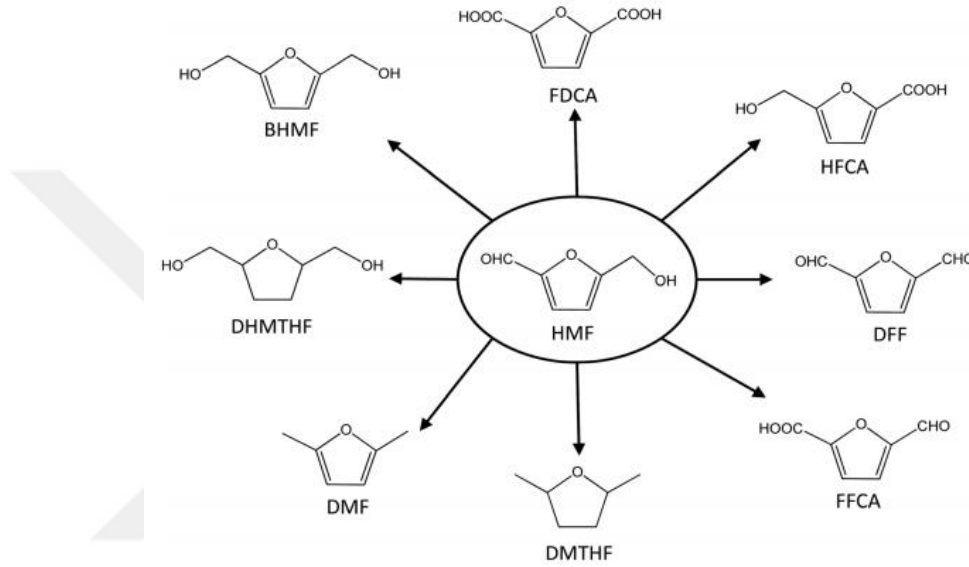


Şekil 2.6: HMF' nin moleküler yapısı.

HMF' nin moleküler yapısı incelendiğinde, 2,5- konumlu hidroksil ve aldehit grupları; metil, etoksilihidroksil, karboksil grupları ve aldehit gibi başka fonksiyonel gruplara kolaylıkla dönüştürülebilmektedir. Bir aromatik aldehit olan 5-hidroksimetil furfural yani HMF, biyokütle kaynakları ile biyokimyasallar arasında bir köprü olarak düşünülmektedir. 6 karbonlu şekerlerin (örneğin glikoz, fruktoz, selüloz vb.) dehidrasyonundan elde edilen HMF, üst katma değerli pek çok kimyasal için bir ara maddedir ve ılıman tepkime koşullarında selüloz ve hemiselülozların hidrolizi ile oluşan fruktoz veya glikozdan üretilmektedir. Sonrasında ise HMF; 2,5-dimetil furan (DMF) gibi çeşitli furan türevlerinin hidrojenasyon/ hidrojenoliz yoluyla eldesinde kullanılabilir (Zhang ve diğ., 2015).

HMF, petrol bazlı endüstriyel kimya teknolojisi ile biyokütle bazlı karbonhidrat kimyasını birleştiren bir ara bileşendir. Biyokütle kaynaklı kimyasallar arasında 5-HMF, birçok kimyasal maddenin ana bileşimidir (Bai ve diğ., 2018). Ayrıca HMF, değerli kimyasalların üretiminde kullanılan petrol bazlı ürünlerin yerini alabilecektir. Yenilenebilir biyokütle kaynaklarından sıvı alkanların üretilmesi adına da önemli bir ara üründür (Huber ve diğ., 2005). Benzer şekilde HMF, katalitik olarak 2,5-dimetilfurana (DMF) indirgenebilmekte ve sonrasında bu bileşik yüksek kalorili biyoyakıt olarak kullanılabilir (Somers ve diğ., 2013). Günümüzde, HMF' nin çok yönlü uygulama alanı olmasına rağmen, yüksek üretim maliyeti, düşük ürün seçiciliği endüstriyel uygulamalar için kullanımını sınırlandırmaktadır. HMF üretmek için mevcut sistemler, asit katalizörlerin kullanımını gerekli kılmaktadır. Asit katalizörlerin kullanımındaki dezavantajlar; onların çeşitli yan reaksiyonlara neden olması ve ürünün saflaştırma maliyetini önemli ölçüde arttırmasıdır (Kumar ve diğ., 2015).

HMF, yakıt bileşeni olarak bilinen birçok kimyasalın üretiminde kullanılabilir. Hidroksil gruplarının oksidasyonu ile 2,5-diformilfurana (DFF), formil gruplarının oksidasyonu ile 5-hidroksimetil furanoik asite (HFCA), her iki grubun oksidasyonu ile de 2,5-furandikarboksilik asite (FDCA) dönüşmektedir. Oksidasyon reaksiyonları için kullanılan katalizörler; Pd, Pt, Au ve Ru gibi soy metallerdir ve bunlar genellikle Pb ve metal oksitlerle yükseltilebilir reaksiyonda kullanılmaktadırlar (Alonso ve diğ., 2012).



Şekil 2.7: HMF' den yola çıkılarak üretilebilecek bazı ürünler (Xiao ve ark., 2014).

Çeşitli biyokütle kaynakları kullanılarak 5-hidroksimetil furfural (HMF) üretimi ile ilgili literatürde yapılan çalışmalar aşağıda verilmiştir.

Dumesic ve arkadaşları, HMF' nin sıvı alkanların üretimi için kullanılabilirliğini göstermişlerdir. Ayrıca HMF' nin hidrojene edilmesiyle üretilen dimetil furan, direkt yüksek ısı değerli yakıt olarak kullanılabilir.

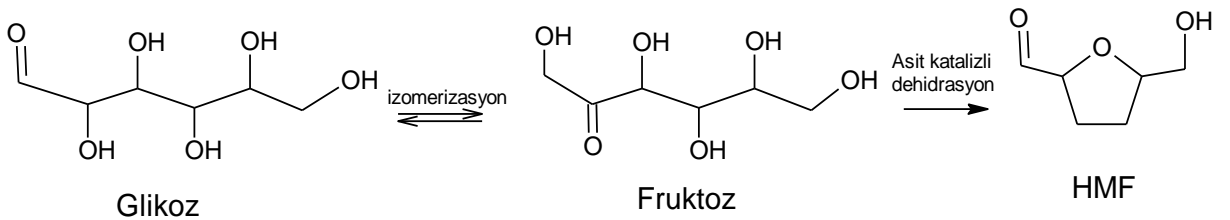
Sun ve arkadaşları (2016), nanokristal selülozun 5-hidroksimetil furfurala katalitik dönüşümünü incelemişlerdir. 35°C 3 saat reaksiyon şartlarında selülozun glikoza hidrolizinin gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Sülfürik asit konsantrasyonu ağırlıkça %62 olmuştur. Sülfürik asitin %78,3' ü geri kazanılmıştır. 160°C 3 saat reaksiyon yapıldığında ve sülfürik asit konsantrasyonu ağırlıkça %12 olduğunda sulu çözeltide en yüksek HMF verimi elde etmişlerdir. İnorganik tuzlarının ilave edilmesinin ve çift fazlı çözücü sistemlerinin katalitik

dönüşümdeki etkisini incelemişlerdir. Her ikisinin de HMF üretimine pozitif yönde etkilediğini görmüşlerdir. HMF verimi ve seçiciliği sırasıyla %21,0 ve %31,4' e kadar ulaşmıştır. 150°C 2,5 saatte glikozun tek fazlı çözücü sisteminde HMF' ye dönüşümü reaksiyonunu yapmışlardır. Sülfürik asitin ağırlıkça oranı arttıkça HMF veriminin arttığını gözlemleyerek sülfürik asit konsantrasyonunun etkisini incelemişlerdir. Ayrıca 5-HMF veriminin çift fazlı reaksiyon sisteminde, inorganik tuz ilavesinde de arttığını gözlemlemişlerdir.

2.4.1. Heksozların dehidrasyonu ile 5-Hidroksimetil furfural üretimi

5-Hidroksimetil furfural (HMF), fruktoz, glikoz, selüloz gibi 6 karbonlu şekerlerin 3 mol su molekülü kaybetmesi ile elde edilebilmektedir. Proses sade gibi görünmesine karşın, süreci karmaşık hale getiren HMF' nin levunilik asit ve formik asite hidrasyonu ve çözünmeyen huminlere çapraz polimerizasyonu içeren bir dizi yan reaksiyonun oluşumudur (Mukherjee ve diğ., 2015).

Karbonhidratların dehidrasyonu ile HMF üretiminde farklı reaksiyon sistemleri karşımıza çıkmaktadır. Bazıları katalitik olmayan sistemler kullanırken, diğerleri sıvı ve katı katalizör kullanarak sistemlerini geliştirmişlerdir (Mukherjee ve diğ., 2015). Heterojen katalizörler ile HMF' ye katalitik olarak dönüşüm, homojen katalizörlerin kullanımından kaynaklanan dezavantajların üstesinden gelebilmektedir (Liu ve diğ., 2015). HMF üretiminde kullanılan katalizörler; organik asitler, inorganik asitler, tuzlar, Lewis asitleridir. Son yıllarda, karbonhidrat dehidrasyon katalizörleri için birkaç yeni katalizör daha rapor edilmiştir. Asit katalizi (homojen sıvı, heterojen sıvı-sıvı, katı-sıvı ve gaz-sıvı) ve metal katalizi ile dehidrasyon reaksiyonları yapılabilmektedir (Rosatella ve diğ., 2011). HMF üretmek için en uygun metod, glikozun seçimli izomerizasyonu, ardından fruktozun asit katalizli dehidrasyonudur. Şekil 2.8.' de glikozdan 5-HMF üretimi görülmektedir.



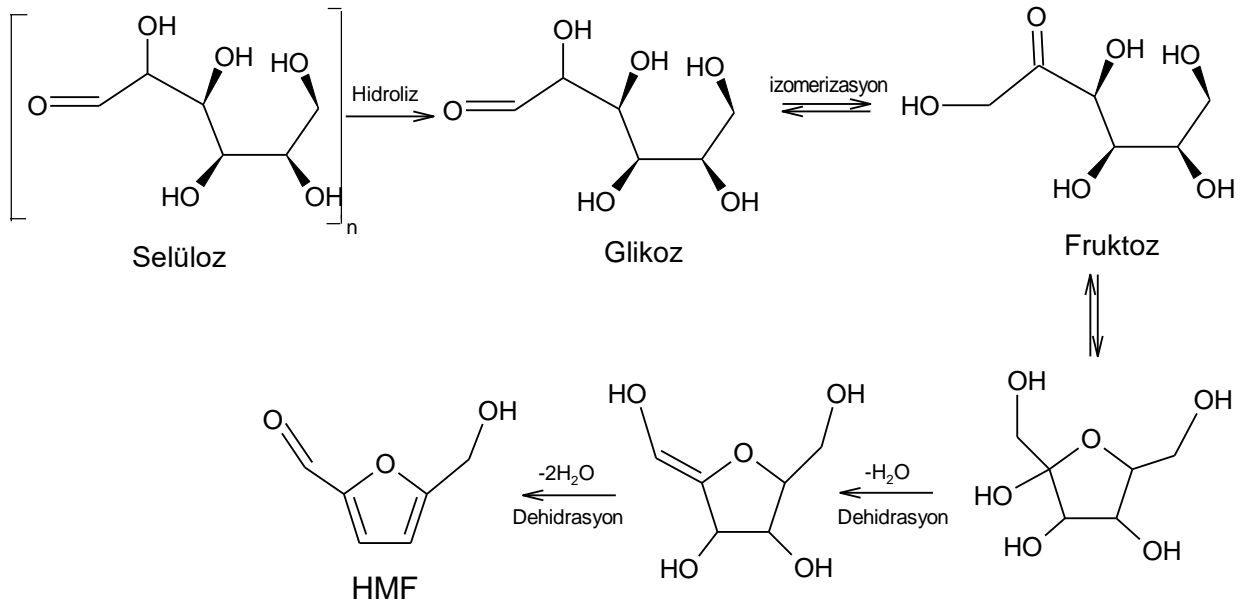
Şekil 2.8: Heksozların dehidrasyonu ile HMF üretimi (Souza ve diğ., 2012).

2.4.2. Selülozdan 5-HMF oluşum mekanizması

Selüloz, doğada bol miktarda bulunan bir karbonhidrat olmasına rağmen, heterojen doğasından dolayı yüksek verimle 5-HMF ye dönüştürmek zordur. 5-Hidroksimetil furfural (HMF), pek çok avantajından dolayı biyokütle kaynakları ve biyoyakıtlar arasında bir köprü olarak görülmektedir. HMF, selülozun ılıman reaksiyon şartlarında hidrolizinden direkt olarak elde edilen fruktoz ve/veya glikozdan elde edilebilmekte ve oluşan HMF çeşitli furan türevlerine ve kimyasallara dönüşebilmektedir.

Selülozun HMF' ye dönüşümü, öncelikle glikoza ayrışması ile başlamaktadır. Selülozun 1,4- β -glikozid bağlarını kırarak glikoza ayrışması asidik bir sistem içerisinde depolimerize olması ile meydana gelir. Ardından glikozun fruktoza izomerizasyonu gerçekleşir ve biyolojik bir katalizör, enzim ya da metal klorür varlığında fruktozun dehidrasyonu ile HMF oluşmaktadır. Bu katalizörler arasında, etkili bir şekilde izomerleştirme ve dehidrasyonu sağlayan metal klorürler oldukça tercih edilmektedir (Yang ve diğ., 2011).

Selüloz, hidroliz yoluyla bir aldehid kısmı (aldoheksoz) içeren altı karbonlu bir şeker olan glikoz ($C_6H_{12}O_6$) monomere dönüştürülmektedir. Selülozun hidrolizi enzimatik veya kimyasal olarak esasen asit katalizi ile gerçekleştirilir (Alonso ve diğ., 2012).

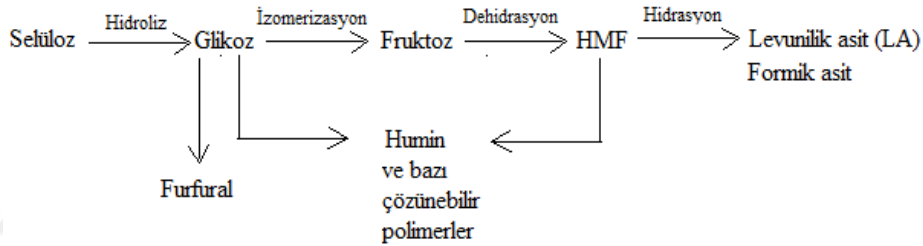


Şekil 2.9: Selülozdan asit katalizörlüğünde 5-HMF oluşum mekanizması (Song ve diğ., 2013).

2.4.3. Selülozun HMF' ye dönüşümünde oluşması muhtemel yan ürünler

2.4.3.1. Huminler

Biyokütlenin asit katalizli dönüşümü, humin olarak adlandırılan karbonlu bileşiklerin oluşumuna neden olmaktadır. Huminler, farklı oksijen fonksiyonel gruplarını içeren furan bakımından zengin bir polimer ağından oluşmaktadır. Patil ve arkadaşları (2011) yaptıkları çalışmada, huminlerin doğrudan şekerlerden oluşamayacağını, huminlerin elemental kompozisyonunun karbonhidratların dehidrasyonu esnasında şekerler, HMF ve ara maddelerin yoğunlaşma reaksiyonlarından kaynaklanacağını bildirmektedirler. HMF' nin asitle katalize edilmiş dönüşümü, yüksek sıcaklık ve basınçlarda yapıldığında huminlerin hidrotermal olarak oluşumu gerçekleşebilmektedir.



Şekil 2.10: Selülozun HMF' ye dönüşümü basamakları ve yan ürünler (Song ve diğ., 2013).

2.4.3.2. Levunilik asit ve formik asit

Selülozun HMF' ye dönüşümünde, reaksiyon ortamında HMF' nin bozunması ile levunilik asit ve formik asit karşımıza çıkmaktadır. Levunilik asit, keton ve karboksilik grubu olan suda çözünebilir organik bir bileşiktir. HMF' nin yüksek verimle elde edilebilmesi için bu iki yan ürünün oluşumu reaksiyonlarda istenmemektedir.



Şekil 2.11: HMF' nin sulu ortamda levunilik asit ve formik asite ayrışması (Girisuta ve diğ., 2006).

2.5. 5-HİDROKSİMETİL FURFURAL (HMF) ÜRETİMİNDE KULLANILAN KATALİZÖRLER

HMF genellikle çeşitli enzimler, mineral asitler, katı asitlerin varlığında glikoz ve onun izomeri olan fruktoz ile selüloz gibi sakkaritlerin hidrolizi yoluyla etkili bir şekilde sentezlenmektedir. Reaksiyonlarda homojen katalizörlerin kullanımı, sakkaritlerden HMF üretiminde daha etkili olsa da bu katalizörlerin çevresel etkileri ve reaksiyon ortamından geri kazanımının mümkün olmaması nedeniyle bu konuda katı asit katalizörlerle de çalışmalar yapılmıştır.

2.5.1. Homojen Katalizörler

Homojen katalizörler, reaktif ve ürünler ile aynı fazda olan katalizörlerdir. Şekerlerin HMF' ye dehidrasyonunu katalizleyebilen fazla sayıda inorganik ve organik asidik bileşik bulunmaktadır. Sülfürik asit, fosforik asit ve hidroklorik asit gibi mineral asitler düşük maliyetlerinden dolayı HMF sentezinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak çevre dostu olmaması açısından bu katalizörler kullanımı sorun teşkil etmektedir. Wolfrom ve arkadaşları (1948), glikozdan HMF' ye dönüştürülmesinde ana ve ara ürünlerin yapısını inceledikleri çalışmalarında katalizör olarak HCl kullanmışlardır. Homojen katalizör olarak CrCl_3 , CrCl_2 , AlCl_3 , SnCl_4 , RuCl_3 gibi metal klorürler de kullanılmaktadır. Bu katalizörler ile reaksiyonda elde edilen verimler iyi olmasına karşın, ürünlerden katalizörün ayrılması ve tekrar kullanılması önemli bir sorun olmaktadır. Bu nedenle, fosfatlı ya da sülfatlanmış metal oksitler, metal katkılı zeolitler gibi katalizörleri içeren farklı katı katalizörlerin araştırılması ve bu reaksiyonda kullanımı yaygınlaşmaktadır (Marianoua ve diğ., 2018). Bununla beraber homojen katalizörlerin en önemli avantajı, ürün seçiciliğinin yüksek olmasıdır (Rinaldi ve Schüth, 2009).

Literatürde yapılan çalışmalar, kuvvetli asidik reaksiyon ortamının selülozun glikoza hidrolizini teşvik ettiğini göstermiştir.

Yin ve arkadaşları (2011) yaptıkları çalışmada, asidik, nötr ve alkalın koşullar altında selülozun HMF' ye hidrotermal dönüşümünü incelemişlerdir. 275-320°C sıcaklık aralığında ve 0-30 dk'lık reaksiyon sürelerinde elde edilen en yüksek HMF verimlerinin asidik koşullarda olduğunu saptamışlardır. Reaksiyon süresinin ve sıcaklığının artmasıyla (>300°C) asidik ve nötr çözeltilerde, HMF' nin levunilik asite ayrıştığını gözlemlemişlerdir. Asidik sulu çözeltilerde selülozdan HMF oluşumunda reaksiyon orta sıcaklık ve kısa süre yapılmasının yan ürün

oluşumunu baskılayabileceğini belirtmişlerdir. Ayrıca bu çalışma, alkali koşullarda da selülozun HMF' ye dönüştürülebileceğini göstermiştir. Ancak, selüloz alkalın koşullar altında glikoza hidrolize olduktan sonra, glikoz früktoza izomerize olmadan asetik asit, formik asit gibi karboksilik asitler üretmiştir. Alkalın olan ortamın pH' ı bu asitler sayesinde düşerek HMF oluşumu az da olsa gerçekleşmiştir (Yin ve diğ., 2011).

Qi ve arkadaşları (2011), çalışmalarında mikrokristal selülozun ılıman şartlar altında iyonik sıvı kullanılarak iki adımda HMF' ye dönüşümünü amaçlamışlardır. İlk adımda, 1-etil-3-metil imidazolyum klorür (EMIM[Cl]) varlığında güçlü asidik katyon değiştirici reçine ile selülozun glikoza hidrolizinden yüksek glikoz verimi elde etmişlerdir. İkinci aşamada, reçineyi reaksiyon karışımından ayırarak ortama CrCl_3 eklenmiştir ve 5-HMF verimi molce % 75 elde edilmiştir. Selülozun iyonik sıvıda hidrolizi kademeli olarak su ilave edilmesiyle desteklenmiştir. Suyun kademeli olarak eklenmesinin, selülozun çözünürlüğü ve glikozun kararlılığı arasında bir denge oluşturduğunu gözlemlemişlerdir. Ancak EMIM[Cl] su konsantrasyonu ağırlıkça %10' a yükseltildiğinde çözülmüş selülozun çökebileceği, bu yüzden de verimin düşeceği şeklinde yorumlamışlardır (Qi ve diğ., 2011).

Zhang ve arkadaşları (2016), bu çalışmalarında kapalı bir reaktör içerisinde, mikrokristal selülozdan 5-HMF sentezine ilişkin bir yol izlemişlerdir. Reaksiyon ortamı olarak, ağırlıkça %71.6 ZnCl_2 sulu çözeltisinde 0.2 g mikrokristal selülozu $90\text{ }^\circ\text{C}$ ' de çözmüşlerdir. $150\text{ }^\circ\text{C}$ 40 dk da 0.2 mol/L HCl konsantrasyonu ile % 80.6 (molce) 5-HMF verimi elde etmişlerdir. Çözücü olarak metilizobütiletan (MIBK) kullanmışlardır. Sulu fazda önemli bir katalitik aktivite kaybı olmaksızın katalizörü tekrar kullanabilmişlerdir (Zhang ve diğ., 2016).

Shen ve arkadaşları (2014), mikrokristalin selülozun HMF' ye dönüşümü için InCl_3 katalizörünü $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ iki fazlı çözücü sisteminde kullanmışlardır. InCl_3 katalizörlüğünde $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ katalitik sisteminde $200\text{ }^\circ\text{C}$ 2 saatte HMF verimini %39.7 elde etmişlerdir. Bu sistem, glikoz, fruktoz, sukroz ve nişasta gibi diğer karbonhidratların HMF' ye dönüştürmede de etkinlik göstermiştir. HMF, levunilik asit ve laktik asitin kalitatif analizini GC-MS cihazı ile yapmışlardır. Su fazında HMF verimini (Verim: % 1,1) düşük elde etmişlerdir. Ayrıca levunilik asit, sorbitol ve organik asitlere (formik, laktik, asetik) de rastlamışlardır. $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ ortamında selülozun depolimerizasyonunun arttığını ve HMF veriminde (Verim: %22.4) de önemli ölçüde artış olduğunu görmüşlerdir. $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ çift fazlı sistem, sadece selülozun dönüşümünü değil aynı zamanda HMF'nin levunilik asite rehidrasyonunu da geliştirmiştir. Çift fazlı

sistemleri diğer karbonhidratlar için kullandıklarında farklı beslemeler için katalitik sistemin etkinliğini görmüşlerdir (Shen ve diğ., 2014).

Zhou ve arkadaşları (2015), selülozun metal klorürler (CrCl_3 , CuCl_2 , SnCl_4 , WCl_6) kullanılarak iyonik sıvı ortamında HMF' ye dönüşümünü incelemişlerdir. Sıcaklık, reaksiyon süresi, katalizör miktarı, BMIM[Cl]' nin saflığı gibi parametrelerin katalizörün performansı üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Atmosferik basınç altında 120°C ' de CrCl_3 katalizörünü kullanarak BMIM[Cl] ortamında HMF verimini %63 elde etmişlerdir. Toplam indirgenmiş şeker verimini ise %80 olarak bulmuşlardır. Selüloz kaynağı olarak filtre kâğıdı kullandıklarında %40 HMF verimi, pamuk kullandıklarında ise %12 HMF verimi elde etmişlerdir. Reaksiyonu başlatmadan önce mikrokristalin selülozu 100°C ' de iyonik sıvıda çözmüşlerdir. Sonra sıcaklığı, reaksiyon sıcaklığına getirerek katalizörü ilave etmişlerdir. En iyi katalitik performansı gösteren katalizörün CrCl_3 olduğunu belirlemişlerdir. 90°C ' den 140°C ' ye farklı reaksiyon sıcaklıklarında yapılan deneylerde, sıcaklıkla reaksiyon hızı artmasına rağmen, sıcaklık yüksek olduğunda ($>130^\circ\text{C}$) HMF üretiminin düştüğünü gözlemlemişlerdir. Bunun sebebini ise yüksek sıcaklıkta HMF' nin kararlılığını yitirmesi ve humin gibi yan ürünlerin oluşumuna neden olması şeklinde yorumlamışlardır. Çözücü ortamına su ilavesinin katalizörün etkinliğine olan etkisini incelediklerinde, %5' ten fazla su içeriğinin selülozun dönüşümünü düşürdüğünü görmüşlerdir (Zhou ve diğ., 2015).

Yousef ve arkadaşları (2013), selülozun HMF' ye dönüşümü için, 1-etil-3-metilimidazolyum klorür ([EMIM]Cl) iyonik sıvı ile tekli veya çift metal klorür katalizörleri kullanmışlardır. Çalışmada HMF ile birlikte, furfural (FF) ve 2-furil hidroksimetil keton (FHMK) oluşumu meydana gelmiştir. FeCl_3 katalizörü ile yapılan reaksiyonda toplam furan verimini %59.9 elde etmişlerdir. CrCl_3 kullandıklarında, selülozun HMF' ye dönüşümü için en etkili katalizör olduğunu (140°C 10 dk' da HMF verimi: % 35.6), düşük konsantrasyonlarda FHMK ve FF elde ettiklerini belirtmişlerdir. İki metal klorürün kombinasyonunu kullandıklarında, HMF oluşumunda en etkili metal klorür çifti $\text{CrCl}_3 / \text{CuCl}_2$ olmuştur (HMF verimi: %39.9). İki metal klorürün bir arada kullanılması, tek metal klorür kullanılarak yapılan reaksiyondan daha etkili olmuştur (Yousef ve diğ., 2013).

Tao ve arkadaşları (2012), mikrokristalin selülozun HMF' ye dönüşümünde 1- (4-sülfonik asit) bütül-3-metilimidazolyum hidrojen sülfat (İyonik sıvı-1) diğerlerinden daha iyi katalitik aktivite gösterdiğini tespit etmişlerdir. Cr^{+3} , Mn^{+2} , Fe^{+3} , Fe^{+2} , Co^{+2} metal iyonlarının diğer metal

iyonlara göre, MCC dönüşümünü %10-19 oranında arttırdığını ve ürünlerin seçiciliğinin de belirgin şekilde iyileştirildiğini belirlemişlerdir. 150°C 300 dakikada yapılan reaksiyonlarda MnCl₂ katalizörü ile (İyonik sıvı-1 çözücü) %37.5 HMF verimi elde etmişlerdir. Metal nitratların katalizlediği reaksiyonlar yapılarak, klorür ve sülfat katalizörleriyle karşılaştırmışlardır. Nitrat anyonlarının MCC hidrolizi üzerinde negatif etkisi olabileceğini düşünererek reaksiyon koşullarını optimize etmişlerdir (Tan ve diğ., 2012).

Su ve arkadaşları (2009), 80-120°C sıcaklıklarda 1-etil-3-metilimidazolyum klorür (EMIM[Cl]) ile CuCl₂ ve CrCl₂ metal klorür katalizörleri kullanılarak selülozun dönüşümünden elde ettikleri HMF verimlerini karşılaştırmışlardır. Tek başına metal klorürler kullanıldıklarında en iyi verimi CrCl₂ ile elde etmişlerdir, o da %10' un altındadır. Ağırlıkça çözücünün %10 u selüloz miktarı için, CuCl₂/CrCl₂ metal klorür karışımı kullanıldığında 120°C 4 saatte HMF verimini %43 elde etmişlerdir (Su ve diğ., 2009).

2.5.2. Heterojen Katalizörler

Heterojen katalizörler; reaktif ve üründen farklı fazda olan katalizörlerdir. Selülozun HMF' ye hidrolizinde etkili olan katı asit katalizörlerine örnek olarak zeolit, MCM-41 gibi destek maddeleri kullanılarak sentezlenen metal katalizörleri, ZrO₂-Al₂O₃, Sn-Montmorillonit, zirkonyum fosfat gibi katalizörler verilebilir. Heterojen katalizörler, reaksiyon sonrası ortamdaki ayrıştırmanın kolay olması sayesinde tercih edilmektedir (Rinaldi ve Schüth, 2009). Üründen kolaylıkla ayrılmaları sayesinde tekrar kullanımlarının mümkün olması, daha yüksek sıcaklıklarda çalışabilmesi ve ürün seçiciliğinin artması için katalizörün yüzey asitliğinin ayarlanabilmesi, katı asit katalizörlerinin kullanımını yaygınlaştırmıştır (Mukherjee ve diğ., 2015). Ancak tüm bu avantajlarına rağmen, filtrasyon yoluyla geri kazanımında ve ayırma işleminde katalizörün kaybı, bu katalizörlerin reaksiyonlarda kullanımında dezavantaj olmaktadır.

Tablo 2.1: Heterojen Katalizörlerin Sınıflandırılması

Sınıflandırma	Fonksiyonu	Örnek
Metaller	Hidrojenasyon, Hidrojenoliz, Oksidasyon	Ni, Pd, Pt (Cu), Ag
Metal Oksitler	Kısmi Oksidasyon	Kompleks metal molibdatlar, Çoklu metal oksit bileşikleri
Asitler	Dehidrojenasyon, Hidrasyon, Polimerizasyon	Mineral asitler, asit tipi iyon değiştirici reçine, H ₃ PO ₄ , SiO ₂ -Al ₂ O ₃ asidik formda zeolitler
Metal+asitler	Hidrojenoliz	Pt/asidik destek maddesi, Pd/zeolitler

Heterojen katalizörler kullanılarak yapılan çalışmalar aşağıda özetlenmektedir.

Yang ve arkadaşları (2015), katı süper asit katalizörler ile pamuk selülozunun bozunması için hidrotermal prosesi incelemişlerdir. Katalizör olarak SO₄²⁻/SnO₂, SO₄²⁻/TiO₂, SO₄²⁻/ZrO₂, SO₄²⁻/Fe₂O₃ ve SO₄²⁻/Al₂O₃, 5 farklı katı süper asit katalizör kullanmışlar ve katalizörleri emdirme yöntemi ile hazırlamışlardır. Kalsinasyon 550°C 3 saat boyunca gerçekleştirildikten sonra, SO₄²⁻/SnO₂ katalizörünün BET yüzey alanı 118.8 m²g⁻¹ a yükselmiştir. 190°C hidrotermal sentez sıcaklığında selülozun bozunması başarılı olmuştur ve yan reaksiyonların oluşumu önemli ölçüde sınırlandırılmıştır. Pamuk selülozun depolimerizasyonunda HMF' nin verimi ve seçiciliğini sırasıyla % 11 ve % 22 elde etmişlerdir. Glikozun dönüşümü ve seçiciliğini sırasıyla %26.8 ve %53.4 elde etmişlerdir. Katı asit katalizörlerin rejenerasyon ve tekrar kullanılabilirliği ile ilgili çalışmalar yapmışlardır. Çalışmalar sonucunda, HMF verimi için en etkili katalizörün (SO₄²⁻/SnO₂) olduğunu görmüşlerdir. Selülozun hidrotermal sentezle HMF' ye dönüşümünde (SO₄²⁻/SnO₂) katalizörü kullanarak reaksiyon sıcaklıklarının etkisini incelediklerinde uygun sıcaklığı 190°C olarak belirlemişlerdir. Kalsinasyon sıcaklığının katalitik performans üzerindeki etkinliğini incelediklerinde 550°C' ye kadar sıcaklığın aktiviteyi arttırdığı, bu

sıcaklıktan sonra ise aktivitede düşüş meydana geldiğini gözlemlemişlerdir. Kalsinasyon sıcaklığının düşük olmasının ise kristalizasyon için yeterli süper asit merkezlerini oluşturmada yeterli olmadığını belirtmişlerdir. Katalizörlerin rejenerasyonunda ise yıkama esnasında SO_4^{2-} gruplarının kaybindan ötürü katalizör etkinliğinin yavaş yavaş düştüğünü görmüşlerdir (Yang ve diğ., 2015).

Daorattanachai ve arkadaşları (2015), glikoz ve selülozun alkalın fosfat katalizörleri kullanarak hidroliz/dehidrasyonu sonucu 5-HMF' ye dönüşümünü incelemişlerdir. Katalizörleri, $CaCO_3$, $SrCO_3$ ve orto- H_3PO_4 ile aseton-su sisteminde klasik çöktürme yöntemiyle hazırlamışlardır. Kalsinasyon sıcaklığının, katalitik aktivite ve katalizörün kristal fazı üzerine etkisini gözlemlemişlerdir. Katalizörler arasında $900^\circ C$ ' de kalsine edilen $\alpha-Sr(PO_3)_2$ katalizörü en iyi katalitik performansı göstermiştir. Bu katalizörlerle, glikozun dehidrasyonundan % 21 HMF verimi, selülozdan ise %34.8 toplam HMF ve glikoz verimi elde etmişlerdir. Sr ve Ca fosfat katalizörleri, glikozun ve selülozun hidroliz/dehidrasyonunda katalitik performansı olumlu yönde etkilemişlerdir (Daorattanachai ve diğ., 2014).

Wang ve arkadaşları (2012), ilk adım olarak C5 şekerlerin Sn-Montmorillonit katalizörü kullanılarak yumuşak koşullar altında bifazik sistemde furfurala dönüşümünü, daha sonra C5 – C6 şekerleri karışımının benzer oranlarda eş zamanlı olarak furfural ve HMF' ye dönüşümünü araştırmışlardır. Reaksiyon sonrasında furfural ve HMF içeren üst organik fazı ortamından karmaşık saflaştırma ve ayırma işlemlerine gerek olmadan ayırmışlardır. Ksilozun Sn-Montmorillonit katalizörü tarafından THF/ H_2O -NaCl bifazik sisteminde, $160^\circ C$ 2 saat boyunca yapılan reaksiyon sonucunda furfural seçimliliği ve verimini sırasıyla %55.8 ve %55.5 olarak bulmuşlardır. Ksiloz konsantrasyonunu iki katına çıkardıklarında, furfuralın seçimliliği ve veriminin aynı reaksiyon koşullarında hala yüksek olduğunu görmüşlerdir (sırasıyla %52.5 ve % 52.4). Ksiloz ve glikoz karışımı (2:5 oranında) substratın tek bir reaktörde, yine aynı katalizör kullanıldığında, iki şekerin birbirini etkilemediğini ve furfural ve HMF verimlerinin sırasıyla %59 ve %71.4 olduğunu görmüşlerdir. Aynı reaksiyon sıcaklığında 8 saat sürede, lignoselülozik biyokütlenin (farklı kaynaklardan elde edilen) yine aynı katalizör ile reaksiyonunda elde edilen furfural ve HMF verimi sırasıyla %71.7 ve %33.5 olarak elde etmişlerdir. Sulu fazda ksiloz ve glikoza rastlamamışlardır, lignoselülozik biyokütlenin hızlı depolimerize olduğunu ve oluşan C5 ve C6 şekerlerinin ana ürünlere etkili bir şekilde dönüştüğünü görmüşlerdir. Reaksiyondaki yan ürünler (formik asit ve levunilik asit, humin) az

miktarda elde etmişlerdir. Katalizörün stabilitesinin iyi olduğunu, aktivitesindeki az miktardaki düşüşün katalizör üzerindeki aktif alanların huminler tarafından işgal edilmesi sebebiyle olabileceğini belirtmişlerdir (Wang ve diğ., 2012).

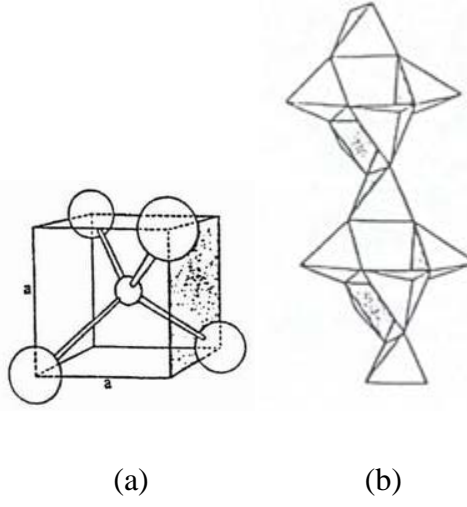
Souza ve arkadaşları (2012), 5-hidroksimetil furfural üretmek için glikoz veya fruktoz ile katalizör olarak hem Lewis hem de Brønsted asit bölgelerine sahip niyobik asit kullanmışlardır. Katalizör/glikoz oranı yüksek olduğunda, en yüksek HMF verimini %28 elde etmişlerdir. Reaktif çözücü olarak kullanılan asetik asit, formik asitin konsantre sulu çözeltileri fruktozun seçici dehidrasyonuna yol açmıştır. 150°C’ de 2 saatte HMF verimi %64’ e ulaşmıştır (Souza ve diğ., 2012).

2.5.3. Katalizör Destek Maddeleri

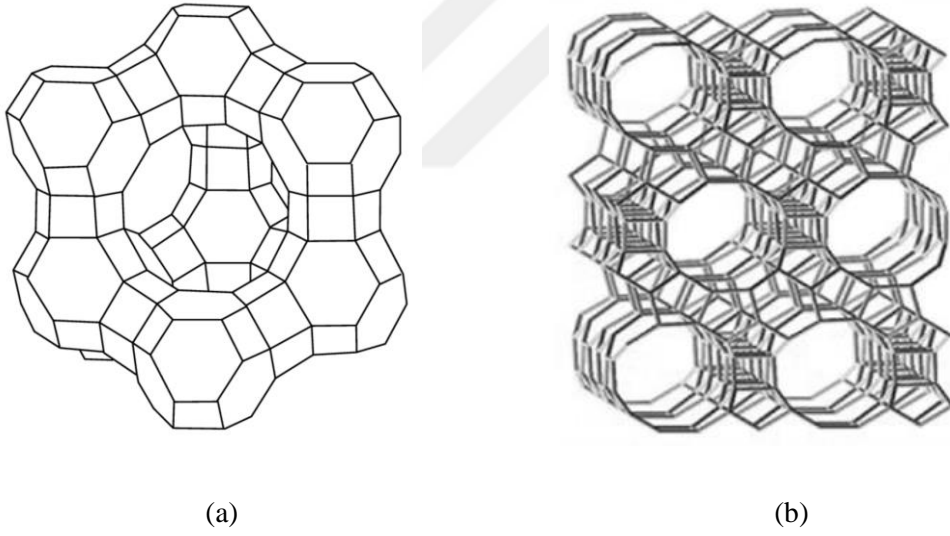
2.5.3.1. Zeolitler

Zeolitler, içerisinde alkali ve toprak alkali elementler barındıran kristal yapılu sulu alüminosilikatlardır. Doğada volkanik kayalarda, çeşitli jeolojik ve iklimsel şartlarda oluşmuş olan zeolit mineralleri doğal zeolitlerdir. En çok bilinen doğal zeolitler, klinoptilolit, şabazit, analsim, mordenit ve eriyonittir, Bunun yanında, çeşitli alkali ve toprak alkali hidroksit ve metal tuzlarının, silika ve alümina tozları ile jel aktifleştirici kullanılarak hidrotermal olarak laboratuvar ortamında sentetik zeolitlerin sentezi de mümkündür. En bilinen sentetik zeolitler zeolit A, X ve Y’dir. Şimdiye kadar bilinen 50 adet doğal zeolit türü ve 200 adet sentetik zeolit minerali bulunmaktadır. Günümüzde zeolit mineralleri, iyon değiştirebilme ve adsorban özelliği sayesinde moleküler elek olarak ayırma proseslerinde, atık su arıtılmasında, katalitik proseslerde katalizör olarak ve deterjan üretiminde kullanılmaktadır.

Şekil 2.12’ de görüldüğü gibi zeolitler, yapılarında SiO_4 ve AlO_4 tetrahedral tabakalardan oluşan zincirlerden meydana gelirler. Bu dörtyüzlülerin merkezinde Si ve Al atomu, köşelerinde ise O atomu bulunur. AlO_4 ve SiO_4 tetrahedral yapıları, oksijen atomlarını karşılıklı paylaşarak tek halkalı, çift halkalı veya kompleks halkalı ikincil yapı birimleri ile kesik küp, hegzagonal prizma ve oktahedral çok yüzlüleri meydana getirirler. Bu zincirler birbirlerine alkali (K, Na vb.) ve toprak alkali (Ca, Mg, Ba vb.) iyonlarıyla bağlanarak ortasında kanal gibi görünen açıklıkları oluşturarak zeoliti nihai yapısına ulaştırırlar. Bu kanal ve boşluklarda su ya da değişebilir iyonlar bulunmaktadır. Bu kanallar ve gözeneklerin kafes yapısı oldukça belirgindir, bu sayede bu mineral çok geniş bir yüzey alanına sahiptir (Min ve diğ., 2017).



Şekil 2.12: Zeolit yapısını oluşturan TO_4 düzgün dörtyüzlü yapısı (a), dörtyüzlülerin zincir bağlanmaları (b).



Şekil 2.13: Zeolit molekülünün yapısı, (Zeolit Y (a), Zeolit beta (b)) (Costa, 2013).

Zeolitlerin kimya endüstrisinde katalizör olarak kullanımı oldukça yaygındır. Mikrogözenekli yapıya sahip zeolitlerdeki güçlü asidik bölgelerin varlığı ve metal türlerini stabilize etmesi katalitik çalışmalarda kullanımının yaygın olmasını sağlamıştır (Groen ve diğ., 2004). Lewis asidik zeolitler; oksidasyon, hidrojenasyon, şeker izomerizasyonu da dahil olmak üzere önemli dönüşümleri katalize edebilmektedirler. Zeolitlerin diğer asidik yapılara göre bazı avantajları;

- Katalizörün kolay rejenerasyonu,
- Termal stabilitesi ve buna bağlı olarak yüksek reaksiyon sıcaklıklarında çalışmaya olanak tanınması,
- Çift fonksiyonlu katalizörlerin kolaylıkla hazırlanması,
- Toksik olmayan yapısı,
- Kullanım kolaylığı,
- Uzun ömürlü olması

olarak verilebilir (Costa, 2013).

Zeolitlerin gözenekli yapısı, bu reaksiyonlarda avantaj sağlayarak, önemli ara maddelere seçici dönüşümünü mümkün kılmaktadır, bu çalışmada zeolitler selülozun C-C bağ bölünmesini kolaylaştırmaktadır (Rinaldi ve Schüth, 2009). Zeolitlerin destek maddesi olarak seçilmesinde gözenek dağılımının düzgün olmasının yanı sıra; yüksek sıcaklıklarda kullanıma uygun olması, yüksek iyon değiştirme kapasitesi, dayanıklılık gibi pek çok etken sayılabilmektedir. Mikro yapısından dolayı, mikrogözenekli zeolitlerin uygulamaları küçük moleküllerin dönüşümleri ile sınırlıdır. Bu nedenle mezogözenekli zeolitler genellikle tercih edilmektedir. Beta, ZSM-5 gibi mezogözenekli zeolitlerin büyük molekülleri içeren çeşitli asit katalizli reaksiyonlardaki uygulamaları geniştir.

Tablo 2.2: Düşük Si/Al oranına sahip zeolitler ile yüksek Si/Al oranına sahip zeolitlerin karşılaştırılması

Karşılaştırılan Özellik	Düşük Si/Al oranına sahip zeolitler	Yüksek Si/Al oranına sahip zeolitler
Bozunma sıcaklığı	700°C	1300°C' ya kadar kararlı
Hidrofilik/hidrofobik	hidrofilik	hidrofobik
Asidik özellik	yüksek	düşük

Düşük Si/Al oranına sahip zeolitler (Si/Al=1-1.5), A ve X zeolitler; orta seviyede Si/Al oranına sahip zeolitler (Si/Al=2-5), Y, büyük gözenekli mordenit zeolitler, yüksek Si/Al oranına sahip zeolitler (Si/Al=10-100), ZSM-5 ve silikalit olarak belirtilmektedir. Tablo 2.1' de görüldüğü gibi, düşük Si/Al içerikli zeolitlerin asitliği yüksek olup, bu durum selülozun HMF' ye dönüşüm reaksiyonları açısından önemlidir. Hem Brønsted hem de Lewis asit aktif merkezleri bulunan zeolitlerin, asitliğini tanımlamak için sıcaklık kontrollü desorpsiyon yöntemleri kullanılmaktadır.

Ultrastabil Y (USY) zeolitler, petrol rafinerisi, cracking reaksiyonlarında kullanılan önemli bir katalizördür. USY zeolit katalizörler, yüksek gözenek boyutları ve hidrotermal kararlılığının iyi olması sayesinde katalitik reaksiyonlarda kullanılmaktadır. USY zeolitte hem Brønsted hem de Lewis asit bölgesi bulunmaktadır. Niwa ve arkadaşları (2006), USY zeolit katalizörünün karakterizasyonu sonucunda, Y zeolitin USY zeolite dönüşmesiyle Al dağılımının değiştiğini asit bölgelerinin baskın olarak Brønsted türüne dönüştüğünü ve asit kuvvetinin HY zeolite göre belirgin şekilde daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir. USY zeolitin karmaşık yapısı katalitik aktiviteye etkisini tam olarak tanımlamayı zorlaştırmaktadır.

Chu ve arkadaşları (2017), farklı Si/Al oranına sahip zeolit ile α -selülozun dönüşümü üzerine bir çalışma yapmışlardır. Ultrasonik ön işlemin süresi, $ZnCl_2$ içeriği, zeolit gözenek yapısı, katalizörün aktivitesi ve ürün dağılımı üzerinde asit-baz özelliklerin etkisini araştırmışlardır. Düşük Si/Al oranına sahip HZSM-5 kullanmışlardır. Ultrasonik işlem, $ZnCl_2$ ve asit sitelerinin α -selülozun amorf bölgelerine ulaşabilirliği arttırmıştır (Chu ve diğ.,2017).

2.6. 5-HİDROKSİMETİL FURFURAL ÜRETİMİNDE KULLANILAN ÇÖZÜCÜLER

Katalizörün reaksiyon ortamındaki etkisinin yanında, HMF' nin dehidrasyonunda kullanılan çözücü de etkili olmaktadır. Çözücü, substratın çözünmesini ve ara ürünlerin - ürünlerin stabilizasyonunu sağlamaktadır (Liu ve diğ., 2015). Selülozun dönüşümü ve HMF seçimliliği açısından uygun çözücünün seçimi önemli olmakla birlikte çözücünün çevresel etkileri de bir diğer önemli faktördür. Selülozdan HMF üretiminde; glikoz ve fruktoz ile yapılan reaksiyonlarda olduğu gibi iyonik sıvı, dimetil dülfoksit (DMSO), metil izobütıl keton (MIBK) gibi organik çözücüler kullanılabilir. Selülozun suda çözünmeyen yapısından dolayı; su, selülozun dönüşümü için yapılan reaksiyonlarda tek başına çözücü olarak yeterli olmamaktadır. Ancak suyun reaksiyonda çözücü olarak kullanımı, farklı organik çözücülerle belli oranlarda karıştırılarak mümkündür.

HMF üretiminde yüksek arıtma maliyeti ve düşük ürün seçiciliği, yakın zamanda yapılan çalışmaların reaktif fazda HMF oluştuktan sonra organik faza ekstraksiyonu ile bifazik ortamda yapılmasına neden olmuştur. Çift fazlı çözücü sistemlerinin, selülozun HMF' ye dönüşümünde pek çok avantajı vardır. Bunlar, bifazik reaksiyon sistemlerinin yan reaksiyonların oluşumunu minimuma indirdiğinden yüksek HMF verimi ve seçimliliği sağlayabilmesi, kullanılan katalizörü içeren reaktif fazın kolay ayrılması ve katalizörün tekrar kullanılabilmesi, istenen ürünün çözelti ortamından kolay ayrılabilmesidir (Saha ve diğ., 2014).

2.6.1. Su

Su, fiziksel ve kimyasal özellikleri ve yeşil bir çözücü olmasından dolayı en çok kullanılan çözücülerden biridir. Hem selülozun suda çözünmeyen yapısından dolayı, hem de diğer çözücülerle daha yüksek HMF verimlerinin elde edilmesi, ayrıca HMF' nin sulu reaksiyon ortamlarında levunilik asit, formik asit ve huminlere dönüşümünün hızlanması; suyun bu çalışmada çözücü olarak kullanımı kısıtlamıştır (Liu ve diğ., 2015).

2.6.2. İyonik Sıvı

Glikoz, fruktoz, selüloz gibi biyokütlelerden 5-Hidroksimetil furfural (HMF) elde edilmesinde çözücü olarak iyonik sıvıların kullanımı yaygındır. Özellikle selülozun çoğu yaygın çözücüde çözünmeyen yapısından dolayı, iyonik sıvıların selülozu çözme kabiliyeti selülozun

hidrolizinde avantaj sağlamaktadır. Selüloz; su, etil asetat, asetonitril, eter gibi geleneksel çözücülerde çözünmez. Bu nedenle diğer faydalı kimyasallara dönüştürülmesi zordur, imidazol iyonik sıvılar, yeni bir tür selüloz çözücüdür ve atmosferik basınçta, düşük sıcaklıklarda homojen koşullar altında selülozun kimyasallara dönüşümünü mümkün kılmaktadır (Zhou ve diğ., 2013).

Düşük erime noktasına ($<100^{\circ}\text{C}$) sahip organik tuzların bir sınıfı olan iyonik sıvılar, selülozu çözebilme yeteneği sayesinde sıklıkla kullanılmaktadır. İyonik sıvılar, normal koşullar altında kristaller olarak görünürler ve genellikle 100°C ' den az nispeten yüksek sıcaklıklarda iki iyonik parçaya ayrılabilirler. Diğer kristalin tuzlardan (NaCl gibi) farklı olarak, iyonik sıvıların sıvı faza dönüşebilmeleri tercih edilmesini sağlamaktadır (Kevin C., 2015). Rogers ve arkadaşları (2002), 100°C ' de selülozun iyonik sıvılarda çözünebileceğini belirtmiştir. Selülozun iyonik sıvılardaki çözünürlüğünün anyonlarından kaynaklandığı ve selülozun polisakkarit zincirleri arasındaki hidrojen bağlarını bozduğunu belirtmişlerdir. Bu sayede ortam basıncında ve düşük sıcaklıklarda selülozun çözünmesi ile selülozun dönüşümünde önemli bir adım atılmıştır. İyonik sıvılar, yüksek dispersiyon kuvvetleri ve güçlü hidrojen bağlarından dolayı selülozla yakın etkileşime girmektedirler. İyonik sıvı ve selülozun OH- grubu arasında π - π bağları etkileşimleri ve hidrojen bağları aracılığıyla, hidroksil grupları lignoselülozik yapıdan ayrılmaktadır. Bu etki, molekül içi hidrojen bağlarının açılmasıyla ve selülozun üç boyutlu ağının bozulması ile sonuçlanır (Guo ve diğ., 2012, Roger ve diğ., 2002).

Yüksek termal ve kimyasal kararlılığı, geniş sıvı sıcaklık aralığı, ihmal edilebilir buhar basıncı, yanmazlık gibi çeşitli avantajlara sahip iyonik sıvılar, yeni bir kategori olarak karşımıza çıkmaktadır (Rout ve diğ., 2014). İyonik sıvılar, diğer organik çözücülerin aksine karbonhidratların HMF' ye dönüşümünde iyi bir çözücüdür. Bronsted asitleri ile katalize edilen biyokütlenin dönüşümü için çözücü olarak kullanılmaktadır. 1-butil-3-metilimidazolyum klorür [BMIM]Cl, 1-etil-3-metilimidazolyum klorür [EMIM]Cl ve 1-alkil-3-metilimidazolyum klorür [AMIM]Cl gibi klorür iyonları içeren iyonik sıvıların selülozu daha fazla çözme gücüne sahip oldukları belirtilmiştir (Yousef ve diğ., 2013). İyonik sıvıların selülozun HMF' ye dönüşümü reaksiyonlarında kullanımının bir başka avantajı da HMF' nin düşük kaynama noktasına sahip bir organik çözücü (THF, bütanol, etil asetat, dietil eter, MIBK gibi) kullanılarak iyonik sıvı fazından kolaylıkla ekstrakte edilebilmesidir (Daijang ve diğ., 2014). Ancak iyonik sıvıların dezavantajları da vardır. Viskozitesi yüksek olduğundan, sıvı-sıvı

formda kullanıldığında kütle transferini azaltarak substrat ile aktif kısmının sadece küçük bir bölümünün temas etmesine neden olur. Yüksek maliyeti, reaksiyon ortamından uzaklaştırılması ve geri dönüştürülmesinin zorluğu, ekipman korozyonu ve toksisitesi, HMF' nin iyonik sıvı kullanılarak büyük ölçeklerde sentezini sınırlandırmaktadır (Sidhpuria ve diğ.,2011).

2.6.3. Dimetil sülfoksit (DMSO)

İyonik sıvıların selülozun HMF' ye dönüşümünde yüksek aktivite göstermesi ve geri dönüştürülebilir olmasının yanı sıra maliyetinin yüksek oluşu, farklı çözücülere yönelmeyi zorunlu kılmıştır. Dimetil sülfoksit (DMSO), HMF sentezinde iyonik sıvıdan sonra en sık karşımıza çıkan çözücü olmaktadır. Yüksek kaynama noktasına ve düşük viskoziteye sahip DMSO, HMF' yi stabilize etmesi ve levunilik asit ve formik asite hidrolizini baskılayabilmesi yönünden iyi bir çözücüdür (Liu ve diğ., 2015). DMSO' nun uygun fiyatlı olması, maliyeti yüksek olan iyonik sıvıya da alternatif olması açısından önemlidir. Dumesic ve arkadaşları bifazik sistemlerde, çözücü etkisini incelemiş DMSO' nun yan reaksiyonların oluşumunu baskılayabildiğini ve bu reaksiyonda etkili bir çözücü olduğunu göstermişlerdir (Dumesic ve diğ., 2013).

Dimetil sülfoksitin HMF üretiminde kullanılmasında önemli bir kısıtlama, sülfür içeren yan ürünlerin oluşumu ve reaksiyon sonucu oluşan HMF' nin çözücüden ayrılmasının önemli ölçüde karbonizasyona neden olması, bu nedenle vakumlu damıtma gibi düşük sıcaklıklı ayırma işlemlerinin yapılmasının gerekmesidir. Bu işlemler, maliyet ve enerji harcanması ile ürünün geri kazanımı açısından zorluklar meydana getirmektedir (Mukherjee ve diğ., 2015).

2.6.4. Tetrahidrofuran (THF)

İyonik sıvının yüksek maliyetinden dolayı alternatif çözücü arayışlarına giren bilim insanları son dönemde sulu faz ve ekstraksiyon fazını içeren bifazik sistemleri kullanmışlardır. Selülozun hidrolizi ve glikozun dehidrasyonu sulu fazda gerçekleştirilmekte ve oluşan HMF, levunilik asite bozunmasını engellemek için organik faza geçirilmektedir. Molekül formülü C_4H_8O , kaynama noktası $66^{\circ}C$ olan tetrahidrofuran, HMF sentezinde çift fazlı çözücü sistemlerinde kullanılmaktadır. THF düşük kaynama noktası ile HMF oluşumundan sonra ayırma işlemleri esnasında enerji tüketimini azaltarak daha ekonomik bir çözücü olarak karşımıza çıkmaktadır (Shi ve diğ., 2014). Metil izobutil keton (MIBK), diklorometan gibi organik çözücüler de çift

fazlı sistemlerde etkili olmaktadır. Burada organik faz ile sulu fazın ayrılması için tuzlar kullanılmaktadır.

Selülozun 5-Hidroksimetil furfurala dönüşümünde kullanılan farklı çözücüler ile ilgili literatürde yapılan çalışmalar aşağıda verilmiştir.

Hsu ve arkadaşları (2011), selülozun iyonik sıvıda dönüşümünde, su/selüloz molar oranı, çözünme sıcaklıkları ve süreleri, reaksiyon sıcaklıkları ve süreleri, iyonik sıvının türünün dönüşüm üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Uygun reaksiyon şartlarını $H_2O/selüloz = 10/1$, çözünme sıcaklığı = $120^{\circ}C$, çözünme süresi = 30 dk, reaksiyon sıcaklığı = $120^{\circ}C$, reaksiyon süresi = 3 saat olarak belirlemişlerdir. İyonik sıvı olarak da 1-etil-3-metilimidazolyum klorür (EMIM[Cl]) kullanmışlardır. Ekstra katalizör ekmeden maksimum HMF verimini %21' e kadar ulaşılmıştır. Selülozun hidroliz basamağında suyun bir miktar artırılması, monosakkarit oluşumunda verimi arttırdığı görülmüştür. Su/selüloz molar oranı 10 un üzerine çıktığında ise HMF oluşum basamağı bir dehidrasyon süreci olduğundan, suyun fazla olmasının HMF üretimini inhibe ettiği gözlemlenmiştir. Selülozun erime noktasına yakın çözünme sıcaklıklarında ise dekompoze olduğunu belirterek çözünme sıcaklığı $120^{\circ}C$, uzun çözünme sürelerinde ise toplam verimin çok az arttığını gözlemledikleri için selülozun çözünme süresini 30 dk olarak belirlemişlerdir. Farklı iyonik sıvı olarak [Epyr]Cl (piridinum tipi) kullandıklarında, aynı reaksiyon şartlarında deneyleri tekrarlamışlardır. Bu iyonik sıvı, HMF üretiminde etkili olamamıştır (Hsu ve diğ., 2011).

Mirzaei ve Karimi (2015), H_2O , DMSO| 2-butanol, MIBK (0.3,0.7 |0.6,1.4) mL bifazik ortamda yaptıkları çalışmada, selülozdan organik faz ve su fazında HMF elde etmişlerdir. Her iki faz için de HPLC' den aldıkları sonuçlara göre toplam HMF verimi hesaplamışlardır. $150^{\circ}C$ sıcaklıkta 1 saat reaksiyon süresinde $(NH_4)_2HPO_4$ katalizörü kullanılarak %67 selüloz dönüşümü ve %37 toplam HMF verimi elde etmişlerdir. Reaksiyonda selülozun mol oranı iki katına çıkarılarak aynı reaksiyon sıcaklığı ve süresinde deney yapmışlardır. Bu şartlarda, %83 selüloz dönüşümü ve %52 toplam HMF verimi elde etmişlerdir. Reaksiyon sıcaklığını $165^{\circ}C$ ' ye yükselttiklerinde ise toplam HMF verimi %47' ye düşmüştür. En düşük HMF verimi, $180^{\circ}C$ sıcaklıkta 1 saat reaksiyon süresinde %15 olarak elde edilmiştir (Mirzaei ve Karimi, 2015).

Yang ve arkadaşları (2015), $FePO_4$ katalizörü kullanarak farklı biyokütlelerin (glukoz, fruktoz, selüloz) HMF' ye dönüşümünü incelemişlerdir. Reaksiyon sıcaklığı, süresi, biyokütlenin türü

ve katalizör miktarının dönüşüm ve HMF verimi üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Reaksiyonları çift fazlı sistemde gerçekleştirmişlerdir. Fruktoz için en yüksek HMF verimi, 140 °C 15 dk' da THF-su reaktör sisteminde molce % 71.5 elde edilmiştir. Mikrokristal selüloz ile yapılan çalışmada yine bifazik reaksiyon sistemi kullanılarak 160 °C 60 dk' da molce %48 HMF verimine ulaşılabilmektedir. Katalizörün tekrarlanabilirlik denemelerinde ise katalizörün tekrar kullanılabilirliğinin iyi olduğu görülmüştür (Yung ve diğ., 2015).

Xu ve arkadaşları (2015), CrPO₄ katalizörü kullanarak bifazik sistemde çalışmışlardır. Selüloz ile yaptıkları çalışmada HMF verimini %37 elde etmişlerdir. Reaksiyonu otoklav içerisinde 1.0 gram selüloz, 3 gram NaCl, 0.125 gram katalizör, 30 mL THF ve 10 mL H₂O ilavesi ile bifazik sistemde yapmışlardır. Reaksiyon sıcaklığı ve süresi 140 °C sıcaklıkta ve 15 dakikadır (Xu ve diğ., 2015).

Eminov ve arkadaşları (2016), selülozun iyonik sıvı ortamında HMF' ye dönüşümünü incelemişlerdir. Metal katalizörü, iyonik sıvı ortamın bileşimi ve reaksiyon koşullarını değiştirerek sonuçları karşılaştırmışlardır. % 7 Cr yüklemesi yapılarak, nispeten düşük selüloz konsantrasyonunda 150°C' de 1 saatte % 58 HMF verimi elde etmişlerdir. 150°C' nin üstündeki sıcaklıklarda, selüloz konsantrasyonunun düşürülmesi ile HMF veriminde artış gözlemlenmiştir. Reaksiyon süresinin artması humin oluşumuna nedeniyle HMF veriminde azalmaya neden olmuştur. Reaksiyon sıcaklığı da doğrudan verim ve reaksiyon hızını etkilediğinden, selülozun dönüşümündeki en önemli faktörlerden biridir. Yüksek sıcaklıklarda reaksiyonların gerçekleştirilmesinin de humin oluşumunu desteklediğini belirtmişlerdir (Eminov ve diğ., 2016).

Yong-Ming Fan ve arkadaşları (2015), ağırlıkça %71.6, 5mL ZnCl₂ sulu solüsyonunda 0.2 gram mikro kristalin selülozu 90°C de çözmüşlerdir. Ardından 150°C de 40 dakika reaksiyon süresinde 0.2 mol/L HCl, 0.5 gram NaCl ve 10 mL MIBK çözücüsü ilavesiyle reaksiyon gerçekleştirerek reaksiyon sonunda %80.6 verimle HMF üretimini gerçekleştirmişlerdir (Yong-Ming Fan ve diğ., 2015).

Xiao ve arkadaşları (2014), selülozun HMF' ye dönüşümü için DMSO-iyonik sıvı çözücü karışımlarında katalizör olarak AlCl₃ kullanmışlardır. DMSO-BMIM[Cl] ağırlıkça %10 karıştırdıklarında 150° C'de 9 saatte % HMF verimini %54.9 olarak elde etmişlerdir. Glikozla

yaptıkları reaksiyonlarda en iyi Lewis asidik katalizörün $AlCl_3$ olduğunu görmüşlerdir ($130^\circ C$ 4 saatte % HMF verimi %53.2) (Xiao ve diğ., 2014).

Shi ve arkadaşları (2013), katalizör olarak $NaHSO_4$ ve $ZnSO_4$ kullanarak bifazik sistemde selülozun bozunmasıyla %53 (molce) HMF verimi elde etmişlerdir. Sulu çözeltideki yüksek katalizör konsantrasyonu ve organik faz ve sulu faz hacim oranının yüksek olması sayesinde HMF veriminin de iyi olduğunu belirtmişlerdir. THF:su oranı 10:1 olacak şekilde, güçlü asidik $NaHSO_4$ kullanarak selülozun bozunmasında etkili olmasını sağlamışlardır. $NaHSO_4$ 'ün 1.8 mmole çıkarılmasıyla %36.7 HMF verimi elde etmişlerdir. $NaHSO_4$ içerisindeki H^+ iyonlarının reaksiyonda aktif olduğu ancak aşırı H^+ 'nin HMF' nin bozunma ürünü olan levunilik asit oluşumuna neden olduğunu ve HMF verimini azalttığını belirtmişlerdir. Burada Zn^{+2} glikozun früktoza izomerizasyonunda etkili olmuştur. $ZnSO_4$ ilavesi ile HMF verimi % 53.2 olarak elde etmişlerdir. Katalizörün geri dönüşümü için yapılan deneyleri sulu fazı ayırarak gerçekleştirmişlerdir. HMF verimi tekrar kullanılabilirlik deneyleri sonucunda % 41.3' e düşmüştür. Reaksiyon sonucunda bazı yan ürünler tespit etmişlerdir. Molce % 5' in altında verimler furfural oluşumu ve THF' de çözünen ancak suda çözünmeyen bir polimerin (humin) varlığını FT-IR spektrometrisiyle belirlemişlerdir (Shi ve diğ., 2013).

Xu ve arkadaşları (2018), mangan fostat katalizörü kullanarak karbonhidratların H_2O/THF bifazik sistemde HMF' ye dönüşümünü incelemişlerdir. Glikoz ile $160^\circ C$ 90 dakikada %59 HMF verimi elde etmişlerdir. Mikrokristalin selüloz ile $170^\circ C$ 120 dakikada ise HMF verimi %44' tür. 0.5 g MCC, 10 mL su, 30 mL THF, 3.5 g NaCl, 0.3 g $MnPO_4$ kullanılarak reaksiyonlar yapılmıştır. Katalizör miktarı reaksiyon ortamında 0.2 g' dan 0.4 g' a arttırıldığında, diğer reaksiyon parametreleri aynı kalmak şartıyla HMF verimi %25' ten 37' ye çıkmıştır. Reaksiyon $160^\circ C$ 90 dakikada gerçekleştirdiklerinde % 20 HMF verimi, $170^\circ C$ ' de verim artmış ve %42 elde etmişlerdir. Katalizörün tekrar kullanılabilirlik deneyleri glikozla yapılmış ve ilk kullanımda %59 elde edilen HMF verimi 4.kullanımdan sonra %52' ye düşmüştür (Xu ve diğ., 2018).

3. MALZEME VE YÖNTEM

Tez çalışması kapsamında, selülozun asit katalizörleri varlığında 5-hidroksimetil furfurala (HMF) dönüşümü reaksiyonu incelenmiştir. Reaksiyonda etkinlik gösteren homojen ve heterojen katalizörler kullanılarak HMF üretimindeki etkinlikleri incelenmiştir. Zeolit destekli katalizörler ve alüminyum oksit sol-jel katalizörü sentezlenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi için karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. XRD (X-ışını kırınım desenleri), XPS (X-ışını fotoelektron spektroskopisi), İndüktif eşleştirilmiş plazma-kütle spektroskopisi (ICP-MS), Amonyak sıcaklık programlı desorpsiyonu (NH₃-TPD) çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonların yürütüldüğü yağ banyosu düzeneği hazırlanarak deneyler bu sistemde gerçekleştirilmiştir. Selülozdan 5-Hidroksimetil furfural üretiminde, ultrases sistemi ve yüksek basınçlı reaktör sistemi, yağ banyosu sistemine ek olarak kullanılmıştır. Reaksiyon sonucu oluşan esas ve yan ürünlerin analizleri, Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografi (HPLC) cihazı ile yapılmıştır.

Katalizörlerin sentez çalışmaları ve reaksiyonların yürütüldüğü deney sistemleri aşağıda özetlenmektedir.

3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

Selülozun asit katalizörlüğünde HMF' ye dönüşümünün incelendiği bu çalışmada yapılan deneylerde Sigma-Aldrich marka glikoz, Fluka marka mikrokristalin selüloz ve destek maddesi olarak TOSOH firmasından temin edilen USY, Beta ve ZSM-5 zeolitler kullanılmıştır. Tablo 3.1' de reaksiyonlarda kullanılan çözücülerin ve ürün analizlerinin yapıldığı HPLC sisteminde standartlar belirlenirken kullanılan kimyasal maddelerin isimleri, saflıkları ve temin edildikleri firmalar belirtilmiştir. Tablo 3.2' de ise heterojen katalizörlerin sentez çalışmalarında kullanılan kimyasallar ve homojen katalizörler verilmiştir.

Tablo 3.1: Kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal Madde	Kullanım Amacı	Safılık (%)	Marka
1-Butil-3-Metilimidazolium klorür (BMIM[Cl])	Çözücü	≥ 98	Sigma-Aldrich
1-Etil-3-Metilimidazolium klorür (EMIM[Cl])	Çözücü	≥ 98	Sigma-Aldrich
5-Hidroksimetil furfural (HMF)	Standart Madde	≥ 99	Sigma-Aldrich
Fruktoz	Standart Madde	≥ 98	Sigma-Aldrich
Levunilik Asit	Standart Madde	≥ 98	Sigma-Aldrich
Metanol	Referans Madde	HPLC safılıkta	Sigma-Aldrich
Sülfürik Asit (H ₂ SO ₄)	Mobil Faz Hazırlanması	96.6	Merck
Dimetil sülfoksit (DMSO)	Çözücü	99	Merck
Tetrahidrofuran (THF)	Çözücü	≥ 99.9	Merck
Sodyum klorür (NaCl)	Çift faz sistemi için faz ayrımında	≥ 99.5	Merck

Tablo 3.2: Katalizör olarak ve katalizörlerin sentez çalışmalarında kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal Madde	Kullanım Amacı	Safılık (%)	Marka
CrCl₂.2H₂O	Katalizör	95	Sigma-Aldrich
CrCl₃.6H₂O	Katalizör	96	Sigma-Aldrich
CuCl₂	Katalizör	96	Sigma-Aldrich
Etanol	Sol-jel hazırlanması	≥ 99.8	Sigma-Aldrich
Tetraetil ortosilikat (TEOS)	Sol-jel hazırlanması	98	Sigma-Aldrich
Zirkonyum izopropoksit	ZrO ₂ -SiO ₂ katalizörünün sentezi	≥ 99.5	Fluka
Zirkonyum (IV) oksiklorür oktahidrat	ZrO ₂ -SiO ₂ katalizörünün sentezi	≥ 99.5	Fluka

3.2. KATALİZÖRLERİN SENTEZ ÇALIŞMALARI

Selülozdan HMF eldesinde, homojen katalizörlerin kullanımının yanında katı asit katalizörler hazırlanarak reaksiyonlarda test edilmiştir. Zeolit, silisyum dioksit (SiO₂), alüminyum oksit (Al₂O₃) gibi metal oksit destek malzemeleri kullanılmıştır. Sol-jel yöntemiyle alüminyum oksit, SiO₂ destekli katalizörleri hazırlanırken; metal tuzları tetraetil orto silikat (TEOS) kullanılarak jelleşme sağlanmıştır. Zeolit destek malzemesiyle katalizörler hazırlanırken metal tuzları kullanılarak emdirme yöntemiyle katalizörler elde edilmiştir.

Katalizörlerin sentez aşamaları aşağıda belirtilmiştir.

3.2.1. Sol-gel yöntemi ile Cr-Si/Al-O_x katalizörünün hazırlanması

Sol-jel katalizörü Si/Al oranı 10:1 olacak şekilde hazırlanmıştır. TEOS (tetra ortosilikat) ve etanol hacimce 1:1 oranında (10'ar mL) alınarak karıştırılmıştır. Silisyumun molce onda biri kadar HNO₃ eklenmiştir. 0,013 mmol olacak şekilde CrCl₃.6H₂O ve Alüminyum-tri-sec.-butoksit eklenerek plastik kap içerisinde eklenmiştir. Çözeltiye molce silisyumun yaklaşık 12

katı kadar su damla damla ilave edilerek 70°C’de jelleşene kadar karıştırmaya bırakılmıştır. Jel oluşumundan sonra sol-gel katalizörü gece boyunca 105°C’ de kurutulurak, 550°C’de 4 saat kalsine edilmiştir (Hosseini ve diğ., 2014). Şekil 3.1’ de kalsinasyondan sonra elde edilen Cr-Si/Al-O_x katalizörü görülmektedir.



Şekil 3.1: Kalsine edilmiş Cr-Si/Al-O_x sol-jel katalizörü

3.2.2. Zeolit Destek Maddesi Kullanılarak Katalizörlerin Sentezi

TOSOH firmasının verileri alınarak Tablo 3.3’ de özellikleri belirtilen zeolitler kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir.²

Tablo 3.3: Deneylerde kullanılan zeolitlerin özellikleri

	Katyon Tipi	SiO₂/Al₂O₃(mol/mol)	Yüzey alanı (BET, m²/g)
USY ZEOLİT	H	6	550
USY ZEOLİT	H	15	550
USY ZEOLİT	H	10	600
ZSM – 5 ZEOLİT	NH ₄	40	330
BETA ZEOLİT	H	28	510

² <https://www.tosoh.com>

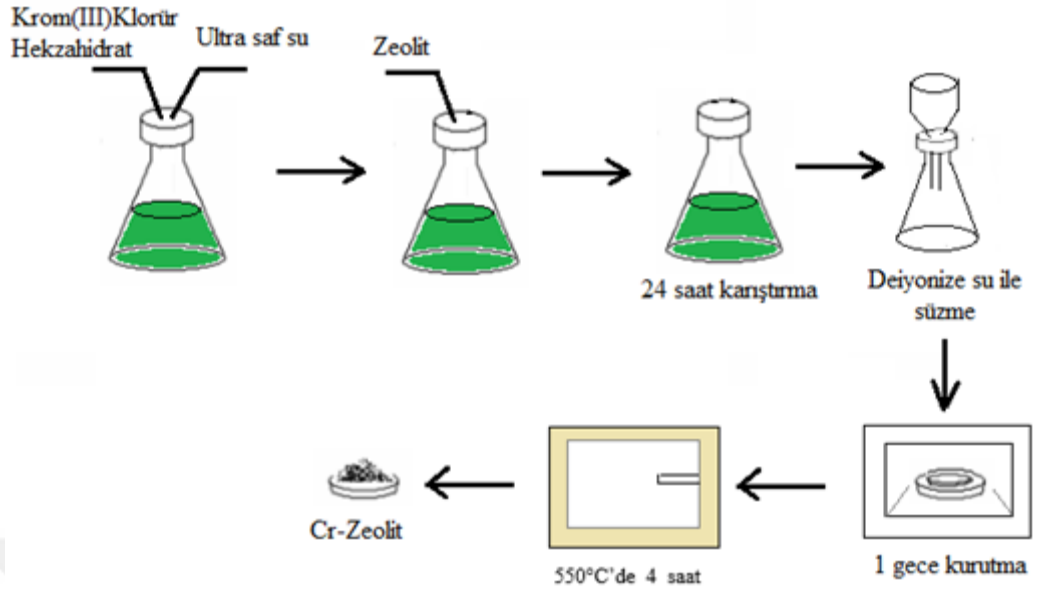
ZSM-5 katalizörünün NH_4 formundan H formuna çevrilebilmesi için 550°C ' de 4 saat kalsine edilmiştir. Diğer H formundaki USY zeolit türleri, 105°C ' de 2 saat bekletilerek nemi alındıktan sonra kullanılmıştır.

3.2.2.1. Cr- Zeolit Katalizörlerinin Sentezi

Asidik destek malzemesi olarak hazırlanan H zeolitlere, selülozun 5-HMF' ye dönüşüm aşamalarından biri olan glikozun izomerizasyonu kısmında etkili olabilmesi için CrCl_3 ve CrCl_2 yüklemesi yapılmıştır. Zeolitlere kromu yüklemesi yapmak için 5 mmol/50 ml $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /Su çözeltisi ve 2 g H zeolit 24 saat karıştırılmaya bırakılmıştır. Sonra süzme işlemi yapılarak, tekrar tekrar yıkayıp klorür iyonları katalizörden uzaklaştırılmıştır. Katalizör 105°C ' de bütün gece kurutulduktan sonra 550°C ' de 4 saat kalsine edilmiştir. Kalsinasyon işleminden sonra katalizör, nem almasını engellemek için desikatöre alınmıştır. (Zhang, 2011, Fang, 2014).

Şekil 3.2' de zeolit katalizörüne krom yüklemesi aşamaları anlatılmış, Şekil 3.3' te ise Cr-USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) katalizörünün kalsinasyondan sonraki resmi gösterilmiştir.

Krom (III) klorür ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) kullanılarak kromun zeolite emdirilmesinin yanı sıra, krom (II) klorür (CrCl_2) de kullanılmıştır. CrCl_2 kullanılarak hazırlanan Cr-zeolit katalizöründe kullanılan zeolit, USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolittir. Son katalizördeki Cr miktarı, molce %5 olacak şekilde, belirlenen miktarda CrCl_2 (0,6218 g) 25 mL ultra saf suda çözülmüştür. 5 g USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit krom (II) klorür çözeltisine eklenmiştir. 24 saat boyunca karıştırmaya devam edilmiştir. Filtrasyon ve yıkama yapılan katalizör, 105°C ' de gece boyunca kurutulmuştur. 550°C ' de 4 saat kalsine edilmiştir.



Şekil 3.2: Zeolit katalizörüne krom emdirilmesi işleminin şematik olarak gösterimi



Şekil 3.3: Cr-USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) katalizörü

İki farklı klorür tuzu bir arada kullanılarak zeolite metal yüklenmesi yapılmıştır. Bunun için kullanılan metal tuzları, krom (II) klorür (CrCl_2) ve bakır (II) klorür (CuCl_2)'dür. Zeolit türü olarak, USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit kullanılmıştır. Cr/Cu molce oranı 10 olarak belirlenmiştir. Krom miktarı son katalizörde molce %5 olacak şekilde alınan CrCl_2 (0,6218 g) 30 mL suda çözülmüştür. Molce CrCl_2 'nin 1/10 u olacak şekilde $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ miktarı belirlenmiştir. 0.086

g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, krom (II) klorür çözeltisine eklenmiştir. En son 5 g USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit eklenerek, çözelti 24 saat karıştırmaya bırakılmıştır.

3.2.2.2. Sülfonik asit bağlı USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) Zeolit Katalizörünün Hazırlanması

2 g USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit katalizörü 40 mL toluen (%99) içinde, 1 saat boyunca 110°C 'de azot ortamında karıştırılmıştır. Daha sonra 1,57 g 3-merkoptopropil trimetoksi silan ilave edilmiştir. Çözelti 24 saat boyunca reflux edilmiştir. Ürün filtre edilerek etanol ile birkaç kez yıkanmıştır ve 60°C 'de tüm gece boyunca kurutulmuştur. 1 gram ürün 60 mL H_2O_2 (%30) içerisine ilave edilmiş ve karışım oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Katı ürün filtre edilerek deiyonize su ile üç kez yıkanmıştır. Elde edilen katalizör tüm gece boyunca 105°C 'de kurutulmuştur (Zhou ve diğ., 2013).

3.2.2.3. Seryum Emdirilerek Cr-USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) katalizörünün Hazırlanması

Çözeltideki oranlar 2 gram zeolit / 5 mmol $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / 0.5 mmol Seryum /50 mL su olacak şekilde gerekli miktarlar belirlenmiştir. 4 gram $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (15 mmol) alınarak 150 mL suda çözülmüştür. Katalizördeki krom miktarının molce 1/10 u kadar seryum olacak şekilde (Cr:Ce = 10:1) amonyum seryum (IV) nitrat (1,5 mmol) çözeltiye eklenmiştir. Krom ve seryum karıştırma altında iyice çözüldükten sonra, çözeltiye 6 gram USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit katalizörü eklenmiştir. 24 saat boyunca karıştırmaya devam edilmiştir. Daha sonra filtrasyon işlemi yapılmıştır ve klorür iyonlarının uzaklaştırılması amacıyla katalizör birkaç kez distile su ile yıkanmıştır. 105°C 'de bütün gece etüvde kurutulmuştur.

3.2.3. ZrO₂ Katalizörünün Sentezi

Katalizörde ağırlıkça %95 ZrO_2 - %5 Cr_2O_3 olacak şekilde zirkonyum izopropoksit ve krom (III) klorür miktarları belirlenmiştir. Zirkonyum izopropoksitin molce 20 katı olarak belirlenen miktarda su damla damla ilave edilerek 60°C 'de çözelti hazırlanmıştır. 105°C 'de bütün gece kurutularak, kalsine edilmiştir.

3.2.3.1. Cr-ZrO₂ Katalizörünün Sentezi

Katalizörde ağırlıkça %5 Cr_2O_3 olacak şekilde, belirlenen miktarda $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sulu çözeltisi şeklinde hazırlanmıştır. ZrO_2 katalizörüne damla damla eklenerek 24 saat karıştırmaya bırakılmıştır. Hazırlanan katalizörün 60°C 'de suyu uçurularak, katalizör kalsine edilmiştir.

3.2.3.2. Sülfonik asit bağılı ZrO₂ Katalizörünün Sentezi

SO₄²⁻/ZrO₂ katalizörü için molar oranları sırasıyla (1:6) olacak şekilde zirkonyum oksiklorür oktahidrat (ZrOCl₂·8H₂O) ve amonyum sülfat (NH₄)₂SO₄ akik bir havanda oda sıcaklığında 20 dakika boyunca öğütülmüştür. Ardından hava ortamında 18 saat boyunca bekletilmiştir. Katalizör, 600°C sıcaklıkta 5 saat kalsine edilmiştir (Rattanaphra ve diğ., 2012).

3.2.4. ZrO₂-SiO₂ metal oksit karışımlarının sentezi

Zirkonyum dioksit ve silisyum dioksit metal oksit katalizörlerin hazırlanmasında zirkonyum oksit klorür ve zirkonyum (IV) propoksit olmak üzere iki farklı zirkonyum kaynağı kullanılmıştır. Silika kaynağı olarak tetra etil orto silikat (TEOS) kullanılmıştır. TEOS ve etanol hacimce (1:1) oranında olacak şekilde miktarlar kullanılmıştır. Gerekli TEOS miktarı hesaplandıktan sonra zirkonyum kaynağı ve TEOS molce (1:1) oranında olacak şekilde miktar belirlenmiştir. 7,9 g Cl₂OZr.8H₂O, 7,89 g etanolde çözülmüştür. 9,3 g TEOS damla damla karışmakta olan çözeltiye eklenmiştir. Çözeltinin homojen hale gelmesi için bir süre karışmaya devam edilmiştir. 70°C' de karıştırmaya devam edilen çözeltiye 10 g su damla damla eklenerek jelleşmenin başlaması gözlemlenmiştir. Jelleşme gerçekleşene kadar 70°C' de karıştırılmaya bırakılmıştır. Daha sonra sol-jel etüde kurutulmuştur ve öğütülerek 550°C' de 4 saat kalsine edilmiştir.

3.3. KATALİZÖRLERİN KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI

Hazırlanan katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin tespit edilebilmesi amacıyla karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Katalizörlerin faz yapıları X-ışını kırınım desenleri (XRD), katalizörlerdeki metal miktarları İndüktif Eşleştirilmiş Plazma-Kütle Spektroskopisi (ICP-MS), yüzey yapıları, metal oran ve ilişkileri X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ile belirlenmiştir.

3.3.1. X-Işını Kırınım Desenleri (XRD)

X-ışını kırınımı çekimi, İstanbul Üniversitesi İleri Analizler Laboratuvarı' nda yapılmıştır. İstanbul Üniversitesi İleri Analizler Laboratuvarı (İAL)'nda bulunan Rigaku D/Max-2200/PC XRD Cihazı kullanılmıştır. Cu kaynaklı (A4 1L-Cu / 60 kV, 2.0 kw) X ışını tüpü ve tüpün ani sıcaklık değişimlerini kontrol eden su soğutucusuna (Thermo NESLAB, M 100) sahip olan

cihazda monokromatize X-Işını elde edilmesini sağlayan Grafit Monokromatör kullanılmaktadır. Örnekler 2θ 3-90 o arası Cu K α ışınımı (1.5404 Å) ile çekilmiştir.

3.3.2. X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

XPS analizleri Boğaziçi Üniversitesi İleri Teknolojiler Ar-Ge Merkezinde yapılmıştır. Thermo Scientific K-Alpha X-ray Photoelectron Spektroskopisi ile analizler gerçekleştirilmiştir. Tüm bağlanma enerjileri C1S hattına referans alınmıştır. Veri analizi için, pik yoğunlukları her bir tepe noktasının integrali hesaplanarak tahmin edilmiştir.

3.3.3. İndüktif eşleştirilmiş plazma-kütle spektroskopisi (ICP-MS)

İstanbul Üniversitesi Teknoloji Transfer Uygulama Merkezi, Merkez Araştırma Laboratuvarında bulunan Thermo Elemental X Series 2 ICP-MS Cihazı ile çözültide eser element tayini ve kantitatif analizler gerçekleştirilmiştir.

3.3.4. Sıcaklık Programlamalı Desorpsiyon Analizi (NH₃-TPD)

Katalizörlerin adsorpsiyon site dağılımını incelemek amacıyla yapılan analizler, İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü' nde bulunan Hiden marka "CATLAB" mikroreaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. NH₃-TPD analizi için 200 mg katalizör örneği yerleştirildikten N₂ atmosferinde 300 °C' ye ısıtılıp daha sonra oda sıcaklığına soğutulmuştur.

Katalizörler % 0.5 NH₃/N₂ gaz karışımı ile 1 saat tutulduktan sonra N₂ gazı ile 30 dk. muamele edilmiştir. Daha sonra 20 °C/dk. ısıtma hızı ile 700 °C' ye kadar NH₃ sinyali kütle spektrometresi ile kaydedilmiştir.

3.4. SELÜLOZUN 5-HİDROKSİMETİL FURFURALA (HMF) DÖNÜŞÜM REAKSİYONLARI

Bu tez çalışmasının amacı, biyokütle kaynağı olan selülozdan sıvı yakıt ve yakıt katkı maddelerinin eldesinde bir ara ürün olarak kullanılan 5-hidroksimetil furfural (HMF) üretimi için uygun asit katalizörlerinin geliştirilmesidir. Bu hedefle, reaksiyonlarda hem homojen katalizörler kullanılmış hem de katı asit katalizörler kullanılarak reaksiyonlardaki etkinlikleri incelenmiştir.

Selülozun HMF' ye dönüşümü ile ilgili çalışmalara başlamadan önce, glikoz birimi üzerinden denemeler yapılmıştır. Bu sayede, selüloz için de en yüksek verimi sağlayabilecek sıcaklık-süre aralıkları belirlenmiştir.

3.4.1. Homojen katalizörler kullanılarak selülozun HMF' ye dönüşümü

Öncelikle $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CrCl_2 , CuCl_2 gibi homojen katalizörler kullanılarak selülozun HMF' ye dönüşümünde etkinlikleri incelenmiştir. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, krom (III) klorür katalizörünün hem glikozdan hem de selülozdan HMF üretiminde etkin bir katalizör olduğu görülmektedir. Homojen katalizörler kullanılarak, farklı sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilen reaksiyonlar için, HMF verimleri incelenmiştir.

10 mL' lik balonun içerisine 1 g çözücü ve 0.1 g selüloz koyularak ısıtıcının üzerine alınmıştır. Selülozun iyonik sıvı ortamında çözünmesi sağlanmıştır. Isıtıcı istenen sıcaklıkta dengeye geldikten sonra, 0.01 g homojen katalizör ortama eklenerek reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon kesikli olarak yürütülmüştür. Reaksiyonlar 120-180°C sıcaklık aralıklarında, 20-240 dk sürelerde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon belirlenen sürede tamamlandıktan sonra, hemen soğutucuya alınmıştır. Soğutucudan çıkarıldıktan sonra oda sıcaklığına gelen numuneden katalizörü ayırmak için santrifüj yapılmıştır. Ürünlerin analizi HPLC cihazında yapılmıştır.

3.4.2. Heterojen katalizörler kullanılarak selülozun HMF' ye dönüşümü

Heterojen katalizör olarak Cr-ZrO_2 , $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ metal oksit karışımı, Cr-Si-AlO_x sol-jel katalizörü, zeolit destekli Cr katalizörlerinin HMF verimi üzerindeki etkinlikleri incelenmiştir. Reaksiyonlar yağ banyosu sisteminde yürütülmüştür. Ayrıca ultrases sistemi ve yüksek basınçlı reaktör sisteminde de farklı reaksiyon koşulları için denemeler yapılmıştır.

Heterojen katalizörlerle yapılan reaksiyonlar, kesikli ya da sürekli yapılmıştır.

Kesikli reaksiyonlarda, küçük hacimde çalışılarak (1 g, 2 g) reaksiyon küçük cam şişelerde ya da 5-10 mL' lik cam balonlarda belirlenen sıcaklık ve süreler için gerçekleştirilmiştir. 1 g çözücü içerisinde 0,1 g selüloz çözülmüştür. Sıcaklık dengeye ulaştıktan sonra, 0,1 g heterojen katalizör ortama eklenerek reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon sonrasında hemen soğutucuya alınan numune, oda sıcaklığına geldikten sonra katalizörün ayrılması için santrifüjlenmiştir. Ürünlerin analizi yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) cihazında yapılmıştır. Sürekli

reaksiyonlar ise, 10 ya da 20 g çözücü kullanılarak yapıldığı için cam şişelerde reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Belirli bir sıcaklık için belirlenen sürelerde reaksiyon ortamından örnek alınarak reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Örneğin, 165°C' de yapılan reaksiyon deneyleri için belirlenen sürelerde (10 - 180 dk) reaksiyon ortamından küçük hacimde örnek alınarak, alınan örnek seyreltilerek katalizörün ayrılması için satrifüjlenmiştir, daha sonra ürün analizi yapılmıştır.

3.4.3. Kullanılan Deney Sistemleri

Selülozun 5-hidroksimetil furfurala (HMF) dönüşümü için yağ banyosu deney düzeneği kullanılmıştır. Yağ banyosu sistemine alternatif olarak ultrases sisteminin reaksiyondaki etkinliği incelenmiştir. Yapılan bazı deneylerde hem yağ banyosu sistemi hem de ultrases sistemi bir arada kullanılarak HMF veriminin artırılması amaçlanmıştır. İki farklı çözücü (İyonik sıvı-DMSO gibi) kullanılarak yapılan deneylerde ise yüksek basınç ve sıcaklığa dayanıklı reaktör sistemi kullanılmıştır. Selülozun asit katalizörleri varlığında HMF' ye dönüşümü reaksiyonunda kullanılan deney sistemleri ve çalışma koşulları aşağıda özetlenmiştir.

3.4.3.1. Yağ Banyosu Düzeneği

Selülozun 5-Hidroksimetil furfurala (HMF) dönüşümü reaksiyonu deneyleri yağ banyosu sisteminde yürütülmüştür. 250 mL' lik bir beher içerisine yeterli seviyede parafin koyulup ısıtıcının üstüne alınarak çeker ocak içerisinde yağ banyosu düzeneği hazırlanmıştır. Reaksiyonlar, reaktanların deney tüpüne koyulup içinde parafin bulunan behere daldırılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Yağ banyosunun sıcaklığının istenen değere ulaşması, ısıtıcının taban sıcaklığı yükseltilerek veya düşürülerek sağlanmıştır. Yağın sıcaklığı, termokupl yardımıyla sürekli gözlemlenmiştir. Reaksiyonlar, 120-185°C sıcaklık aralığında farklı reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Deneyler esnasında karıştırma hızı da 3000-4000 rpm aralığında ayarlanmıştır. Reaksiyonlar esnasında sıcaklık kontrolünün sağlanabilmesi için, içerisinde parafin bulunan beherin etrafı cam yünü ile sarılmıştır. Şekil 3.4' te reaksiyonlarda kullanılan yağ banyosu düzeneği görülmektedir.



Şekil 3.4: Selülozun 5-HMF' ye dönüşümü reaksiyonları gerçekleştirilirken kullanılan yağ banyosu sistemi

Numunenin hacmine göre vida kapaklı cam şişeler ya da küçük hacimli cam şişeler kullanılmıştır. Şekil 3.5' te reaksiyonların gerçekleştirildiği cam malzemeler belirtilmiştir.



Şekil 3.5: Reaksiyonların gerçekleştirildiği cam malzemeler

Cam malzemenin boş tartımı yani darası alınmıştır. Kullanılacak çözücünün miktarı belirlendikten sonra, çözücü reaksiyon kabının içerisine alınmıştır. Aynı şekilde kullanılan selüloz ve katalizörün de belirlenen miktarlarda tartımları alınarak reaksiyon kabına alınmıştır.

Sadece çözücü ve selüloz koyulan reaksiyon kabı yağ banyosuna daldırılmıştır. Reaksiyon ortamında çözeltinin her yerinde eşit ve homojen bir karışmanın sağlanabilmesi için magnetik balık atılmıştır. Ayrıca kaynama noktası daha düşük olan çözücüler kullanıldığında veya yüksek sıcaklıklarda denemeler yapıldığında, çözücünün reaksiyon ortamında uçmasını engellemek için cam reaksiyon kabının kapak kısmı teflon bant yardımıyla sıkıca sarılmıştır. Yağ banyosunun ani sıcaklık düşüşlerinin kontrol edilebilmesi için beherin etrafı cam yünü ile sarılmıştır ve termocupl vasıtasıyla sıcaklık takibi sürekli olarak yapılmıştır. Isıtıcı istenen reaksiyon sıcaklığına ayarlandıktan sonra, selüloz çözücü içerisinde tam çözünme gözlemlenene kadar çözülmüştür. Selülozun çözücü ortamındaki davranışı dikkatle incelenmiştir. Isıtıcı reaksiyonun gerçekleşeceği sıcaklığa geldikten sonra, selülozun çözünüp çözünmediği kontrol edilerek reaksiyon ortamına katalizör ilavesi yapılmıştır. Katalizör ilavesi yapıldıktan sonra, reaksiyonun belirlenen sürede gerçekleşmesi için zaman kaydedilmiştir. Reaksiyon kabının iç sıcaklığı ile yağ banyosunun sıcaklığı aynı kabul edilmiştir. Yağ banyosunun sıcaklığı reaksiyon sıcaklığı olarak belirlenmiş ve sıcaklıktaki $\pm 1^{\circ}\text{C}$ ' lik değişim tolere edilebilmiştir. Kesikli reaksiyonlarda, küçük hacimde çalışılarak (1 g) her bir reaksiyon için ayrı cam şişeler kullanılmış ve reaksiyon belirlenen sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilmiştir.

3.4.3.2. Ultrasound Sistemi

Kimyasal ve endüstriyel proseslerde, ultrases enerjisi geniş uygulama alanına sahiptir. Bu çalışmada, selülozun asit katalizörlüğünde 5-hidroksimetil furfurala dönüşümünde ultrases sisteminin etkisi incelenmiştir. Ultrasound sistemin hem tek başına hem de sadece ön işlem için kullanıldığı denemeler yapılmıştır. Farklı sıcaklık ve süreler için yapılan bu reaksiyonların sonuçları karşılaştırılmıştır. Bu çalışmada ultrasonik işlem Sonics marka cihazda yürütülmüştür. Cihazın frekans değeri %40 seçilerek sesin şiddeti belirlenmiştir.

Yalnızca ultrases ön işlemin yapıldığı denemelerde, 25 mL' lik behere mikrokristal selüloz ve çözücü koyulmuştur. Ultrases sistemin probu ve sıcaklık kontrolü için termokuplun yerleştirildiği teflon kapak, beherin üstüne kapatılmıştır. Herhangi bir kaçak olmaması için

teflon bant yardımıyla kapağı sıkıca sarılan beher yağ banyosuna daldırılmıştır. Dış ortamın sıcaklığı 130°C'ye ayarlanmıştır. Dış ortam sıcaklığı ile beherin iç sıcaklığı arasında 20°C' lik bir sıcaklık farkı oluşmuştur. Ön işlem, selülozun çözücü ortamında çözünmesi için 60 dk süreyle yapılmıştır. Termocupl ile dış ortam sıcaklığı sürekli takip edilmiştir. Bütün ultrasound ön işlemleri dış ortam 130°C' ye ayarlanarak yapılmıştır. Ön işlem sonrası reaksiyon, katalizör ilavesiyle birlikte yağ banyosunda belirlenen sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Belirli sürelerde alınan numuneler HPLC' de analiz edilmiştir.

Reaksiyonun ultrases ortamında gerçekleştirildiği denemelerde ise, karşılaştırma yapabilmesi amacıyla yağ banyosundaki gibi belirlenen sürelerde reaksiyon ortamından numune alınarak gerçekleştirilmiştir. Alınan numuneler belli oranda seyreltilerek HPLC' de analiz edilmiştir. Ultrases enerjisi kullanılarak elde edilen HMF verimleri, ultrases olmadan sadece yağ banyosu kullanılarak elde edilen verimlerle karşılaştırılmıştır. Şekil 3.6' da deneylerde kullanılan ultrasound sistemi belirtilmiştir.



Şekil 3.6: Deneylerin yürütüldüğü ultrasound sistemi.

Selülozun krom yüklü zeolit katalizörleri kullanılarak HMF' ye dönüşümünde ultrasound sisteminin etkisi incelenmiştir. Ultrases ortamında yapılan reaksiyonlar ile aynı şartlarda ultrases ortamı kullanılmadan yapılan reaksiyonlarda elde edilen HMF verimleri karşılaştırılmıştır.

3.4.3.3. Yüksek Sıcaklık ve Basınca Dayanıklı Reaktör Sistemi

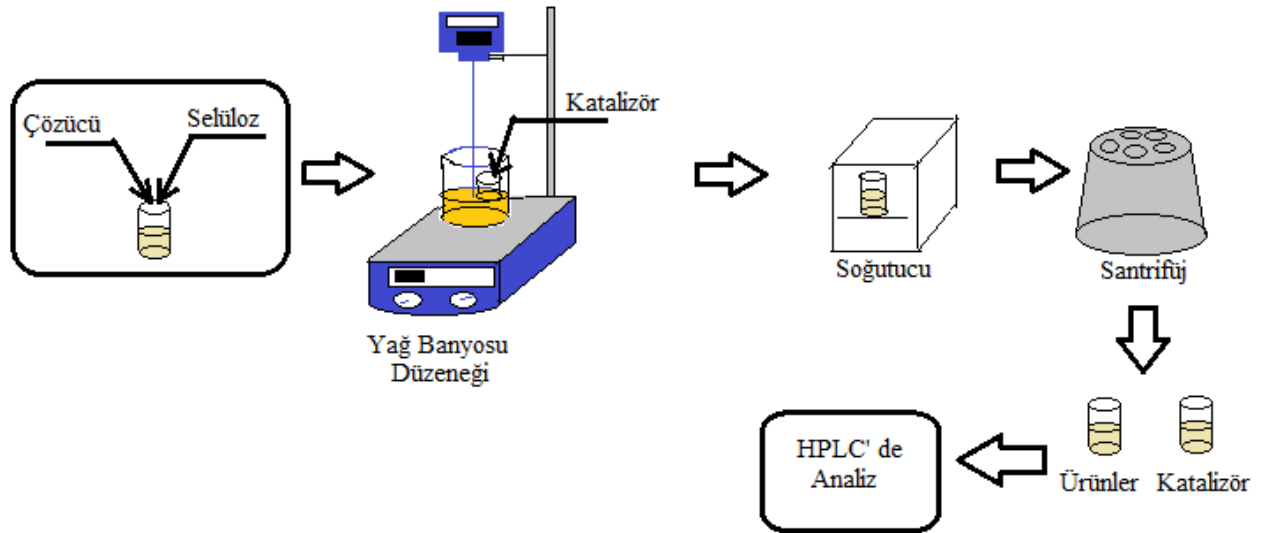
Selülozun 5-hidroksimetil furfurala dönüşüm reaksiyonları için 100 mL hacimli Parr 4598 model yüksek basınç ve sıcaklığa dayanıklı mikro reaktör sistemi kullanılmıştır. Reaktörün voltajı 230 volt, maksimum basınç değeri 345 bar ve maksimum çalışma sıcaklığı 500 °C' dir.

Reaktöre mikrokristal selüloz, katalizör ve çözücünün belirlenen miktarları koyulduktan sonra reaktörün tartımı alınmıştır. Reaktör bölmeye yerleştirilerek kapağı kapatılmıştır. Reaksiyon öncesi ortamda hava bulunmaması için sistemden azot gazı geçirilmiştir. Reaktörde gerçekleştirilen deneylerde sıcaklık oda sıcaklığından başlanarak istenilen deney sıcaklıklarına yükseltilmiştir. Deney süresi reaktörün istenilen sıcaklığa gelmesiyle başlatılmıştır. Reaksiyon boyunca 450 rpm hız aralığında karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Deney tamamlandıktan sonra reaktör su ile hızlı bir şekilde oda sıcaklığına soğutulmuştur. Daha sonra reaktör kapağı açılarak hassas terazi yardımıyla tartımı alınmıştır. Bu şekilde miktar değişimleri kontrol edilebilmiştir. Çift fazlı sistemlerde çalışıldığında, reaksiyon sonrası fazların ayrımı, ayırma hunisi yardımıyla gerçekleştirilmiştir ve santrifüj yardımıyla çözeltideki katalizör ayrılmıştır. Organik faz ve su fazının analizleri Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografi cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Şekil 3.7' de yüksek sıcaklık ve basınca dayanıklı reaktör sisteminin resmi, Şekil 3.8'de ise selülozun HMF ara ürününe dönüşümü reaksiyon sisteminin şematik gösterimi, reaksiyonun başlangıcından analiz aşamasına kadar gösterilmiştir.



Şekil 3.7: Yüksek Sıcaklık ve Basınca Dayanıklı Reaktör Sistemi



Şekil 3.8: Selülozun 5-Hidroksimetil furfurala dönüşümü reaksiyon sisteminin şematik gösterimi

3.4.4. Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografi (HPLC) Cihazı

Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografi (HPLC) uçucu olmayan kimyasal ve biyolojik bileşenlerin ayrımı için kullanılmaktadır. Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografi cihazı olarak, İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Proses Reaktör Anabilim Dalı Araştırma Laboratuvarı 1’de bulunan Agilent Technologies 1200 Series marka HPLC cihazı kullanılmıştır. Analizlerde yüksek performanslı sıvı kromatografi kolon sıcaklığı 35°C, kolondan hareketli faz olarak geçen 0,005 M H₂SO₄ çözeltisinin toplam akış hızı 0,6 mL/dk olarak ayarlanmıştır. Cihazda RID dedektör bulunmaktadır, numuneler kolondan geçtikten sonra dedektörde tanımlanmıştır. Şekil 3.9’ da reaksiyonlar sonucunda analizlerin yapıldığı Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografi (HPLC) cihazı gösterilmiştir.



Şekil 3.9: Analizlerde kullanılan Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografi (HPLC) Cihazı

Glikoz ya da selülozun 5-hidroksimetil furfurala (HMF) dönüşümü reaksiyonu sonucu oluşan ürünler ve reaktanlar için yüksek basınçlı sıvı kromatografi cihazının kalibrasyonu gerçekleştirilmiştir. HPLC cihazının kalibrasyonunda, analiz edilecek numunelere ilişkin piklerin kromatogramda yerinin belirlenmesi gerekmektedir. Her bir madde için belirlenen standart pikler, reaksiyonların sonucunda yapılan analizlerde temel teşkil etmiştir.

3.4.5. HMF Verimlerinin Hesaplanması

Selülozun HMF' ye dönüşümü reaksiyonları için kullanılan katalizörlerin aktivitelerinin tespitinde reaksiyon esnasındaki glikoz miktarındaki değişimin belirlenebilmesi için öncelikle glikoz için HPLC metodu oluşturulmuştur. Pik yeri belirlenmiş olan glikozun farklı konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanmıştır. Her bir çözeltide referans madde olarak belirlenen sabit bir miktarda metanol kullanılmıştır. Elde edilen her bir glikoz-metanol çözeltisi HPLC cihazına enjekte edilerek pik alanları tespit edilmiştir. Selülozun HMF' ye dönüşümü reaksiyonları sonrasında ortamda kalan ya da reaksiyonda oluşan glikoz miktarları tespit edilmiştir.

Reaksiyonlar esnasında oluşan ana ürün, HMF; yan ürünler fruktoz ve levunilik asitin ortamdaki miktarlarını tespit edilmiştir. Pik yerleri belirlenen bu maddelerin farklı konsantrasyonda çözeltileri hazırlanarak her bir çözeltiye referans madde olarak belirlenen sabit bir miktarda metanol eklenmiş ve HPLC' de analizi yapılmıştır.

Reaksiyonların ardından yapılan HPLC analizleri sonucunda HMF konsantrasyonları tespit edilmiştir. Glikoz birimi veya selüloz kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonların % HMF verimleri molce hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar için aşağıdaki eşitlikler kullanılmıştır.

Glikoz kullanılarak yapılan reaksiyonlarda elde edilen HMF' nin molce % verimi;

$$HMF \text{ Verimi (\%)} = \frac{HMF \text{ Konsantrasyonu (mol)}}{Glikoz (mol)} \times 100$$

Selüloz kullanılarak yapılan reaksiyonlarda elde edilen HMF' nin molce % verimi;

$$HMF \text{ Verimi (\%)} = \frac{HMF \text{ Konsantrasyonu (mol)}}{Anhidroglikoz birimi (mol)} \times 100$$

4. BULGULAR

Selülozun HMF' ye dönüşümünde hazırlanan katalizörlerin etkinliklerinin belirlenebilmesi için reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Çalışmada öncelikli olarak homojen katalizörlerin reaksiyonlardaki etkinliği belirlenmiştir. Bunun yanı sıra, katı asit katalizörler sentezlenerek selülozdan HMF eldesindeki etkinlikleri incelenmiş ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır.

4.1. SELÜLOZUN 5-HİDROKSİMETİL FURFURALA (HMF) DÖNÜŞÜMÜ REAKSİYON SONUÇLARI

Selülozun HMF' ye dönüşüm reaksiyonları yapılarak, analiz sonuçlarına göre HMF verimleri hesaplanmıştır. Selülozun glikozdan oluşan yapısı göz önünde bulundurulduğunda, selüloz ile yapılan reaksiyonlara geçilmeden önce glikoz ile ön çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar, selüloz ile yapılacak reaksiyonlar için yol gösterici olmuştur. Glikozun HMF' ye dönüşümünde etkili olan katalizörler, selüloz ile yapılan reaksiyonlar için de kullanılmıştır. Glikozun HMF' ye dönüşümünde en yüksek HMF veriminin elde edildiği sıcaklık ve süre aralığı belirlenerek bu koşullarda selüloz için denemeler yapılmıştır ve çalışmalar genişletilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı, süresi, kullanılan katalizör gibi parametreler değiştirilip ortalama koşullar belirlenerek elde edilen % HMF verimleri incelenmiştir.

4.1.1. Homojen Katalizörler ile Yapılan Çalışmalar

Selülozun katı asit katalizörlüğünde HMF' ye dönüşümü reaksiyonlarından önce homojen katalizörler kullanılarak reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Selüloz önce hidrolize olarak glikoza dönüşmekte ve HMF' ye dönüşümü glikoz birimi üzerinden gerçekleşmektedir, bu sebeple glikoz kullanılarak yapılan denemeler çalışmanın temelini oluşturmuştur. Selülozun dönüşümünde kullanılacak olan homojen katalizörlerin seçimi, glikoz kullanılarak yapılan deneylerin sonuçlarına göre belirlenmiştir. Bu bilgiler ışığında, selülozun HMF' ye dönüşümünde literatürde de en çok kullanılan homojen katalizör olan $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir.

Alfa selüloz ve mikrokristalin selülozun $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ katalizörlüğünde HMF' ye dönüşümü

Selüloz kaynağı α -selüloz ve mikrokristalin selüloz (MCC) kullanılarak $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ katalizörü varlığında reaksiyonlar yapılmıştır. Reaksiyonlar BMIM[Cl] iyonik sıvı ortamında 130°C 60

dk' da gerçekleştirilmiştir. İyonik sıvı miktarı 1g ve 2g kullanılarak HMF verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Tablo 4.1' de görüldüğü gibi, 1 g iyonik sıvı ortamında $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ katalizörü ile yapılan reaksiyonlarda mikrokristalin selüloz ile daha yüksek HMF verimi elde edilmiştir. Bu nedenle, çalışmanın ilerleyen aşamalarında mikrokristalin selüloz kullanılarak reaksiyonlara devam edilmiştir.

Tablo 4.1: α -Selüloz ve mikrokristalin selülozun farklı miktarlarda iyonik sıvı ortamında elde edilen % HMF verimleri

İyonik Sıvı Miktarı (g)	% HMF	
	α -Selüloz	Mikrokristalin Selüloz (MCC)
1	37.6	40.3
2	30.4	24.3



Şekil 4.1: $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ katalizörü ile 130°C 60 dk' da yapılan reaksiyon için (a) Selülozun iyonik sıvı ortamında çözünmesi aşaması (b) Reaksiyon sonrası oluşan ürünler.

Farklı Klorür Tuzları Kullanılarak Yapılan Çalışmalar

Mikrokristal selülozun HMF' ye dönüşümünde $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ katalizörünün yanında 130°C 60 dk reaksiyon koşulları için $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve CuCl_2 katalizörü kullanılmıştır. Reaksiyonda mikrokristalin selüloz 0.1 g, katalizör 0.05 g ve iyonik sıvı 2 g kullanılmıştır. $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,

$\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve CuCl_2 katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen % HMF verimleri Tablo 4.2.' te belirtilmiştir. Tablo 4.2' te görüldüğü üzere $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ile 130°C 60 dakikada HMF oluşumu gözlemlenemezken, CuCl_2 katalizörü kullanıldığında az miktarda HMF oluşumu görülmüştür.

Tablo 4.2: $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve CuCl_2 katalizörü kullanıldığında elde edilen % HMF verimlerinin karşılaştırılması

Katalizör	% HMF
$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	34.4
$\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-
CuCl_2	1.5

4.1.2. Heterojen Katalizörler ile Yapılan Çalışmalar

Selülozun HMF' ye dönüşümünde literatürde homojen katalizörlerin kullanımı ile ilgili oldukça fazla kaynak bulunmaktadır. Bu çalışmanın esas amaçlarından bir tanesi, homojen katalizörlerin kullanımından farklı olarak, katı asit katalizörlerinin selülozdan HMF oluşumu üzerindeki etkisini incelemektir. Bunun için, ağırlıklı olarak zeolit destek maddesiyle sentezlenen katı asit katalizörlerinin reaksiyondaki aktiviteleri belirlenmiştir.

4.1.2.1. Zeolit destekli katalizörler ile selülozun HMF' ye dönüşümü

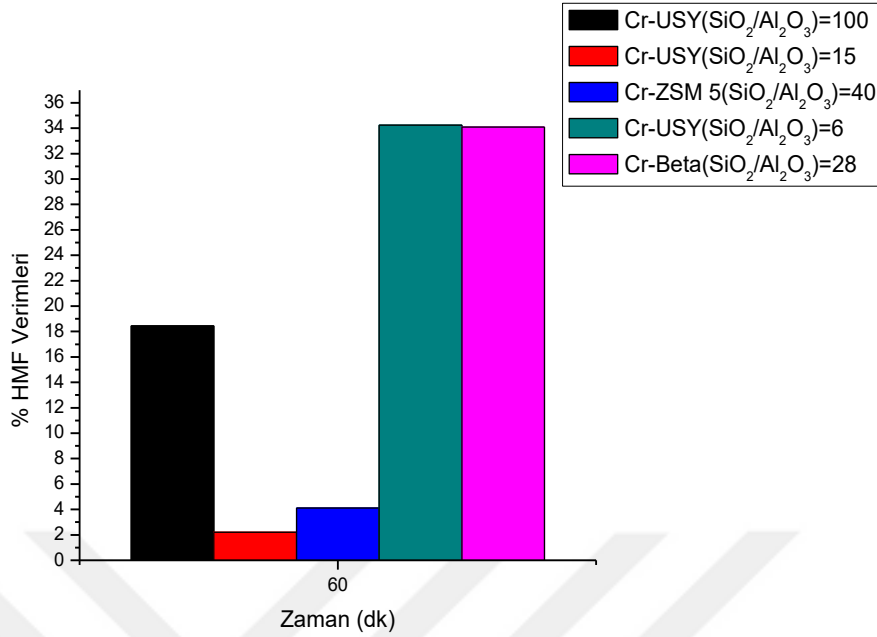
Farklı Si/Al oranına sahip 5 ayrı zeolit kullanılarak selülozun HMF' ye dönüşümü üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu zeolitler; USY zeolit ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$), Beta zeolit ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=28$), USY zeolit ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=100$), ZSM-5 zeolit ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=40$) ve USY zeolit ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=15$)' dir. ZSM 5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=40$) NH_4 formunda olan zeolit katalizörü reaksiyonlarda kullanılmadan önce 550°C ' de 4 saat boyunca kalsine edilerek H formuna dönüştürülmüştür.

Tablo 4.3. ve Şekil 4.2 incelendiğinde, mikrokristalin selüloz ve Cr- zeolit varlığında iyonik sıvı ortamında her biri aynı reaksiyon koşullarında gerçekleştirilen (130°C 60 dk, yağ banyosu) reaksiyonların sonuçları görülmektedir. USY zeolit ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=100$), ZSM-5 zeolit ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=40$) ve USY zeolit ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=15$) varlığında yapılan reaksiyonlarda selülozun

HMF' ye dönüşümünde daha düşük HMF verimleri elde edildiği görülmüştür. Krom içerikli USY zeolit ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) ve Beta zeolit ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=28$) katalizörleri varlığında ise % HMF verimleri sırasıyla % 34.3 ve % 34.1 elde edilmiştir. Diğer katalizörlerin selülozdan HMF üretiminde etkinlik gösterememesinin nedeni yapılarındaki Si/Al oranının farklı olmasından ve yapılarına alabildikleri Cr miktarının farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Homojen katalizörlerle yapılan denemelerde elde edilen % HMF verimi mikrokristalin selüloz için % 40.3, heterojen katalizör olan Cr-USY zeolit ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) katalizörü ile elde edilen HMF verimi % 34.3' tür. Heterojen katalizörlerin Cr içeriği daha az olmasına rağmen HMF verimi homojen katalizörde elde edilene yakın bulunmuştur.

Tablo 4.3: Farklı $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranına sahip zeolit varlığında iyonik sıvı ortamında elde edilen % HMF verimleri

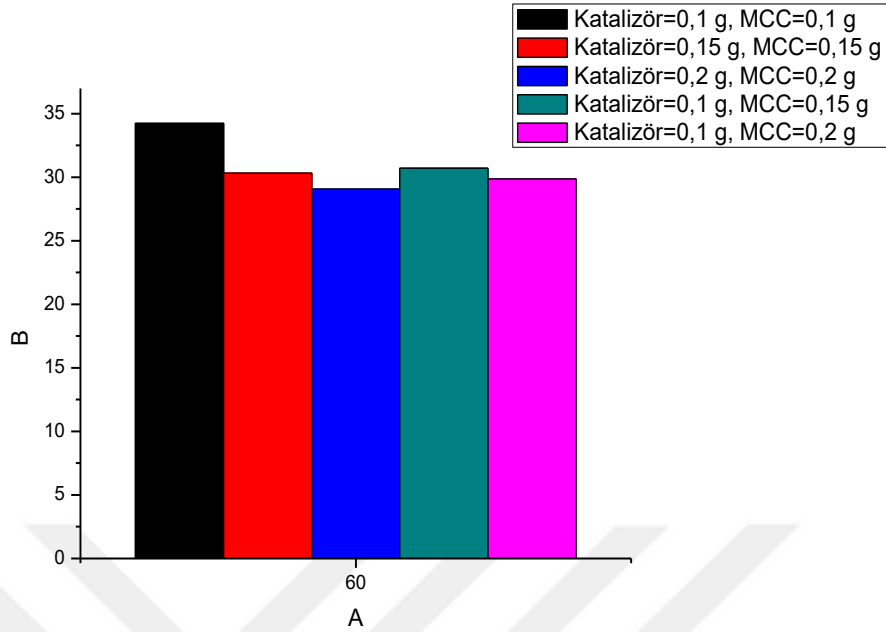
Cr-Zeolit Katalizörleri	% HMF
Cr-USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=15$) Zeolit	2.2
Cr-ZSM 5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=40$) Zeolit	4.1
Cr-USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=100$) Zeolit	18.4
Cr-Beta ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=28$) Zeolit	34.1
Cr-USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) Zeolit	34.3



Şekil 4.2: Farklı Si/Al oranlarına sahip zeolit katalizörleri kullanılarak mikrokristal selülozun HMF'ye dönüşümünde iyonik sıvı çözücü ortamında elde edilen % HMF verimleri (Reaksiyon Şartları: 130°C 60 dk, BMIM[Cl] iyonik sıvı: 1 g, Katalizör: 0,1 g, MCC: 0,1 g).

Beş farklı zeolit katalizörü için 130°C 60 dk' da yapılan deneme sonucunda, en yüksek verimin elde edildiği Cr-Beta (SiO₂/Al₂O₃=28) zeolit ve Cr-USY (SiO₂/Al₂O₃=6) zeolit katalizörleri ile farklı sıcaklık ve sürelerde daha ayrıntılı deneyler yapılmıştır.

Öncelikle, reaksiyonlarda kullanılacak mikrokristalin selüloz ve katalizör miktarının belirlenebilmesi amacıyla, 130°C 60 dk' da BMIM[Cl] iyonik sıvı ortamında farklı miktarlarda MCC ve Cr-USY (SiO₂/Al₂O₃=6) zeolit katalizörü için reaksiyonlar yapılmıştır. Bu reaksiyonların sonucunda elde edilen % HMF verimleri Şekil 4.3' de verilmiştir. Şekil 4.2 incelendiğinde katalizör ve MCC miktarları aynı oranda arttırıldığında % HMF veriminin düştüğü görülmektedir. Katalizör miktarı sabit bırakılarak, MCC miktarı arttırıldığında ise yine HMF verimleri düşmüştür. Şekilde görüldüğü gibi, 1 g iyonik sıvı içerisinde, 0,1 g mikrokristalin selüloz ve 0,1 g katalizör kullanıldığında en yüksek % HMF verimi elde edilmiştir. Reaksiyonlara bu miktarlar kullanılarak devam edilmiştir.



Şekil 4.3: 130°C 60 dk' da mikrokristal selülozun farklı miktarlarda Cr-USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit ve MCC kullanılarak iyonik sıvı çözücü ortamında dönüşümü sonucu elde edilen % HMF verimleri.

İyonik sıvı miktarının 1 g ve 2 g kullanılarak 130°C 60 dk' da mikrokristalin selülozla yapılan reaksiyonlarda elde edilen % HMF verimleri Tablo 4.4' te görülmektedir. Burada katalizör olarak Cr-USY($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit katalizörü kullanılmıştır. İyonik sıvı miktarı 1 g kullanıldığında % HMF verimi % 34.3 elde edilirken, miktar iki katına çıkarıldığında % HMF verimi 26.5 elde edilmiştir. Reaksiyonlara 1 g iyonik sıvı kullanılarak devam edilmiştir.

Tablo 4.4: Cr-USY($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit katalizörü varlığında mikrokristalin selülozun HMF' ye dönüşümünde iyonik sıvı miktarının etkisi

Çözücü Miktarı	% HMF
İyonik sıvı = 1 g	34.3
İyonik sıvı = 2 g	26.5

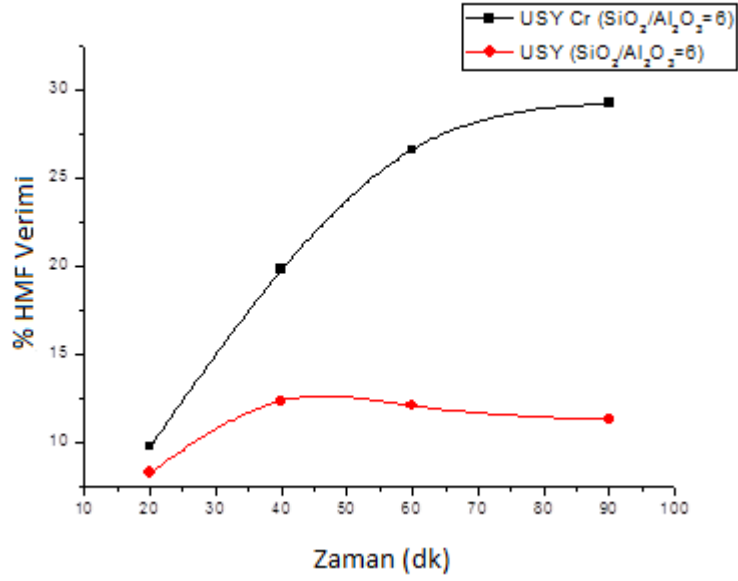
Cr-Zeolit Katalizörünün HMF verimi üzerine etkisi

USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit katalizörü, selülozun HMF' ye dönüşümünde yüksek aktivite gösterdiği için çalışmaların diğer kısımlarında ağırlıklı olarak bu katalizör kullanılmıştır. Katalizöre krom emdirilerek 130°C 'de farklı sürelerde iyonik sıvı ortamında reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Krom yüklemesi yapılan USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit katalizörü ile kromsuz USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit katalizörünün aynı reaksiyon şartlarında elde edilen % HMF verimleri Tablo 4.5 ve Şekil 4.4' te karşılaştırılmıştır.

Tablo 4.5: USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit katalizörü ile Cr-USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit katalizörünün 130°C ' de farklı reaksiyon sürelerinde % HMF verimleri

	USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$)	Cr-USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$)
Zaman (dk)	% HMF	
20	8.3	9.8
40	12.4	19.8
60	12.1	26.6
90	11.3	29.2

Tablo 4.5' e göre, kromlu USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit katalizörünün selülozdan HMF eldesindeki etkinliği, kromsuz zeolit katalizörüne göre daha yüksektir. Kromlu zeolit kullanılarak yapılan reaksiyonlarda reaksiyonun 20.dk' sından sonra HMF veriminde artış görülmüş, bu artış reaksiyonun ilerleyen sürelerinde de devam etmiştir. Kromsuz katalizörlerle yapılan reaksiyonlarda ise, 40.dk' dan sonra HMF veriminde düşüş gözlenmiştir. Sonuçlar, Şekil 4.3' teki grafikte daha net görülmektedir. Cr-USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit katalizörü ile yapılan reaksiyonlarda % HMF verimindeki artış ilerleyen sürelerde devam etmektedir.



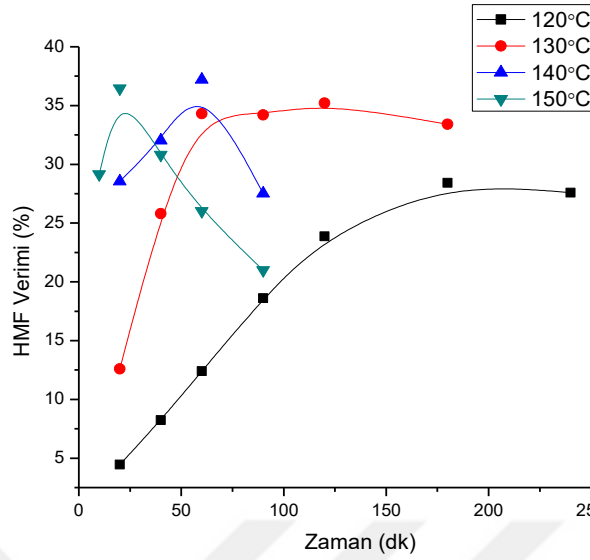
Şekil 4.4: 130°C’ de mikrokristalin selülozun iyonik sıvı çözücü ortamında HMF’ ye dönüşümünde USY (SiO₂/Al₂O₃=6) ve Cr-USY (SiO₂/Al₂O₃=6) zeolit katalizörü kullanılarak elde edilen HMF verimleri (Reaksiyon şartları: Sıcaklık: 130°C, 10 g iyonik sıvı, katalizör: 0,25 g, MCC: 0,25 g).

Farklı reaksiyon sıcaklıkları ve sürelerinin HMF verimi üzerindeki etkisi

Kromlu zeolit katalizörünün reaksiyondaki etkinliği, kromsuz katalizöre göre daha iyi olduğundan farklı sıcaklık ve zaman aralıklarında reaksiyonlar yapılmıştır. Cr-USY (SiO₂/Al₂O₃=6) zeolit katalizörü kullanılarak 120°C, 130°C, 140 °C ve 150 °C sıcaklıklarda, 10-240 dk zaman aralığında elde edilen % HMF verimleri Tablo 4.6. ve Şekil 4.5’ te verilmiştir.

Tablo 4.6: Cr-USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit kullanılarak farklı sıcaklık ve sürelerde elde edilen % HMF verimleri

Zaman (dk)	% HMF			
	120°C	130°C	140°C	150°C
10				29,2
20	4.4	12.6	28,5	33,5
40	8.2	25.8	32,1	30,8
60	12.4	34.3	37,2	26,0
90	18.6	34.2	27,5	21,0
120	23.9	35.2		
180	28.4	33.4		
240	26.8			



Şekil 4.5: Farklı sıcaklık ve sürelerde mikrokristalin selülozun Cr-USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit katalizörü kullanılarak iyonik sıvı ortamında dönüşümü sonucu elde edilen % HMF verimlerinin değişimi (Reaksiyon şartları: $\text{BMIM}[\text{Cl}] = 10$ g, 1 g katalizör, 1 g MCC).

Tablo 4.6 ve Şekil 4.5 incelendiğinde; sıcaklık arttığında reaksiyon, HMF oluşumu yönünde daha hızlı gerçekleşmiştir ve daha kısa sürede yüksek HMF verimi elde edilmiştir. Sıcaklığın artmasıyla beraber reaksiyon ortamının viskozitesinin azalmasıyla, kütle transfer hızının arttığı ve selüloz zincirinin bozunmasının kolaylaştığı düşünülmektedir. Reaksiyon sıcaklığı daha yüksek olduğunda ($>140^\circ\text{C}$), HMF 'nin yüksek sıcaklıklardaki kararsız yapısından dolayı humin ve diğer yan ürünlere depolimerizasyonu gerçekleşmektedir. Tablo 4.6.' ya göre en yüksek HMF verimi 140°C 60 dk' da % 37.2 olarak elde edilmiştir. Daha yüksek sıcaklığa çıktığında (150°C), reaksiyonun ilerleyen sürelerinde selülozdan oluşan HMF, bir süre sonra çeşitli reaksiyonlarla bozunmaya başlamış ve humin oluşumuna doğru ilerlemiştir. Reaksiyonlar esnasında oluşan ürünler incelenirken, koyu kahverengi humin yapısı gözlemlenmiştir. 150°C sıcaklıkta HMF verimi daha kısa sürede yüksek değerlere ulaşmış, aynı şekilde HMF' nin bozunması da sıcaklığın yüksek olmasıyla beraber kısa sürede gerçekleşmiştir.

4.1.2.2. Farklı katalizörlerin selülozun HMF' ye dönüşümü reaksiyonuna etkisi

Çalışma kapsamında, mikrokristalin selülozun HMF' ye dönüşümünde $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ yüklenen USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit katalizörünün etkinliği incelenmiştir. 130°C 60 dk da yapılan

reaksiyonda elde edilen % HMF verimi, bu katalizör ile %34.3 elde edilmiştir. CrCl_2 kullanılarak hazırlanan USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit katalizörü ile yine aynı şartlarda yapılan reaksiyonlarda elde edilen % HMF verimi Tablo 4.7' de verildiği gibi %29.0' dur. Tablo 4.7' de farklı katalizörlerle 130°C 60 dk' da yapılan reaksiyonların sonuçları da görülmektedir.

Tablo 4.7: Farklı katalizörler kullanılarak selülozun HMF' ye dönüşümü reaksiyonunda elde edilen % HMF verimleri (Reaksiyon Şartları: 130°C 60 dk, iyonik Sıvı: 1 g, Katalizör: 0.1 g, MCC: 0.1 g)

Katalizör	% HMF
Cr-USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) ($\text{CrCl}_2$)	29.0
Cr-USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) (Seryum)	28.5
Cr-Cu/USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) ($\text{CrCl}_2+\text{CuCl}_2$)	14.7
USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) (Sülfonik asit bağlı)	10.3
Sülfonik asit bağlı ZrO_2	7.7
$\text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ (Zirkonyum kaynağı: Zirkonyum oksiklorür)	4.1
Cr-ZrO_2	1.2
Cr-Si/AlO_x sol-gel katalizörü	1

4.1.3. Farklı çözücülerin selülozun HMF' ye dönüşümündeki etkisi

Selülozdan HMF üretiminde yapılan çalışmalarda, literatürdeki bilgiler ışığında çözücü olarak etkinliği yüksek olan iyonik sıvılar BMIM[Cl] ve EMIM[Cl] kullanılmaktadır. BMIM[Cl] ile gerçekleştirilen 130°C 60 dk reaksiyon koşullarında, EMIM[Cl] ile de reaksiyon yapılmıştır ve HMF verimi % 31 elde edilmiştir. BMIM[Cl] ile daha yüksek verime ulaşıldığından denemelere BMIM[Cl] ile devam edilmiştir.

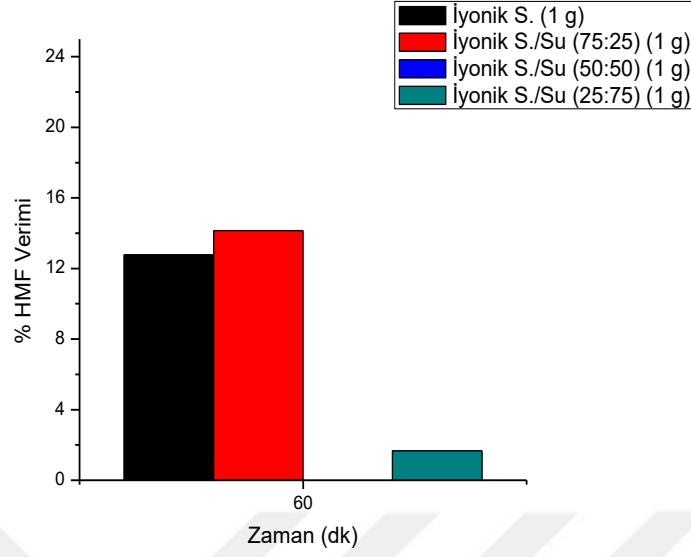
Bu çalışmada, iyonik sıvıya ek olarak farklı çözücüler de denenmiştir. Çözücünün reaksiyon ortamındaki etkinliğinin incelenmesi amacıyla su ve dimetil sülfoksit (DMSO) gibi farklı çözücüler reaksiyonlarda kullanılmıştır. İlk aşamada, selüloz suda çözünmediğinden belli

oranlarda iyonik sıvı-su çözücü karışımlarında 130°C 60 dk' da reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir.

130°C 60 dk' da krom içermeyen USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit katalizörü kullanılarak farklı oranlarda iyonik sıvı-su karışımı ile yapılan reaksiyonlarda elde edilen % HMF verimleri Tablo 4.7 ve Şekil 4.6' da görülmektedir. İyonik sıvı-su oranı (3:1) olduğunda HMF verimi % 14.1 iken suyun iyonik sıvı içerisindeki oranı arttırıldığında HMF verimi çok düşük (% 1.7) bulunmuştur. Reaksiyon ortamında suyun selülozun hidrolizine yardımcı olduğu bilinmekle beraber fazla miktarda su ilavesinin iyonik sıvı ortamında selülozun çökmesine neden olması sebebiyle oluşan HMF' nin azaldığı düşünülmektedir.

Tablo 4.8: Mikrokristal selüloz için USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit katalizörü kullanılarak farklı oranlardaki İyonik sıvı/Su çözücü ortamında HMF verimleri

Çözücü Karışımları	% HMF
İyonik Sıvı	12,8
İyonik Sıvı-Su (75:25)	14,1
İyonik Sıvı-Su (50:50)	-
İyonik Sıvı-Su (25:75)	1,7



Şekil 4.6: Mikrokrystal selülozun USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit katalizörü kullanılarak farklı oranlardaki İyonik Sıvı/Su çözücü ortamında HMF' ye dönüşümünde elde edilen HMF verimleri (Reaksiyon Şartları: 130°C 60 dakika, Çözücü= 1 g, Katalizör: 0,1 g, MCC: 0,1 g).

Dimetil sülfoksit (DMSO) çözücüsünün reaksiyondaki etkinliğinin incelenebilmesi amacıyla, iyonik sıvı kullanılarak yapılan reaksiyon ile aynı koşullarda reaksiyon yapılmıştır. 130°C 60 dk da yapılan reaksiyonda iyonik sıvı-DMSO oranı (75:25) kullanılarak elde edilen % HMF verimleri Tablo 4.9' de verilmiştir. Tablo 4.9' a bakıldığında, çözücü olarak iyonik sıvı kullanıldığında elde edilen % HMF verimi % 34.3 iken, çözücü ortamında iyonik sıvı/DMSO oranı (75:25) olduğunda verim % 16.1' e düşmüştür.

Tablo 4.9: Kromlu USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit katalizörü kullanılarak iyonik sıvı/DMSO (75:25) çözücü ortamında mikrokrystalin selülozun reaksiyonu sonucu elde edilen % HMF verimleri

	İyonik Sıvı	İyonik Sıvı / DMSO (75:25)
% HMF Verimi	34.3	16.1

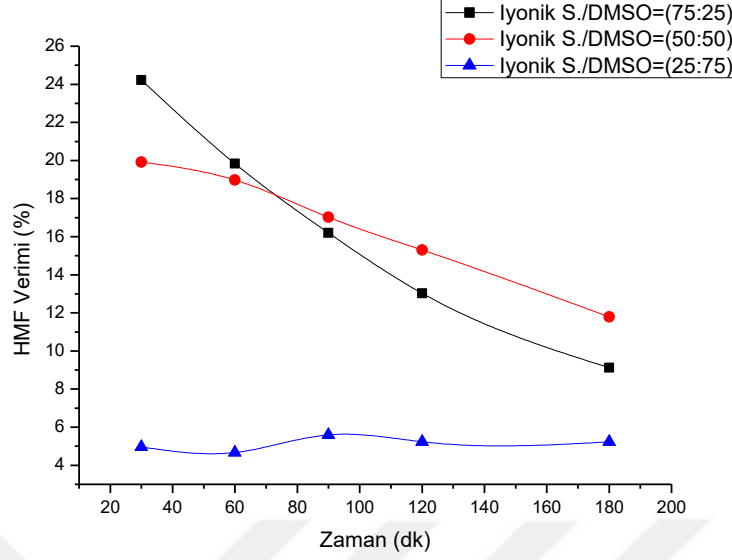
DMSO ile yapılan çalışmalara 165°C sıcaklıkta devam edilmiştir. Farklı çözücü oranlarında kromsuz USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit katalizörü kullanılarak reaksiyonlar tekrar edilmiştir. Tablo 4.10 ve Şekil 4.7' de 165°C sıcaklıkta üç farklı oranda iyonik sıvı/DMSO karışımları ile

yapılan reaksiyonların sonuçları görülmektedir. DMSO' nun çözücü içerisindeki oranı arttırıldıkça, % HMF verimlerinin düştüğü görülmüştür.

Şekil 4.7 incelendiğinde iyonik sıvı/DMSO farklı çözücü oranları için, kromsuz USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit katalizörü kullanılarak mikrokristalin selülozun HMF' ye dönüşümü ile elde edilen % HMF verimlerinin değişimi görülmektedir. İyonik sıvı/DMSO (75:25) oranında ilk 30 dk sonunda elde edilen %24.2 HMF verimi, zamanla doğrusal bir şekilde düşerek 180. dk' da % 9.1 olmuştur. İyonik sıvı/DMSO (50:50) oranında alınarak reaksiyon gerçekleştirildiğinde, DMSO' nun miktarı arttığı için ilk 20 dk' da, ilk orana göre daha düşük verim elde edilmiştir (%20.3). İyonik sıvı/DMSO (25:75) olduğu durumda ise reaksiyon ortamında iyonik sıvı miktarının daha az olması, elde edilen HMF verimlerinin de daha düşük olmasına sebep olmuştur. Grafikte en düşük % HMF verimlerinin İyonik sıvı/DMSO (25:75) oranı kullanılarak yapılan reaksiyonlarda elde edildiği görülmektedir.

Tablo 4.10: Farklı oranda iyonik sıvı/DMSO çözücü karışımı için kromsuz USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit kullanılarak mikrokristalin selüloz ile elde edilen % HMF verimleri

Zaman (dk)	İyonik Sıvı / DMSO Oranları		
	(75:25)	(50:50)	(25:75)
	% HMF		
30	24.2	20.3	5.0
60	19.8	19.0	4.7
90	16.2	17.0	5.5
120	13.0	15.3	5.2
180	9.1	11.8	5.2

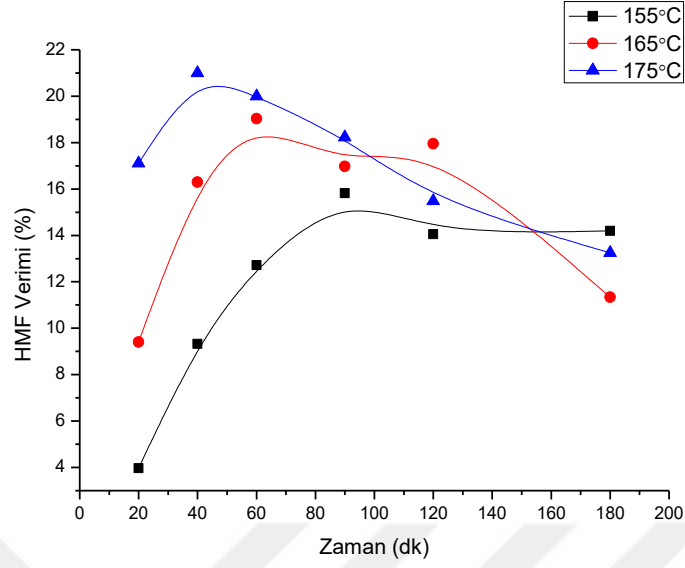


Şekil 4.7: 165°C’ de mikrokristalin selülozun kromsuz USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit katalizörü kullanılarak HMF’ ye dönüşümünde farklı BMIM[Cl]-DMSO çözücü oranlarının HMF verimi üzerindeki etkisi (Reaksiyon şartları: Sıcaklık: 165°C, 5 g çözücü, katalizör: 0.25 g, MCC: 0.25 g (a) iyonik sıvı/DMSO: (75-25), (b) iyonik sıvı/DMSO: (50-50), (c) iyonik sıvı/DMSO: (25-75)).

İyonik sıvı/DMSO oranı (50:50) alınarak kromsuz USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit katalizörü ile yapılan reaksiyonlarda farklı reaksiyon sıcaklıklarının % HMF verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. HMF yüksek sıcaklıkta kısa sürede bozunmaya uğradığı için, reaksiyonlar yapılırken, katalizör ve mikrokristalin selüloz miktarı sabit tutularak çözücü miktarı iki katı kullanılarak reaksiyon ortamı seyreltilmiştir. 155°C, 165°C, 175°C için ayrı ayrı yapılan seri reaksiyonlar Tablo 4.11 ve Şekil 4.8’ de görülmektedir. 155°C’ de yapılan reaksiyon için grafik incelendiğinde, ilk 90 dakikada HMF verimi sürekli artış göstermiş, daha sonra düşmeye başlamıştır. 165°C’ de ilk 60 dk sürekli artış görülmüş, 120 dk’ dan sonra HMF verimi düşüş göstermiştir. 175°C’ de yapılan denemede ise sıcaklığın etkisinden dolayı daha erken sürede yüksek dönüşüm elde edilmiştir. 175 °C 40 dakikada bu deney için % 21 maksimum % HMF elde edilmiştir.

Tablo 4.11: İyonik sıvı/DMSO (50:50) oranı kullanılarak kromsuz USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit katalizörü ile farklı sıcaklıklarda elde edilen % HMF verimleri

Zaman (dk)	% HMF		
	155°C	165°C	175°C
20	4.0	9.4	17.1
40	9.3	16.3	21
60	12.7	19.0	20
90	15.8	17.0	18.2
120	14.1	18.0	15.5
180	14.2	11.3	13.3



Şekil 4.8: Farklı sıcaklıklarda mikrokristalin selülozun kromsuz USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit katalizörü kullanılarak iyonik sıvı/DMSO çözücü ortamında elde edilen % HMF verimleri (Reaksiyon şartları: Toplam 10 g reaksiyon çözeltisi, iyonik sıvı/DMSO = (50:50), 0,25 g katalizör, 0,25 g MCC).

165°C' de iyonik sıvı/DMSO (50:50) çözücü oranı ile kromsuz USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit katalizörü kullanılarak yapılan reaksiyon sadece iyonik sıvı kullanılarak tekrar edilmiş ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. 165°C' de DMSO' nun reaksiyon ortamına ilavesinin elde edilen HMF verimlerini arttırdığı görülmektedir (Tablo 4.12).

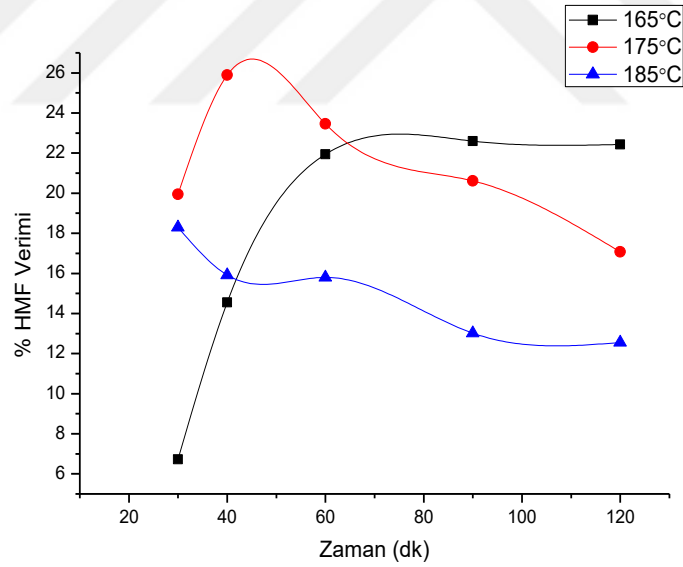
Tablo 4.12: Kromsuz zeolit katalizörü kullanılarak 165 °C’ de iyonik sıvı ve iyonik sıvı/DMSO (50:50) çözücü ortamında mikrokristalin selülozdan elde edilen HMF verimleri

Zaman (dk)	% HMF	
	İyonik sıvı	İyonik sıvı/DMSO (50:50)
20		9.4
40		16.5
60	11.5	19.5
90	12.1	17.6
120	13.8	18.7
180	9.0	12.0

Kromlu zeolit için de iyonik sıvı/DMSO (50:50) çözücü oranı ve sıcaklık değişiminin HMF oluşumu üzerine etkisi incelenmiştir. 165 °C, 175 °C, 185 °C için ayrı ayrı yapılan seri reaksiyonlar sonucu elde edilen % HMF verimleri Tablo 4.13 ve Şekil 4.9’ da görülmektedir. 165°C’ de yapılan reaksiyonda HMF verimi zamanla artmış, 175°C’ de yapılan denemede ise sıcaklığın etkisinden dolayı daha erken sürede maksimum dönüşüm elde edilmiştir. 175 °C 40 dakikada bu deney için %26 HMF verimi elde edilmiştir. 185°C’ de ise yüksek sıcaklık nedeniyle erken oluşan HMF’ nin (%18.3) verimi zamanla düşmüştür.

Tablo 4.13: Farklı sıcaklıklarda iyonik sıvı/DMSO (50:50) oranı kullanılarak Cr-USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit ile mikrokristalin selülozdan elde edilen % HMF verimleri

Zaman (dk)	% HMF		
	165°C	175°C	185°C
30	6.7	20.0	18.3
40	14.6	25.9	15.9
60	22.0	23.5	15.8
90	22.6	20.6	13.0
120	22.4	17.1	12.6



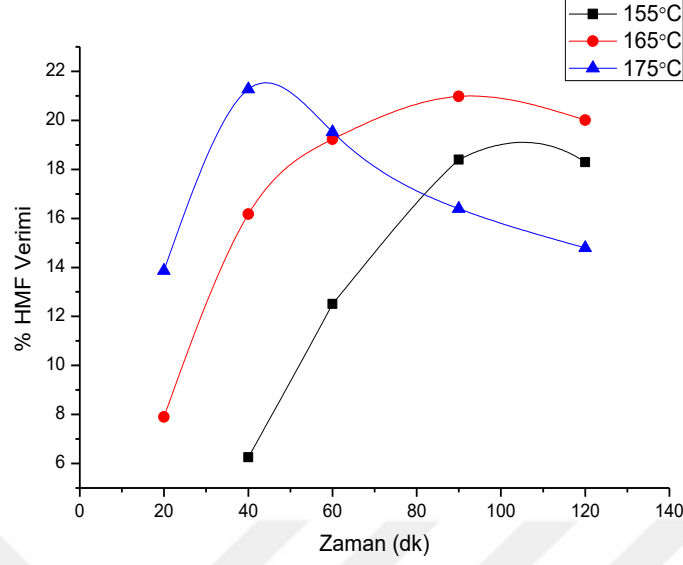
Şekil 4.9: Farklı sıcaklıklarda mikrokristalin selülozün Cr-USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit katalizörü kullanılarak iyonik sıvı/DMSO çözücü ortamında elde edilen % HMF verimlerinin sıcaklık ve zamanla değişimi (Reaksiyon şartları: Toplam 10 g reaksiyon çözeltisi, iyonik sıvı/DMSO = (50:50), 0,25 g katalizör, 0,25 g MCC).

Krom yüklenmiş Beta ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=28$) zeolit katalizörü kullanılarak mikrokristalin selülozun iyonik sıvı/DMSO (50:50) oranında çözücü ortamında farklı sıcaklıklarda reaksiyonları yapılmıştır. 155°C , 165°C , 175°C ' de ayrı ayrı yapılan seri reaksiyonlar için sonuçlar Tablo 4.14 ve Şekil 4.10' da verilmiştir. 155°C ' de yapılan reaksiyonda, % HMF verimleri Cr-USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit katalizörü kullanılarak yapılan reaksiyonlarda olduğu gibi sürenin artmasıyla artmıştır. 165°C ' de de aynı artış görülmüştür. 175°C ' de yapılan reaksiyonda ise sıcaklık yüksek olduğundan daha erken sürede yüksek verim elde edilmiştir. 175°C 40 dakikada bu deney için % 21.4 en yüksek HMF verimi elde edilmiştir.

Cr-Beta ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=28$) katalizörünün selülozun HMF' ye dönüşümünde aktivitesi iyi olmasına rağmen bu katalizör ile Cr-USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit katalizörüne göre daha düşük % HMF verimleri elde edilmiştir.

Tablo 4.14: Cr-Beta ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=28$) zeolit katalizörü kullanılarak iyonik sıvı/DMSO (50:50) çözücü ortamında farklı sıcaklıklarda yapılan reaksiyonlarda elde edilen % HMF verimleri

Zaman (dk)	% HMF		
	155°C	165°C	175°C
20	6.3	7.9	13.9
40	12.5	16.2	21.4
60	18.4	19.2	19.5
120	18.3	21.0	16.4
180	18.3	20.0	14.8



Şekil 4.10: Mikrokrystal selülozun iyonik sıvı/DMSO (50:50) çözücü ortamında HMF' ye dönüşümünde Cr-Beta ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=28$) H zeolit katalizörü kullanılarak farklı sıcaklıklarda elde edilen HMF verimleri (Reaksiyon şartları: Sıcaklık: 155°C, 165°C, 175°C, 10 g çözücü, Katalizör: 0,25 g, MCC: 0,25 g).

4.1.3.1. Çift fazlı çözücü ortamında (THF/Su-NaCl) yapılan deneyler

Mikrokrystalin selülozun HMF' ye dönüşümü reaksiyonunda mevcut kullanılan çözücülerden farklı olarak tetrahidrofuran (THF) kullanılarak yüksek basınçlı reaktör sisteminde deneyler gerçekleştirilmiştir. Tetrahidrofuran (THF) ve H_2O ile çift fazlı ortamda USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit ve Cr-USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit katalizörü ile belirlenen reaksiyon şartlarında reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Ortama NaCl tuzu da eklenerek organik faz ve sulu faz ayrımını arttırmak amaçlanmıştır. Reaksiyonlarda 0.8 g katalizör, 1.5 g NaCl, 4.0 g (4 mL) H_2O , 17.8 g THF (20 mL) ve toplam çözelti miktarının ağırlıkça yüzde 5'i olacak şekilde 1,2 g mikrokrystalin selüloz kullanılmıştır (Shen ve diğ. 2014, Xu ve diğ., 2015). Reaksiyonu başlatmadan önce sistemden N_2 gazı geçirilerek ortamdaki hava uzaklaştırılmıştır. 160 °C ve 180 °C için yapılan reaksiyonlar 2 saat veya 3 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Organik faz ve su fazı için toplam HMF' nin yüzde verimleri Tablo 4.15 'te verilmiştir. 180°C 2 saatlik reaksiyon sonunda ise kromsuz USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit kullanılarak THF çözücüsü içinde yapılan reaksiyonda % 28.6 HMF verimi elde edilmiştir.

Tablo 4.15: Farklı sıcaklık ve sürelerde (THF/H₂O-NaCl) reaksiyon ortamında mikrokristalin selüloz ile yapılan reaksiyonlardan elde edilen % HMF verimleri

Reaksiyon Şartları	Katalizör	Organik Çözücü	% HMF Verimi
160°C 3 saat	Cr-USY(SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =6) zeolit	THF	16.5
160°C 3 saat	Cr-USY(SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =6) zeolit	MIBK	12.1
180°C 2 saat	Cr-USY(SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =6) zeolit	THF	26.3
180°C 2 saat	USY(SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =6) zeolit	THF	28.6

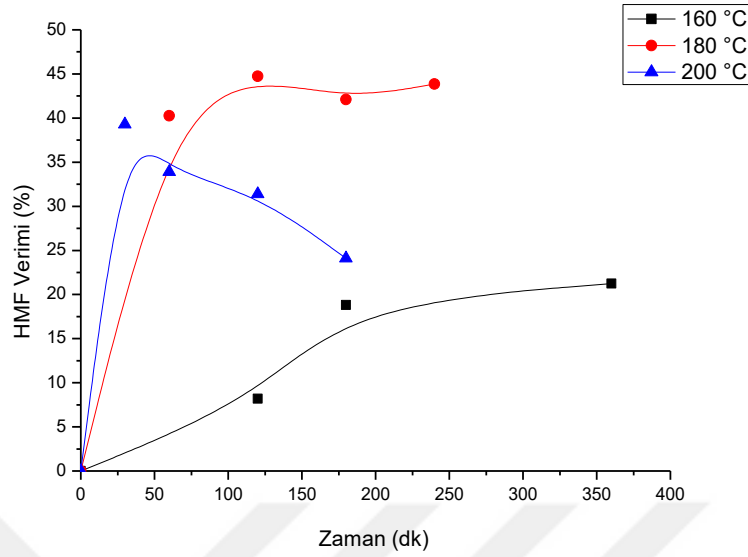
USY (SiO₂/Al₂O₃=6) zeolit ile THF/Su reaksiyon ortamında yapılan denemeler

Selülozun HMF' ye dönüşümünde etkin katı katalizörlerden olan USY (SiO₂/Al₂O₃=6) zeolit katalizörü ile çift fazlı çözücü (THF/su) ortamında, reaksiyonda kullanılan selüloz ve katalizör miktarı azaltılarak denemelere devam edilmiştir. Farklı sıcaklık ve süreler için yapılan denemeler, 0.2 g katalizör, 0.3 g selüloz ve THF/su miktarı 20 ml THF/4 g su olacak şekilde yapılmıştır. Reaksiyon ortamında bulunan NaCl faz ayrımını sağlamıştır. Ürünler organik faz ve su fazı ayrı ayrı HPLC' de analiz edilmiştir. Farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerde elde edilen % HMF verimleri Tablo 4.16 ve Şekil 4.11' de verilmiştir.

Tablo 4.16: USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit katalizörü kullanılarak selülozdan farklı sıcaklık ve sürelerde elde edilen HMF verimleri (Reaksiyon şartları; katalizör: 0.2 g, MCC: 0.3 g, THF: 20 ml, H_2O :4 g NaCl: 1.5 g, 2 bar azot gazı)

Zaman (dk)	% HMF		
	160°C	180°C	200°C
30			39.3
60		40.3	33.9
120	8.2	44.7	31.4
180	18.3	42.1	24.1
240		43.9	
360	21.2		

Tablo 4.16 incelendiğinde, bifazik sistemde USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit katalizörü ile 180°C sıcaklıkta 120.dk da % 44.7 HMF verimi elde edilmiştir. 160°C’ de HMF verimleri düşük iken, sıcaklık 180°C’ ye çıkarıldığında HMF verimlerinde artış görülmüştür. 200°C’ de ise HMF oluşumu daha hızlı gerçekleşmiş 30. dk’ dan sonra verimin düştüğü gözlemlenmiştir.



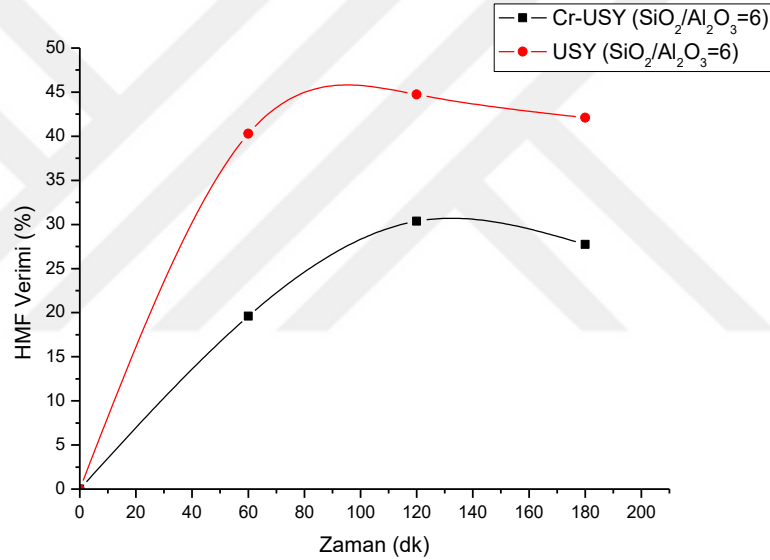
Şekil 4.11: USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit katalizörü kullanılarak, selülozdan farklı sıcaklık ve sürelerde elde edilen HMF verimleri (Reaksiyon şartları; katalizör: 0.2 g, MCC: 0.3 g, THF: 17.8 g, H_2O :4 g NaCl: 1.5 g).

Kromlu ve kromsuz USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit ile THF/su reaksiyon ortamında yapılan denemelerin karşılaştırılması

Tablo 4.16' da elde ettiğimiz sonuçlara göre, en yüksek HMF veriminin elde edildiği 180°C sıcaklık için hem kromlu hem de kromsuz USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit katalizörü ile farklı sürelerde deneyler yapılarak sonuçlar karşılaştırılmıştır. 180°C sıcaklıkta 60, 120 ve 180 dk sürelerde her iki katalizör için yapılan deneylerin sonuçları Tablo 4.17 ve Şekil 4.12' de belirtilmiştir. Tablo 4.17' den de anlaşılacağı üzere, USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit kullanımı ile elde edilen HMF verimleri kromlu USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit katalizörü ile elde edilen verimlerden daha yüksektir. Reaksiyon süresinin 120 dk' ya çıkarılması verimi olumlu etkilemiştir. 120 dk' dan sonra her iki katalizörde de verim düşüşü gözlemlenmiştir.

Tablo 4.17: Cr-USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) ve USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit katalizörleri kullanılarak selülozdan farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen HMF verimleri (Reaksiyon şartları; katalizör: 0.2 g, MCC: 0.3 g, THF: 17.7 g, H_2O :4 g NaCl: 1.5 g, 180°C , 2 bar azot)

Katalizör	% HMF		
	60 dk	120 dk	180 dk
Cr- USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$)	19.6	30.4	27.8
USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$)	40.3	44.7	42.1



Şekil 4.12: Cr-USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) ve USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit katalizörleri kullanılarak selülozdan farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen HMF verimleri (Reaksiyon şartları: katalizör: 0.2 g, MCC: 0.3 g, THF: 17.7 g, H_2O :4 g NaCl: 1.5 g).

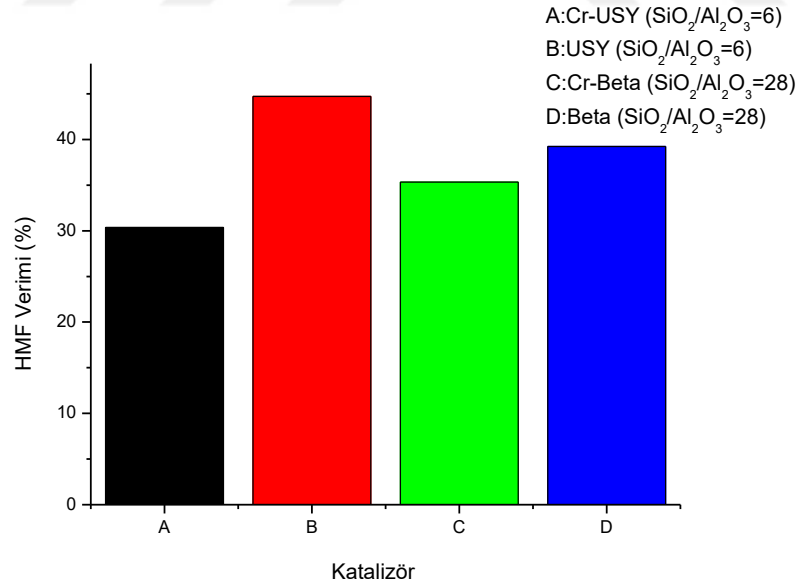
USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) ve Beta ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=28$) zeolit katalizörleri ile THF/su reaksiyon ortamında yapılan denemelerinin karşılaştırılması

Selülozun HMF' ye dönüşümünde en etkili iki katalizör olarak belirlediğimiz USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) ve Beta ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=28$) zeolit katalizörlerinin bifazik sistemde reaksiyonları, en iyi dönüşümlerin elde edildiği 180°C sıcaklık ve 120 dk süre için yapılmıştır. Bu reaksiyon koşullarında her iki katalizörün de hem kromlu hem de kromsuz yapıları için denemeler

gerçekleştirilmiştir. Elde edilen HMF verimleri, Tablo 4.18 ve Şekil 4.13’ te görülmektedir. Her iki katalizörün de krom içermeyen yapılarının HMF oluşumunda daha etkili olduğu belirlenmiştir. Selülozun HMF’ ye asit katalizli dönüşümünde en etkili zeolit katalizörünün USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit katalizörü olduğu görülmüştür.

Tablo 4.18: Kromlu ve kromsuz zeolit katalizörlerin selülozdan oluşan HMF verimleri (Reaksiyon şartları: katalizör: 0.2 g, MCC: 0.3 g, THF: 17.7 g H_2O :4 g, NaCl: 1.5 g, 180 °C ve 2 saat, 2 bar azot)

Katalizör	% HMF
Cr- USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$)	30.4
USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$)	44.7
Cr- Beta ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=28$)	35.3
Beta ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=28$)	39.2



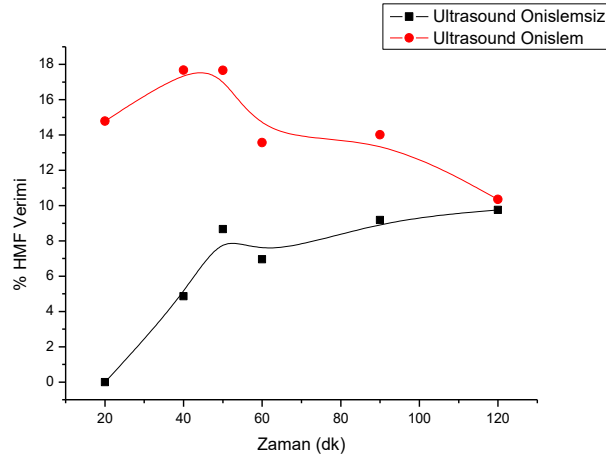
Şekil 4.13: Kromlu ve kromsuz zeolit katalizörlerin selülozdan elde edilen HMF verimlerinin karşılaştırılması (Reaksiyon şartları: katalizör: 0.2 g, MCC: 0.3 g, THF: 17.7 g H_2O :4 g, NaCl: 1.5 g).

4.1.4. Zeolit Katalizörleri ile Yapılan Reaksiyonlarda Ultrasound Etkisinin İncelenmesi

Selülozun HMF' ye dönüşümünde, ultrases sistemin etkisi incelenmiştir. Hem kromlu hem kromsuz USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit katalizörü, iyonik sıvı/DMSO çözücü karışımı ile ultrasound ortamında reaksiyonu yapılmıştır. 130°C ' ye ayarlanan yağ banyosu içerisinde reaksiyon ortamının sıcaklığı 165°C olarak ölçülmüştür. Bu şartlarda, her iki katalizör için de reaksiyonlar yapılmıştır. Ultrases etkisiyle yapılan reaksiyonlarla karşılaştırabilmek amacıyla, 165°C ' ye ayarlanan yağ banyosunda reaksiyon tekrar edilmiştir. 165°C yağ banyosunda krom yüklenmemiş USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit katalizörü ile reaksiyonlar yapılmış ve aynı reaksiyonlar reaksiyon öncesi 130°C ' de yağ banyosunda selülozun DMSO ortamında ultrasound etkisi altında ön işlemden geçirilmesinden sonra tekrar edilmiştir. Reaksiyonlarda çözücü miktarı 20 g, kullanılan selüloz 0.25 g ve katalizör miktarı da 0.25 g olarak alınmıştır. Tablo 4.19 ve Şekil 4.14' te ultrasound önışlemin HMF verimi üzerinde etkili olduğu görülmektedir.

Tablo 4.19: 165°C ' de mikrokristalin selülozun iyonik sıvı/DMSO (50:50) çözücü ortamında kromsuz USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) katalizörü varlığında yapılan reaksiyonlarda ultrases önışlem-önışlemsiz elde edilen % HMF verimleri

Zaman (dk)	% HMF	
	Ultrasound Önışlemsiz	Ultrasound Önışlem
20	0	14,8
40	4,9	17,8
50	8,7	17,7
60	6,9	13,6
90	9,2	14,0
120	9,8	10,4



Şekil 4.14: Mikrokrystal selülozun 5-Hidroksimetil furfurala dönüşümünde, iyonik sıvı/DMSO çözücüsü ortamında ultrasound ile önışleme tabi tutulmasının dönüşüm üzerindeki etkisi (Reaksiyon Şartları: Sıcaklık: 165°C, 20 g çözücü, İyonik Sıvı-DMSO: (50-50), USY (SiO₂/Al₂O₃=6) zeolit katalizörü: 0,25 g, MCC: 0,25 g).

Krom yüklenmemiş USY (SiO₂/Al₂O₃=6) zeolit katalizörü ile ultrasound sistem kullanılarak yapılan reaksiyonlarda elde edilen % HMF verimleri Tablo 4.20' de verilmiştir. Yağ banyosu sıcaklığı 125°C' ye ayarlanarak yapılan ultrasound işlemlerde ortam sıcaklığı 155°C olarak ölçülmüştür. 155°C' de ultrasound ortamda yapılan reaksiyonlar ile yağ banyosunda aynı koşullarda yapılan reaksiyonlar karşılaştırıldığında, ultrasound sistemin HMF oluşumunu arttırdığı görülmektedir. Reaksiyon öncesinde ön işlem olarak ultrasound sistem kullanıldığında elde edilen verimler, yalnızca ultrasound sistemle yapılan reaksiyonlarda elde edilen verimlere yakın bulunmuştur.

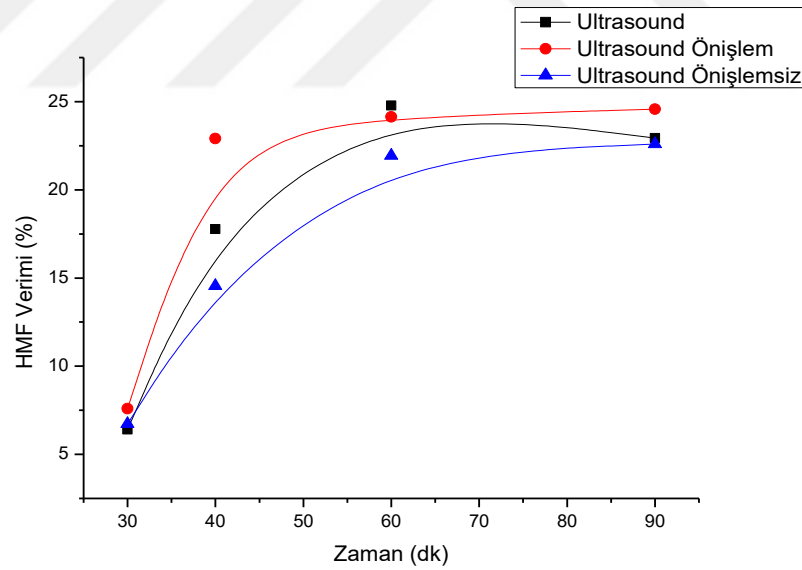
Tablo 4.20: 155°C’ de USY (SiO₂/Al₂O₃=6) zeolit katalizörü varlığında selülozun HMF’ ye dönüşümü üzerine ultrasound sistemin etkisi

Zaman (dk)	% HMF		
	Yağ Banyosu (155°C)	Ultrasound Önışlem (155°C – Yağ Banyosu: 125°C)	Ultrasound (155°C – Yağ Banyosu: 125°C)
20	4.0	10.1	5.2
40	9.3	14.7	13.7
60	12.7	14.6	16.3
90	15.8	18.2	18.4
120	14.1	16.5	17.1
180	14.2		15.4

Kromlu USY (SiO₂/Al₂O₃=6) zeolit katalizörü kullanılarak iyonik sıvı/DMSO çözücü ortamında 165°C’ de ultrasound ortamında reaksiyonlar yapılmıştır. Tablo 4.21 ve Şekil 4.14 incelendiğinde ultrasases etkisi ile yapılan reaksiyonlarda % HMF verimi daha hızlı artmaktadır. Reaksiyon sonunda ortamdan alınan numunenin ICP-MS analizi yapılmıştır. Bunun sonucunda, katalizörün yapısında bulunan kromun çoğunun reaksiyon ortamına geçtiği tespit edilmiştir. Bu sebeple, selüloz DMSO ortamında 130°C’ de 1 saat boyunca ultrasound etkisi altında ön işlemden geçirilmiştir. Sonrasında iyonik sıvı ve katalizör ilavesiyle 165°C’ de yağ banyosu ortamında ultrasound etkisi olmadan reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Ultrasound ön işlem yapılan denemelerde hızlı HMF oluşumu görülmüştür. Tablo 4.21’ de sadece ultrasound ile yapılan denemede 60.dk da % 24.8, ultrasound önışlemle yapılan denemede 90.dk da % 24,6 HMF verimi elde edilmiştir (Şekil 4.15).

Tablo 4.21: 165°C’ de Cr-USY (SiO₂/Al₂O₃=6) zeolit katalizörü kullanılarak iyonik sıvı/DMSO çözücü ortamında üç farklı sistemde elde edilen % HMF verimleri

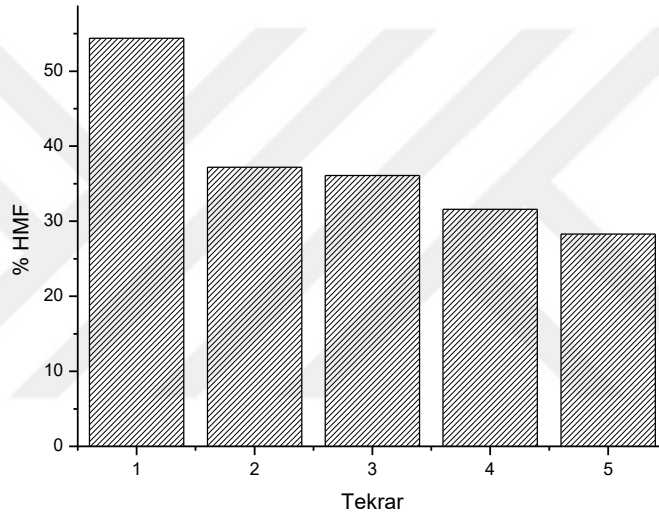
Zaman (dk)	% HMF		
	Yağ Banyosu (165°C)	Ultrasound Önilem (165°C – Yağ Banyosu: 130°C)	Ultrasound (165°C – Yağ Banyosu: 130°C)
30	6.7	7.6	6.4
40	14.6	22.9	17.8
60	21.9	24.1	24.8
90	22.6	24.6	22.9



Şekil 4.15: 165°C’ de mikrokristal selülozun Cr-USY (SiO₂/Al₂O₃=6) zeolit katalizörü kullanılarak iyonik Sıvı/DMSO çözücü ortamında HMF’ ye dönüşümünde ultrasound işleminin HMF oluşumu üzerine etkisi (Reaksiyon şartları: Sıcaklık: 165°C, 10 g çözücü, iyonik sıvı/DMSO= (50:50) Katalizör: 0,25 g, MCC: 0,25 g).

4.2. ZEOLİT KATALİZÖRÜNÜN TEKRAR KULLANILABİLİRLİK SONUÇLARI

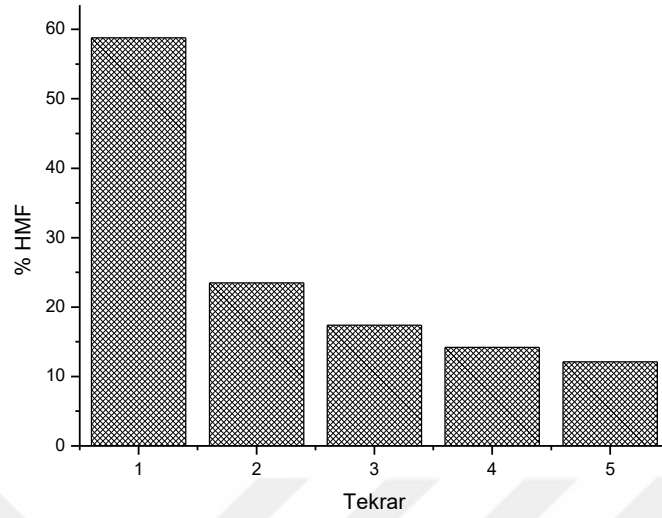
Zeolit katalizörünün tekrar kullanılabilirlik denemeleri glikoz birimi üzerinden yapılmıştır. Glikozun HMF' ye dönüşümü reaksiyonlarında en yüksek HMF veriminin elde edildiği Cr içerikli $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$ olan USY zeolit ve Cr içerikli $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=28$ olan Beta zeolit 130°C 60 dk yapılan reaksiyonun sonunda çözücüden (çözücü olarak iyonik sıvı kullanılmıştır) ayrılarak yıkanıp tekrar kalsine edilmiştir. Kalsinasyon sonrası katalizör, aynı reaksiyon koşullarında tekrar kullanılmıştır.



Şekil 4.16: USY Cr- $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$ zeolit katalizörünün iyonik sıvı ortamında 130°C ' de 60 dakikada tekrar kullanılabilirliği.

Şekil 4.16'da Cr- $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$ USY zeolit katalizör kullanılarak, 130°C ' de 60 dk yapılan reaksiyonun 5 defa tekrarlanmasından sonra elde edilen % HMF verimleri görülmektedir. Katalizörün ikinci kullanımında HMF verimi %54' ten %36' ya düşmüştür. Etkinliği yaklaşık % 30 oranında azalmıştır. 5. kullanım sonrasında ise etkinlik % 28 civarında azalmıştır.

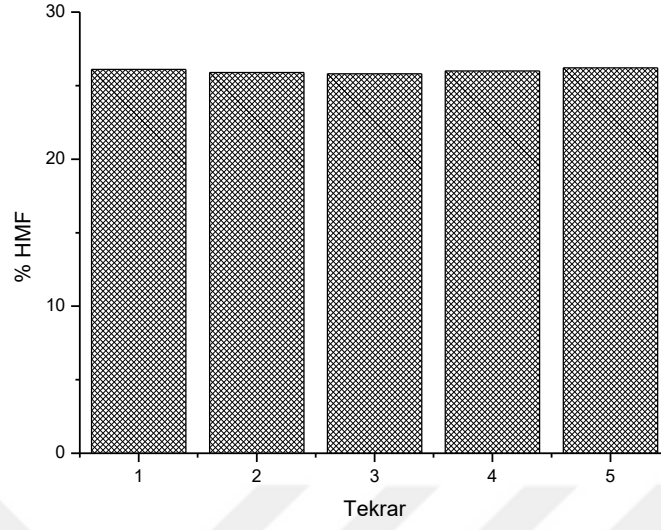
Beta Cr- $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=28$ zeolit katalizörünün de tekrar kullanılabilirlik deneyleri diğer katalizörle aynı koşullarda yapılan reaksiyonlar sonunda, Şekil 4.16 incelendiğinde katalizör etkinliğinin daha fazla azaldığı görülmektedir. Katalizörün etkinliği ikinci kullanım sonrası % 30 oranında azalmış, 5. Kullanım sonrasında ise % 28 oranında azalmıştır.



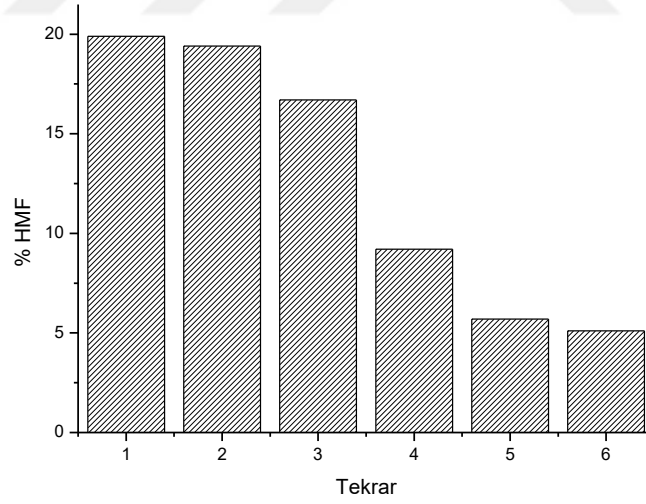
Şekil 4.17: Beta Cr-SiO₂/Al₂O₃=28 zeolit katalizörünün iyonik sıvı ortamında 130°C’de 60 dk. ‘de tekrar kullanılabilirliği.

130°C 60 dakika sonunda, reaksiyon ortamından alınan örneklerde ICP-MS analizi yapılmıştır. Reaksiyonlarda kullanılan USY Cr-SiO₂/Al₂O₃=6 zeolit katalizörünün yapısındaki krom içeriğinin % 26 sının, Beta Cr-SiO₂/Al₂O₃=28 zeolit katalizörünün krom içeriğinin ise % 40 ‘ının iyonik sıvı çözelti ortamına geçtiği tespit edilmiştir. Katalizör yapısındaki Cr’ un çözelti ortamına geçmesi nedeniyle katalizör etkinliğinin de azaldığı düşünülmüştür.

İyonik sıvının çözücü olarak kullanıldığı reaksiyonlarda, katalizör yapısındaki kromun çözelti ortamında geçmesinden dolayı, farklı bir çözücü ile tekrar kullanılabilirlik deneyleri yapılmıştır. DMSO çözücü olarak kullanıldığında katalizörlerin tekrar kullanılabilirlik deneyleri, 160°C de 30 dk da yapılmıştır. USY Cr-SiO₂/Al₂O₃=6 zeolit katalizörü için etkinlik değişmemiştir. Beta Cr-SiO₂/Al₂O₃=28 zeolit katalizörünün etkinliğinin ise üçüncü kullanımdan sonra % 15 sonrasında ise hızla azaldığı görülmüştür.



Şekil 4.18: USY Cr-SiO₂/Al₂O₃=6 zeolitin DMSO çözücüsünde 160°C' 30 dk 'da tekrar kullanılabilirliği.



Şekil 4.19: Beta Cr-SiO₂/Al₂O₃=28 zeolitin DMSO çözücüsünde 160°C' 30 dk 'da tekrar kullanılabilirliği.

4.3. KATALİZÖRLERİN KARAKTERİZASYON SONUÇLARI

Selülozun HMF' ye dönüşümünde kullanılan katalizörlerin karakterizasyon sonuçları bu bölümde verilmiştir. Tablo 4.23' te TOSOH firmasından temin edilen zeolitlerin özellikleri görülmektedir.³

Tablo 4.22: TOSOH firmasından temin edilen zeolitlerin özellikleri

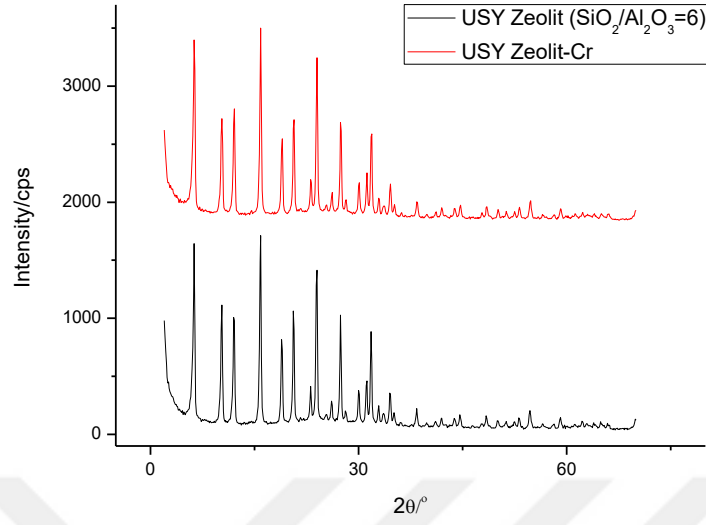
	USY	USY	USY	ZSM-5	BETA
Kasyon Tipi	H	H	H	NH ₄	H
SiO₂/Al₂O₃(mol/mol)	6	15	100	40	28
Yüzey alanı (BET, m²/g)	550	550	600	330	510
Kristal büyüklüğü (µm)	0.2-0.4	0.2-0.4	0.7-1.0	2-4	0.5
Ortalama Partikül Büyüklüğü (µm)	6-8	5-7	2-3	10	3

Selülozun HMF' ye dönüşümünde yapılan deneylerde, en yüksek % HMF veriminin elde edildiği katalizör USY (SiO₂/Al₂O₃=6) zeolit olmuştur. Si/Al oranının düşük olması asiditenin yüksek olduğunu göstermektedir ki bu reaksiyon için bu koşul önemlidir. Bu sebeple Al oranı en yüksek katalizör olan USY zeolit ile yüksek HMF verimi elde edilmiştir.

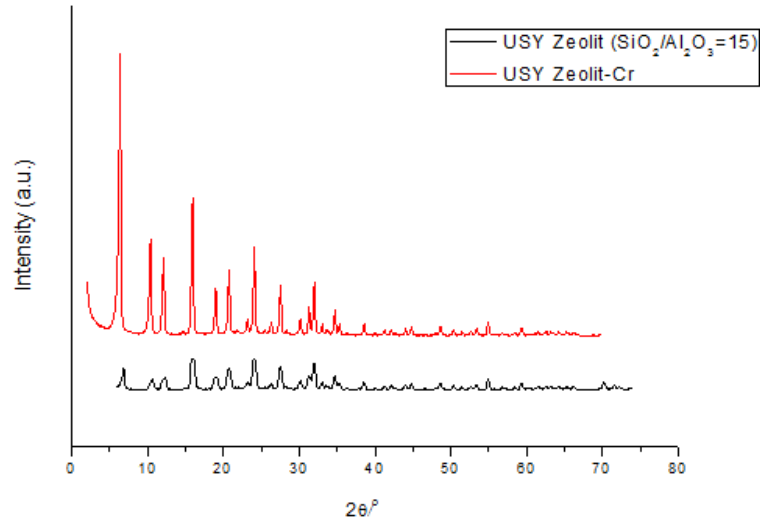
4.3.1. X-Işını Kırınım Deseni (XRD) Sonuçları

Şekil 4.20, Şekil 4.21 ve Şekil 4.22' de zeolit katalizörlerin hem H formu hem de Cr formu yapılarına ilişkin X-Işını Kırınım desenleri görülmektedir. Cr türlerine ait herhangi bir pik XRD desenlerinde görülemediği. Bu durum, kromun CrO_x-zeolit yapısı içerisinde homojen olarak dağıldığını göstermektedir.

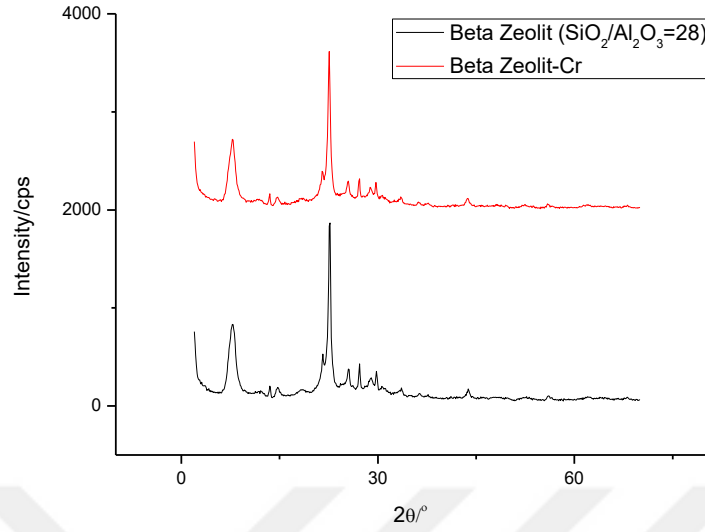
³ <https://www.tosoh.com>



Şekil 4.20: USY (SiO₂/Al₂O₃=6) zeolitinin H formu ve Cr yüklü kalsine edilmiş kromlu formunun XRD desenleri.



Şekil 4.21: USY (SiO₂/Al₂O₃=15) zeolitinin H formu ve Cr yüklü kalsine edilmiş kromlu formunun XRD desenleri.

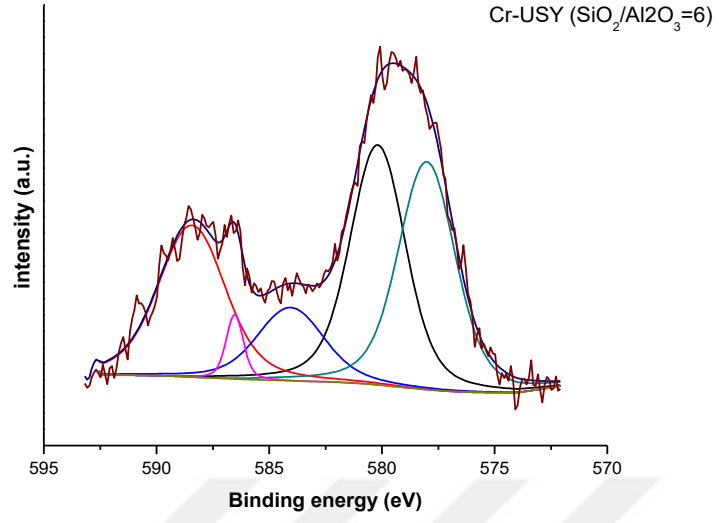


Şekil 4.22: Beta ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=28$) zeolitin H formu ve Cr yüklü kalsine edilmiş kromlu formunun XRD desenleri.

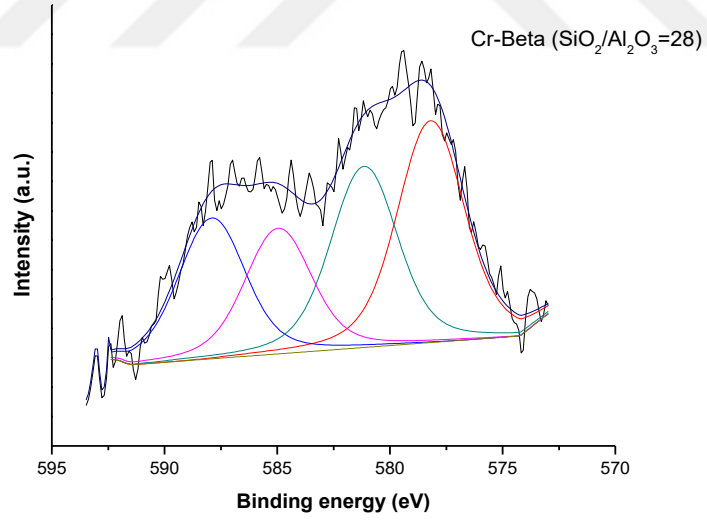
4.3.2. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Sonuçları

X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi sonuçları Şekil 4.23 ve Şekil 4.24 'de görülmektedir. 577.9 eV' deki bağlanma enerjisi katalizörlerdeki Cr $2p_{3/2}$ 'ye aittir. Bu pik Cr $2p_{3/2}$ (CrCl_3) orbitalinin Cr^{3+} piklerini temsil etmektedir (Silva ve diğ., 2011, Ayari ve diğ., 2012). 579.9 eV bağlanma enerjisi ise Cr^{6+} (CrO_3) e ve 576.9 eV piki ise Cr_2O_3 'e aittir. Cr^{6+} için Cr $2p_{1/2}$ orbitallerinin bağlanma enerjilerinin ise 587.6–589.2 eV olduğu literatürde belirtilmiştir (Boucetta ve diğ., 2009).

Pik şiddetinin değişimi, katalizör yapısına yüklenen Cr miktarlarına göre değişim göstermektedir. Cr içeriği XRD ile gözlenemezken, XPS ile gözlenmiştir.



Şekil 4.23: Cr-USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolitin XPS sonuçları



Şekil 4.24: Cr-Beta ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=28$) zeolitin XPS sonuçları

4.3.3. ICP-MS Sonuçları

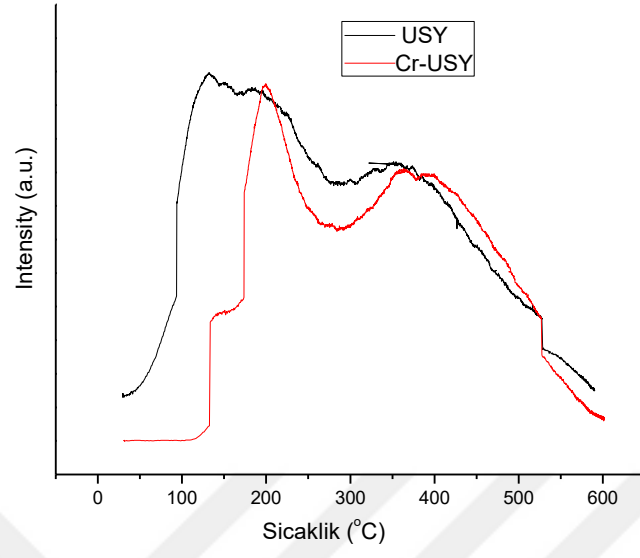
Yapısına krom emdirilen zeolit katalizörlerin krom içeriklerinin belirlenebilmesi için ICP-MS analizleri yapılmıştır. Tablo 4.24' e göre selülozun HMF' ye dönüşümünde etkinliği düşük olan katalizörün (USY zeolit ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=15$)) krom içeriği de en düşüktür.

Tablo 4.23: Farklı zeolit katalizörlerinin ICP-MS analizlerine göre yapılarındaki Cr yüzdeleri

Katalizör	% Cr (w)
USY zeolit ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$)	1,49
USY zeolit ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=15$)	0,45
Beta zeolit ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=28$)	1,19

4.3.4. NH_3 -TPD Analizi Sonuçları

CrO_x -USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolitlerin NH_3 -TPD sonuçları, Şekil 4.25' de görülmektedir. USY zeolit için toplam amonyak adsorpsiyonu 2.5 mmol/g, Cr-USY zeolite için 2.95 mmol/g 'dır. Bu nedenle, Cr yüklemesi ile katalizörün asiditesinde kısmen artış olmuştur. 130-140°C aralığı fiziksel adsorbe amonyak, 200°C zayıf asidik merkezler ve 370°C' deki pik ise kuvvetli asidik merkezleri göstermektedir.



Şekil 4.25: USY ve kalsine CrO_x-USY zeolitin NH₃-TPD sonuçları

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, selülozun 5-Hidroksimetil furfurala dönüşümü için uygun katalizörlerin sentezlenmesi ve farklı reaksiyon parametrelerinin reaksiyona etkisi incelenmiştir. Literatürde yapılan incelemelerde selülozun HMF' ye dönüşümünde en çok kullanılan katalizörlerin homojen katalizörler olduğu görülmüştür. Homojen katalizörlerin toksik olması ve çevresel etkilerinden dolayı, homojen katalizörlerin yerini heterojen katalizörler almaktadır. Öncelikle; uygun homojen katalizörlerin selülozun HMF' ye dönüşümündeki etkisi incelenmiş, daha sonra reaksiyonlara heterojen katalizörler kullanılarak devam edilmiştir.

Selüloz ilk aşamada hidrolize olarak glikoza dönüştüğünden; glikoz, fruktoz gibi monosakkaritlerin HMF' ye dönüşümünde en çok kullanılan iki homojen katalizörün $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve CrCl_2 olduğu belirlenmiştir (Zhou ve diğ., 2015). Bu iki katalizör ile glikozun 130°C 60 dakika için iyonik sıvı ortamında reaksiyonu yapıldığında, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ katalizörü ile daha yüksek verim elde edilmiştir. Glikozun HMF' ye dönüşümünde yüksek verim elde edilen $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ katalizörü, selüloz ile yapılan reaksiyonlarda kullanılmıştır. Farklı klorür tuzlarının etkisini görmek için CuCl_2 katalizörü kullanılarak iyonik sıvı ortamında mikrokristalin selüloz ile 130°C 60 dakikada reaksiyon yapılmıştır. $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ katalizörü ile (%34.4) karşılaştırıldığında elde edilen HMF verimi çok düşüktür (%1.5). Yousef ve arkadaşları (2013) da çalışmalarında 140°C ' de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CrCl_2 ve CuCl_2 yi katalizör olarak kullanarak sırasıyla %35.6, % 31.8, % 11.3 HMF verimleri elde etmişlerdir. Nguyen ve arkadaşları (2016), farklı asidik katalizörler ile yaptıkları reaksiyonlarda $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile glikozdan %35 HMF verimi elde etmişlerdir (100°C , 6 saat, 1g iyonik sıvı ve 0.02 g katalizör). CrCl_2 kullandıklarında, aynı reaksiyon şartlarında HMF oluşumuna rastlamamışlardır. Buna göre Cr^{+3} esaslı katalizörün Lewis asitliği, Cr^{+2} esaslı katalizöre göre daha yüksek olduğundan reaksiyonda daha yüksek aktivite ve HMF için daha yüksek seçicilik göstermiştir (Nguyen ve diğ., 2016). Yousef ve arkadaşları (2013), yaptıkları çalışmada CrCl_3 ' ün selülozun seçimli hidrolizinde daha etkili olduğunu görmüşler ve 140°C 10 dakikada %35.6 HMF verimi elde etmişlerdir (Yousef ve diğ., 2013). Zhou ve arkadaşları (2015) selülozun HMF' ye dönüşümünde, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ katalizörü ile 120°C 40 dakikada %63 HMF verimi elde etmişlerdir. Reaksiyonu CuCl_2 katalizörü ile gerçekleştirdiklerinde, 120°C 3 saatte %26 HMF verimi elde etmişlerdir, ilerleyen sürelerde HMF oluşumu hızlı bir şekilde azalmıştır. 3 farklı homojen katalizör ile elde ettiğimiz HMF verimleri, literatürde verilen sonuçlara yakın bulunmuştur. Tez

çalışmasında selüloz kaynağı olarak α -selüloz ve mikrokristalin selüloz kullanılmıştır. 1 g ve 2 g iyonik sıvı kullanılarak α -selüloz ve mikrokristalin selüloz için 130°C 60 dakikada yapılan reaksiyonlarda elde edilen % HMF verimleri α -selüloz için %37.6, mikrokristalin selüloz için %40.3' tür. Zhou ve arkadaşları (2015) pamuk, filtre kâğıdı ve mikrokristalin selüloz kullanarak 120°C' de elde ettikleri % HMF verimlerini karşılaştırdıklarında mikrokristalin selüloz ile 120°C 60 dakikada %43 HMF, filtre kâğıdı ile %25 HMF verimi elde etmişlerdir (Zhou ve diğ., 2015). Selülozun polimerizasyon derecesinin artmasıyla, iyonik sıvı içerisindeki çözünürlüğü azalmaktadır. Alfa selüloz içerikli pamuk, iyonik sıvı içerisinde çözünmemekte, sadece şişme durumunda kalmakta ve katalizörünün eklenmesiyle ayrışmaya ve bir miktar çözülmeye başlamaktadır. Alfa selüloz ile, aynı sıcaklıkta 6 saatte, sadece %10 HMF verimi elde edebilmişlerdir. Pamuk ve filtre kağıdının uzun selüloz zincirinden dolayı glikoza depolimerize olmaları için mikrokristalin selüloza göre daha uzun süre gerektiği düşünülmektedir. Literatür ışığında, mikrokristalin selülozun HMF' ye daha yüksek verimle dönüşmesi sebebiyle deneysel çalışmalara mikrokristalin selüloz ile devam edilmiştir.

Homojen katalizörlerle yapılan çalışmalardan sonra, reaksiyon sonrası geri kazanımlarının mümkün olması, reaksiyon ortamından kolay ayrılması nedeniyle, heterojen katalizörler sentezlenerek selülozdan HMF üretimindeki etkinlikleri karşılaştırılmıştır. Bu bağlamda, farklı oranlarda $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranına sahip zeolit destek maddeleri kullanılmıştır. Beş farklı zeolite (USY zeolit ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$), Beta zeolit ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=28$), USY zeolit ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=15$), USY zeolit ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=100$), ZSM-5 zeolit ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=40$)) emdirme yöntemiyle krom emdirilerek reaksiyondaki etkinliklerinin artırılması amaçlanmıştır. Kromlu zeolit katalizörlerinin BMIMCl iyonik sıvı ortamında 130°C 60 dakikada reaksiyon sonuçlarına bakılarak en etkili iki katalizör belirlenmiştir. Aynı reaksiyon koşullarında HMF verimleri, Cr-USY zeolit ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) için %34.3 ve Beta zeolit ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=28$) için %34.1 olarak elde edilmiştir. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı düşük olan katalizörün asidik özelliği daha iyi olduğundan bu katalizörler selülozun hidrolizini desteklemiştir. En yüksek verimin elde edildiği bu iki zeolit katalizörüyle daha detaylı çalışmalar yapılmıştır. Hu ve arkadaşları (2014) glikoz ile yaptıkları çalışmalarında, farklı Si/Al oranlarına sahip zeolit katalizörleri ile en iyi HMF verimini (%23.7) Si/Al oranı 25 olan H-beta zeolit ile elde etmişlerdir. H-beta (Si/Al=15) olan katalizörle %18.4, H-ZSM-5 (Si/Al=50) ile de % 20.5 HMF verimi elde etmişlerdir (Hu ve diğ., 2014). Çalışmamızda selüloz ile Cr-USY zeolit ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) kullanarak (%34.3) Hu ve diğ.' nin glikoz ile elde ettiği verimlerden daha yüksek verime ulaşılmıştır. Homojen katalizörlerle

yapılan denemelerde elde edilen % HMF verimi mikrokristalin selüloz için %40,3 olarak elde edilmiştir. Heterojen katalizör olan Cr- USY zeolit ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) katalizörü ile yine aynı reaksiyon koşullarında elde edilen % HMF verimi ise %34.3' tür. Cr içeriği daha az olmasına rağmen heterojen katalizörle yapılan denemede homojen katalizörün etkinliğine yaklaşılmıştır.

Cr- USY zeolit ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) ile reaksiyonlara farklı mikrokristalin selüloz ve katalizör miktarları kullanılarak devam edilmiştir. 130°C 60 dakikada BMIMCl ortamında, 0.1 g katalizör ve 0.1 g mikrokristalin selüloz kullanıldığında en yüksek HMF verimi elde edilmiştir. Katalizör miktarı sabit tutularak, selüloz miktarı artırıldığında ortamdaki katalizör miktarı selülozun hidrolizi için yeterli gelmediğinden HMF verimi düşmüştür. Selüloz miktarı sabit tutularak katalizör miktarı artırıldığında ise verimde önemli bir değişiklik olmamıştır.

Zeolit destekli krom katalizörlerinde krom etkisinin görülebilmesi amacıyla Cr-USY zeolit ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) ve USY zeolit ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) katalizörlerinin 130°C ' de farklı sürelerde yapılan reaksiyonlarının sonuçları karşılaştırılmıştır. Kromlu katalizörde elde edilen verim %34.3 iken, kromsuz katalizörde HMF verimi en yüksek %12 elde edilmiştir. Burada katalizöre krom yüklemesinin HMF oluşumu üzerinde etkili olduğu görülmektedir. Tan ve arkadaşları (2011), Cr ilavesinin reaksiyon ortamına etkisini araştırdıklarında, ağırlıkça %3-5 oranında kromun zeolit yapısına yüklenmesinin HMF verimini arttırdığı, daha fazla kromun HMF' nin yan ürünlere bozunmasına neden olduğunu görmüşlerdir (Tan ve diğ., 2011). Literatüdeki bilgilere göre, katalizörlerde molce %5 Cr olacak şekilde Cr-zeolit katalizörleri hazırlanmıştır. Cr-USY zeolit ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) ile farklı sıcaklık ve sürelerde yapılan reaksiyonlarda, 120 ve 130°C ' de HMF verimi zamanla artış göstermiştir. 150°C ' de ise HMF oluşumu daha hızlı gerçekleşmiş ve ilerleyen sürelerde verim azalmıştır. HMF' nin sıcaklığın da etkisiyle ilerleyen sürede bozunarak, humin yapısını oluşturabileceği tahmin edilmiştir. Zeolit destekli katalizörlerin yanında, farklı heterojen katalizörler ile de reaksiyon yapılmış ancak HMF verimleri çok düşük elde edilmiştir. Cr-ZrO₂ ile %1.2, sülfonik asit bağlı ZrO₂ katalizörü ile %7.7, ZrO₂-SiO₂ metal oksit karışımları ile %4.1, Cr-Si/AlO_x sol jel katalizörü ile de % 1 HMF verimi elde edilmiştir.

Selülozun HMF' ye dönüşümü reaksiyonlarında çalışmaların ilk aşamasında, reaksiyonda etkili olan iyonik sıvının belirlenebilmesi için BMIMCl ve EMIMCl aynı reaksiyon koşullarında test edilmiştir. En iyi sonucu elde ettiğimiz Cr-USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit katalizörü ile reaksiyonlar yapıldığında EMIMCl ile verim %31 elde edilmiştir. BMIMCl çözücüsü bu

reaksiyonda daha etkili olduğundan, denemelere BMIMCl ile devam edilmiştir. Ancak iyonik sıvılar ile yaptığımız deneylerde karşılaştığımız en önemli sorun, iyonik sıvının katalizör yapısındaki kromun çözelti ortamına geçmesine neden olmasıdır. Bunun yanında iyonik sıvıların pahalı olması nedeniyle, farklı çözücü arayışlarına girilmiştir. İyonik sıvı yerine DMSO kullanıldığında, HMF oluşmamıştır. DMSO iyonik sıvı ile belli oranlarda karıştırılarak kullanılmıştır. 130°C de iyonik sıvı-DMSO (75:25) çözücü karışımı kullanılarak Cr-USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) katalizörü ile yapılan çalışmada DMSO ilavesi HMF verimini düşürmüştür (%16.1). 165°C' de USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit ile hem iyonik sıvı hem de iyonik sıvı/DMSO (50:50) çözücü ortamında yapılan reaksiyonlarda DMSO' nun çözücü ortamına ilavesinin HMF verimi üzerindeki etkisi daha açık görülmektedir. İyonik sıvı ortamında en yüksek HMF verimi 120. dakikada %13.8 elde edilirken, aynı şartlarda iyonik sıvı/DMSO çözücü ortamında HMF verimi 60.dakikada %19.5 olmuştur. Dam ve arkadaşları (1986), glikoz ile yaptıkları çalışmada reaksiyon ortamına su ilavesinin glikozun hidrolizini desteklediğini, ancak levunilik asit ve formik asit gibi yan ürün oluşumunu arttırdığını belirtmişlerdir (Dam ve diğ., 1986). Qi ve arkadaşları (2009), 0.1 g fruktoz ve 1 g iyonik sıvı ile 80°C 10 dk' da suyun ortamdaki miktarının reaksiyona etkisini araştırmışlardır. % 5 (w)' e kadar su içeriği HMF veriminde ve fruktoz dönüşümünde bir değişime sebep olmazken, su miktarı % 5' ten fazla olduğunda her ikisi de önemli ölçüde azalmıştır. İyonik sıvılarda selülozun hidrolizi için reaksiyonun başlangıcında su ilave ederek selülozun hidrolizinden elde edilen glikozun verimini arttırılabilmekte ancak ortamda fazla miktarda su bulunması iyonik sıvı ortamında selülozun çökmesine neden olduğu için reaksiyon ortamını bozduğu düşünülmektedir (Qi ve diğ., 2011).

Çift fazlı çözücü sistemleri ile yapılan denemelerde, oluşan HMF' nin organik faza geçmesi ile yan reaksiyonların oluşumunun azaltılması amaçlanmıştır. USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit katalizörü ile ikili faz denemelerinde, en yüksek 180°C' de 120 dakikada %44.7 HMF verimi elde edilmiştir. Cr-USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit ile aynı sıcaklıkta daha düşük verimler bulunmuştur. Bifazik çözücü sistemi ile selülozdan HMF oluşumu ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde; Saha ve Abu Omar (2014), AlCl_3 katalizörü ile su-THF kullanarak çift fazlı sistemde selülozdan 180 °C' de % 37 HMF verimi elde etmişlerdir (Saha ve Abu Omar, 2014). Shi ve arkadaşları (2013), çalışmalarında NaHSO_4 ve ZnSO_4 katalizörleri ile çift fazlı sistemlerde su miktarının reaksiyon ortamı ve HMF verimi üzerindeki etkisini incelemişlerdir. 4 mL su ile 160 °C 60 dakikada çalışmalarındaki en yüksek (%53.2) HMF verimini elde etmişlerdir ve sulu çözeltinin katalizörle doyurulduğunu, bu nedenle reaksiyon için etkin bir

ortamın sağlandığını ileri sürmüşlerdir. Su miktarı 8 ve 16 mL olacak şekilde yaptıkları deneylerde ise HMF verimi oldukça düşmüş, bunu da artan su-THF karışımındaki selüloz çözünürlüğü ve selülozun bozunmasındaki zayıf performansa bağlamışlardır (Shi ve diğ., 2013). Xu ve arkadaşları (2018), mangan fostat katalizörü kullanarak mikrokristalin selüloz ile 170°C 120 dakikada % 44 HMF verimi elde etmişlerdir. 0.5 g MCC, 10 mL su, 30 mL THF, 3.5 g NaCl, 0.3 g MnPO₄ kullanarak gerçekleştirdikleri reaksiyonlarda, 160°C 90 dakikada %20, 170°C' de ise %42 HMF verimi elde etmişlerdir (Xu ve diğ., 2018) Shi ve diğ. (2013) ve Xu ve diğ., 2018) çalışmaları ile karşılaştırıldığında sonuçlarımız literatürdeki verilere yakın çıkmıştır.

Zeolit katalizörlerle yapılan çalışmalarda, selülozdan HMF oluşumu üzerine ultrasound tekniğinin etkisi incelenmiştir. Yüksek frekanslı ses dalgaları sayesinde, reaksiyonu hızlandırması ve selülozun hidrolize olmasını kolaylaştırmasından ötürü ultrasound sistemi reaksiyonda bize fayda sağlamıştır ancak etkinlik beklenen ölçüde olmamıştır. Ultrasound etkisiyle 130°C' de Cr-USY (SiO₂/Al₂O₃=6) zeolit katalizörü ile 60 dakikada %24.8 HMF verimi elde edilmiştir. Reaksiyon ortamından alınan numunenin ICP-MS analizi sonucuna göre katalizör yapısındaki kromun çözelti ortamına geçtiği görüldüğünden, iyonik sıvı /DMSO ortamında reaksiyon tekrarlanmıştır. 130°C 'de 60 dakika selüloz ve DMSO ultrasound etkisi altında bırakılmıştır ve iyonik sıvı ve katalizörün ilave edilmesiyle 165°C' de reaksiyon yapılmıştır. Bu yapılan ön işlem sayesinde HMF oluşumu daha hızlı gerçekleşmiştir. 40 dakikada %22.9 verime ulaşılmıştır. Kromsuz zeolit katalizörü kullanıldığında da HMF verimi 90 dakikada %18.4 elde edilmiştir. Li ve arkadaşları (2015) yaptıkları çalışmada, selülozun hidrolizine ultrasound sistemin etkisini incelemişlerdir. Ultrasound sistemi selülozun amorf bölgelerinin hidrolizini teşvik ettiğini ve katalizörün bu bölgelere ulaşabilirliğinin bu sayede arttığını belirtmişlerdir. Ultrasonik ön işleme 20 dakika tabi tutulan selülozun kristalinitesinin ultrasounda maruz kalmayan örneklerden % 9.2 daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir (Li ve diğ., 2015). Zhang ve arkadaşları (2013) çalışmalarında, mikrokristalin selülozun ultrasound ön işleme tabi tutulmasının partikül boyutunda (<0.4 µm) önemli ölçüde azalmaya neden olduğunu belirtmişlerdir.

Kullanılan heterojen katalizörlerin tekrar geri kazanımının mümkün olması homojen katalizörlere kıyasla büyük avantaj sağlamaktadır. Tekrar kullanılabilirlik denemeleri, glikoz üzerinden yapılmıştır. En yüksek verimin elde edildiği iki katalizör olan Cr-USY

($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) ve Cr-Beta ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=28$) zeolit ile denemeler yapılmıştır. İyonik sıvı ortamında Cr- USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) katalizörü ile yapılan denemelerde, 5. kullanımdan sonra katalizör etkinliği %48 civarında azalmıştır. Cr- Beta ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=28$) zeolit katalizöründe ise 5. kullanım sonrası etkinliğin %80 civarında azaldığı görülmektedir. Reaksiyon ortamından alınan numunelerin ICP-MS analizi sonucunda, beta-zeolit katalizöründeki krom içeriğinin %40'ının çözelti ortamına geçtiği tespit edilmiştir. Bu nedenle katalizör etkinliğinin azaldığı düşünülmektedir. Tekrar kullanılabilirlik denemeleri, DMSO ortamında 160°C 30 dakikada yapılmıştır. Cr-USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit katalizörünün etkinliği 5.kullanımdan sonra da aynı kalmıştır. Cr-Beta ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=28$) katalizöründe ise 3.kullanımdan sonra etkinlik %15 düşmüştür.

Selülozun HMF' ye dönüşümünde zeolit katalizörlerinin karakterizasyonu için X-ışını kırınım deseni çekilmiştir. Zeolitlerin XRD desenlerinde her üç zeolit için de kroma ait bir pike rastlanmamıştır. Bu da kromun zeolitın gözeneklerine dağılımının homojen olduğunu göstermektedir. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) sonuçlarına göre, Cr-USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) ve Cr-Beta zeolit katalizörlerinde krom piklerine rastlanmıştır. Bağlanma enerjisi 577.9 eV katalizörlerdeki Cr $2p_{3/2}$ pikine denk gelmektedir. Bu pik Cr $2p_{3/2}$ orbitaline denk gelen Cr^{3+} (Silva ve diğ., 2011, Ayari ve diğ., 2012) tür. Bağlanma enerjisi 579.9 eV olan pik ise Cr^{6+} 'ya denk gelmektedir. Bu şekilde, XRD sonuçlarında gözlemlenemeyen krom içeriği, XPS ile tespit edilmiştir ve katalizörlerde Cr^{+3} ve Cr^{+6} olduğu söylenebilmektedir. Zeolit katalizörlerinin krom içeriklerine ICP-MS ile bakılmıştır. Reaksiyonlardaki etkinliği en iyi olan katalizörün (USY zeolit ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$)) krom içeriği ağırlıkça %1.49' dur. Diğer iki zeolit katalizörünün ise krom içerikleri USY zeolit ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=15$)'in 0,45 ve Beta zeolit ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=28$)'in 1.19'dur. Etkinliği düşük olan katalizörün krom içeriği de düşüktür. En yüksek verimin elde edildiği CrO_x -USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit katalizörün asiditesinin belirlenebilmesi için NH_3 -TPD analizi yapılmıştır. USY zeolit için toplam amonyak adsorpsiyonu 2.5 mmol/g, Cr-USY zeolite için 2.95 mmol/g 'dır. Bu nedenle, Cr yüklemesi ile katalizörün asiditesinde kısmen artış olduğu görülmüştür. 130-140°C aralığı fiziksel adsorbe amonyak, 200°C zayıf asidik merkezler ve 370°C' deki pik ise kuvvetli asidik merkezleri göstermektedir. Ayari ve arkadaşları (2012), USY zeolite ve CrO_x -USY zeolit için NH_3 -TPD profillerini sunmuştur. USY zeolit için yüksek sıcaklık desorpsiyon pik değerini 550°C' de görmüşlerdir. Cr-USY zeolitini pikini incelediklerinde, USY zeolite görülen pikin tepe noktasının kaybolduğunu belirtmişlerdir (Ayari ve diğ., 2012).

Sonuç ve öneri olarak; sentezlediğimiz katı asit katalizörlerden Cr-USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$) zeolit katalizörü ile iyonik sıvı ortamında iyi verim elde edilmiştir. Ancak kullandığımız Cr-zeolit katalizörlerin iyonik sıvı ortamında tekrar kullanılabilirlikleri, katalizör yapısındaki kromun çözelti ortamına geçmesinden ötürü çok düşüktür. HMF veriminin yüksek ve iyonik sıvı ortamında tekrar kullanılabilirliğin iyi olacağı farklı katı katalizörlerin sentezlenmesi çalışmanın ilerleyen safhaları için faydalı olacaktır. İyonik sıvı ve DMSO' ya ek olarak farklı çözücüler de bu reaksiyon sisteminde kullanılarak geliştirilebilir. Ayrıca ultrasound sistem ile ilgili daha detaylı çalışmalar yapılarak selülozun hidrolizinde bu sistemin etkisi araştırılabilir.



KAYNAKLAR

- [1]. Alam M.I., Dea S., Singha B., Sahaa B., Mahdi M., Omar A., 2014, "Titanium hydrogenphosphate: An efficient dual acidic catalyst for 5-hydroxymethylfurfural (HMF) production", *Applied Catalysis A: General* 486, 42–48.
- [2]. Almeida R.M., Albuquerque N.J.A., Souza F.T.C., Meneghetti S.M.P., 2016, "Catalysts based on TiO₂ anchored with MoO₃ or SO₄²⁻ for conversion of cellulose into chemicals", *The Royal Society of Chemistry*, 3137–3142.
- [3]. Alonso D. M., Wettstein S. G., Dumesic J. A., 2012, "Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals", *Chem. Soc. Rev.*, 41, 8075–8098.
- [4]. Ayari F., Mhamdia M., Hammedia T., Álvarez-Rodríguez J., Guerrero-Ruiz A.R., Delahay G., Ghorbela A., 2012, "Influence of the parent zeolite structure on chromium speciation and catalytic properties of Cr-zeolite catalysts in the ethylene ammoxidation", *Applied Catalysis A: General* 439–440, 88–100.
- [5]. Bai X., Wang J.Y., Men N., Zang S.L., 2018, "Degradation of microcrystalline cellulose to 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by CrCl₃/[R₄N]ReO₄", *Catalysis Communications*, 104, 37-80.
- [6]. Boucetta, C., Kacimi, M., Ensouque, A. Piquemal, J. Y., Bozon-Verduraz, F., Ziyad, M. 2009. "Oxidative dehydrogenation of propane over chromium-loaded calcium-hydroxyapatite" *Appl. Catal. A-Gen.*, 356: 201-210.
- [7]. Chidambaram M., Bell A. T., 2010, "A two-step approach for the catalytic conversion of glucose to 2,5-dimethylfuran in ionic liquids", *Green Chem.*, 12, 1253–1262.
- [8]. Chu S., Yang L., Guo X., Dong L., Chen X., Li Y., Mu X., 2018, "The influence of pore structure and Si/Al ratio of HZSM-5 zeolites on the product distributions of α -cellulose hydrolysis", *Molecular Catalysis* 445, 240–247.
- [9]. Corma A., Torre O., Renz M., 2012, "Production of high quality diesel from cellulose and hemicellulose by the Sylvan process: catalysts and process variables", *Energy & Environmental Science*, 5, 6328.
- [10]. Costa T.W., 2013, "Zeolite Beta - The Conversion of Cellulose to HMF", Faculty of mathematics and natural sciences Department of Chemistry and Chemical Engineering.
- [11]. Dam H.E., Kieboom A.P.G., Bekkum H.V., 1986, "The Conversion of Fructose and Glucose in Acidic Media: Formation of Hydroxymethylfurfural", *Biosynthesis Nutrition Biomedical*, Volume 38, 95-101.
- [12]. Daorattanachai P., Khemthong P., Viriya N., Laosiripojana N., Faungnawakij K., 2015, "Effect of calcination temperature on catalytic performance of alkaline earth phosphates in hydrolysis/dehydration of glucose and cellulose", *Chemical Engineering Journal* 278, 92–98.

- [13]. Demirbas A., 2009, "Biofuels from Agricultural Biomass", *Energy Sources, Part A*, 31, 1573–1582.
- [14]. El-Sakhawy M., Hassan M. L., 2007, "Physical and mechanical properties of microcrystalline cellulose prepared from agricultural residues", *Carbohydrate Polymers*, 67, 1-10.
- [15]. Eminov S., Filippousi P., Brandt A., Wilton-Ely J.D.E.T., Hallett J.P., 2016, "Direct Catalytic Conversion of Cellulose to 5-Hydroxymethylfurfural Using Ionic Liquids", *Inorganics*, 4, 32.
- [16]. Gallo J.M.R., Alonso D.M., Mellmer M.A., Dumesic J.A., 2013, "Production and upgrading of 5-hydroxymethylfurfural using heterogeneous catalysts and biomass-derived solvents", *Green Chem.*, 15, 85–90.
- [17]. Girisuta B., Jansen L.P.B.M., Heeres H.J., 2006, "A kinetic study on the decomposition of 5-hydroxymethylfurfural into levulinic acid", *Green Chem.* 8, 701–709.
- [18]. Groen J. C., Peffer L.A.A., Moulijn J.A., Ramirez J.P., 2004, "Mesoporosity development in ZSM-5 zeolite upon optimized desilication conditions in alkaline medium", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 241, 53–58.
- [19]. Guo F., Fang Z., Xu C. C., Smith Jr. R.L., 2012, "Solid acid mediated hydrolysis of biomass for producing biofuels", *Progress in Energy and Combustion Science*, 38, 672-690.
- [20]. Hallac B.B., Ragauskas A.J., 2011, "Analyzing cellulose degree of polymerization and its relevancy to cellulosic ethanol", Georgia Institute of Technology. Atlanta, Georgia, USA.
- [21]. Hosseini S.G., Abazari R., Gavi A. 2014. "Pure CuCr_2O_4 nanoparticles: Synthesis, characterization and their morphological and size effects on the catalytic thermal decomposition of ammonium perchlorate", *Solid State Sciences* 37, 72-79.
- [22]. Hsu W. H., Lee Y. Y., Peng W. H., Wu K. C. W., 2011, "Cellulosic conversion in ionic liquids (ILs): Effects of H_2O /cellulose molar ratios, temperatures, times, and different ILs on the production of monosaccharides and 5-hydroxymethylfurfural (HMF)", *Catalysis Today*, 174, 65– 69.
- [23]. Hu L., Wu Zhen, Xu J., Sun Y., Lin L., Liu S., 2014, "Zeolite-promoted transformation of glucose into 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquid", *Chemical Engineering Journal* 244, 137–144.
- [24]. Jeffroy M., Draghib C.N., Boutin A., 2014, "Molecular simulation of zeolite flexibility" *Molecular Simulation*, Vol. 40, Nos. 1–3, 6–15.
- [25]. Kazi F.K., Patel A.D., Ruizi J.C.S., Dumesic J.A., Anex R.P., 2011, "Techno-economic analysis of dimethylfuran (DMF) and hydroxymethylfurfural (HMF) production from pure fructose in catalytic processes", *Chemical Engineering Journal* 169, 329–338.

- [26]. Kevin C., Wu W., 2015, "Synthesis of Multi-functionalized Mesoporous Silica Nanoparticles for Cellulosic Biomass Conversion", *Green Chemistry*, No. 33, Heterogeneous Catalysis for Today's Challenges: Synthesis, Characterization and Applications Edited by Brian Trewyn, The Royal Society of Chemistry, Published by the Royal Society of Chemistry.
- [27]. Kobayashi H., Fukuoka A., 2013, "Synthesis and utilisation of sugar compounds derived from lignocellulosic biomass", *Green Chem.*, 15, 1740.
- [28]. Li J., Zhang X., Xiu H., He H., 2015, "Ultrasonic enhance acid hydrolysis selectivity of cellulose with HCl-FeCl₃ as catalyst", *Carbohydrate Polymers* 117, 917-922.
- [29]. Liu D., Chen E. Y. X., 2014, "Organocatalysis in biorefining for biomass conversion and upgrading", *Green Chemistry*, 16, 964-981.
- [30]. Liu B., Ba C., Jin M., Zhang Z., 2015, "Effective conversion of carbohydrates into biofuel precursor 5-hydroxymethylfurfural (HMF) over Cr-incorporated mesoporous zirconium phosphate", *Industrial Crops and Products*, 76, 781-786.
- [31]. Min H.S., Nizam N.A., Haruna A.O., Alaba P., 2017, "Zeolites: Synthesis, Characterization & Practice", Ideal International E – Publication Pvt. Ltd., India.
- [32]. Mirzaei H.M and Karimi B., 2015, "Sulphanilic acid as a recyclable bifunctional organocatalyst in the selective conversion of lignocellulosic biomass to 5-HMF", *Green Chemistry*.
- [33]. Mukherjee A., Dumont M.J., Raghavan V., 2015, "Sustainable production of hydroxymethylfurfural and levulinic acid: Challenges and opportunities", *Biomass and bioenergy*, 72, 143-183.
- [34]. Nguyen V., Lewis D., Chen W.H., Huang H.W., Allothman Z.A., Yamauchi Y., Wu K.C.W., 2016, "Combined treatments for producing 5-hydroxymethylfurfural (HMF) from lignocellulosic biomass", *Catalysis Today* 278, 344-349.
- [35]. Nikolla E., Leshkow Y.R., Moliner M., Davis M.E., 2011, "One-Pot" Synthesis of 5-(Hydroxymethyl) furfural from Carbohydrates using Tin-Beta Zeolite" *ACS Catalysis*, 1, 408-410.
- [36]. Niwa M., Suzuki K., Isamoto K., Katada N., 2006, "Identification and Measurements of Strong Brønsted Acid Site in Ultrastable Y (USY) Zeolite", *J. Phys. Chem. B* 110, 264-269.
- [37]. Ogo S., Nishio T., Sekine H., Onda A., Sekine Y., 2016, One pot direct catalytic conversion of cellulose to C3 and C4 hydrocarbons using Pt/H-USY zeolite catalyst at low temperature", *Fuel Processing Technology* 141, 123-129.
- [38]. Patil R., Sushil K.R., Lund C.R.F., 2011, "Formation and Growth of Humins via Aldol Addition and Condensation during Acid-Catalyzed Conversion of 5-Hydroxymethylfurfural", Department of Chemical and Biological Engineering,

University at Buffalo, SUNY, Buffalo, New York 14260, United States, Energy Fuels 25, 4745–4755.

- [39]. Rinaldi R., Schuth F., 2009, “Design of solid catalysts for the conversion of biomass”, Energy Environ. Sci., 2, 610–626.
- [40]. Rosatella A.A., Simeonov S.P., Fradea 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.
- [41]. Rout P.K., Nannaware A.D., Prakash O., Kalra A., Rajasekharan R., 2016, “Synthesis of hydroxymethylfurfural from cellulose using green processes: A promising biochemical and biofuel feedstock” Chemical Engineering Science, 142, 318–346.
- [42]. Saha B., Abu-Omar M. M., 2014, "Advanced in 5-hydroxymethylfurfural production from biomass in biphasic solvents”, Green Chemistry, 16, 24-38.
- [43]. Shanmugam N., Nagarkar R.D., Kurhade M., 2015, “Microcrystalline cellulose powder from banana pseudostem fibres using bio-chemical route”, Indian Journal Natural Products and Resources. Vol 6 (1), 42-50.
- [44]. Shen Y., Sun J., Yi Y., Li M., Wang B, Xu F., Sun R., 2014, “InCl₃-catalyzed conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural in biphasic system”, Bioresource Technology, 172, 457–460.
- [45]. Shi N., Liu Q., Zhang Q., Wang T., Ma L., 2013, “High yield production of 5-hydroxymethylfurfural from cellulose by high concentration of sulfates in biphasic system, Green Chem., 15, 1967–1974.
- [46]. Shi N., Liu Q., Wang T., Zhang Q., Tu J., Ma L., 2014, “Conversion of Cellulose to 5-Hydroxymethylfurfural in Water-Tetrahydrofuran and Byproducts Identification”, Chinese Journal Of Chemical Physics Volume 27, Number 6.
- [47]. Sidhpuria K.B., Silva A.L.D., Trindade T., Coutinho J.A.P., 2011, “Supported ionic liquid silica nanoparticles (SILnPs) as an efficient and recyclable heterogeneous catalyst for the dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural”, Green Chem., 13, 340.
- [48]. Song J., Fan H., Ma J., Han B., 2013, “Conversion of glucose and cellulose into value-added products in water and ionic liquids”, Green Chem., 15, 2619.
- [49]. 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”, 212-232.
- [50]. Su Y., Brown H.M., Huang X., Zhou X., Amonette J.E., Zhang Z.C., 2009, “Single-step conversion of cellulose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF), a versatile platform chemical”, Applied Catalysis A: General 361, 117–122.

- [51]. Tan M., Zhao L., Zhang Y., 2011, "Production of 5-hydroxymethyl furfural from cellulose in CrCl₂/Zeolite/BMIMCl system", *Biomass and Bioenergy* 35, 1367-1370.
- [52]. Tao F., Songa H., Chou L., 2012, "Efficient conversion of cellulose into furans catalyzed by metal ions in ionic liquids", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 357, 11– 18.
- [53]. Tsilomelekis G., Orella M. J., Lin Z., Cheng Z., Zheng W., Nikolakis V., Vlachos D. G., 2016, "Molecular structure, morphology and growth mechanisms and rates of 5-hydroxymethyl furfural (HMF) derived humins", *Green Chemistry*, 18, 1983.
- [54]. Vyver S.V., Geboers J., Jacobs P.A., Sels B.F., 2011, "Recent Advances in the Catalytic Conversion of Cellulose", *Chem.Cat.Chem.* 3, 82-94.
- [55]. Qi X., Watanabe M., Aida T.M., Smith Jr. R.L., 2011, "Catalytic conversion of cellulose into 5-hydroxymethylfurfural in high yields via a two-step process", *Cellulose* 18:1327–1333.
- [56]. Qi X., Watanabe M., Aida T.M., Smith Jr. R.L., 2009, "Efficient process for conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural with ionic liquids", *Green Chem.*, 11, 1327–1331.
- [57]. Xiao S., Liu B., Wang Y., Fang Z., Zhang Z., 2014, "Efficient conversion of cellulose into biofuel precursor 5-hydroxymethylfurfural in dimethyl sulfoxide–ionic liquid mixtures"., *Bioresource Technology*, 151, 361–366.
- [58]. Xu S., Pan D., Li W., Shen P., Wu Y., Song X., Zhu Y., Xu N., Gao L., Xiao G., 2018, "Direct conversion of biomass-derived carbohydrates to 5-hydroxymethylfurfural using an efficient and inexpensive manganese phosphate catalyst", *Fuel Processing Technology* 181, 199-206.
- [59]. Xu S., Yan X., Bu Q., Xia H., 2016, "Highly efficient conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethyl furfural using the bi-functional CrPO₄ catalyst", *RSC Adv.*, 6, 8048.
- [60]. Yang L., Yan X., Xu S., Chen H., Xia H., Zuo S., 2015, "One-pot synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from carbohydrates using an inexpensive FePO₄ catalyst", *RSC Adv.*, 5, 19900–19906.
- [61]. Yang Y., Hu C., Abu-Omar M.M., 2011, "Conversion of carbohydrates and lignocellulosic biomass into 5-hydroxymethylfurfural using AlCl₃·6H₂O catalyst in a biphasic solvent system", *Green Chem.*, **14**, 509.
- [62]. Yin S., Pan Y., Tan Z., 2011, "Hydrothermal Conversion of Cellulose to 5-Hydroxymethyl furfural" *International Journal of Green Energy*, 8: 234–247.
- [63]. Yoo C.G., Li N., Swannell M., Pan X., 2017, "Isomerization of glucose to fructose catalyzed by lithium bromide in water", *Green Chem.*, 19, 4402.
- [64]. Yousef H. A., Hassan E. B., Steele P., 2013, "Rapid conversion of cellulose to 5-hydroxymethylfurfural using single and combined metal chloride catalysts in ionic liquid", *Fuel Chem Technol*, 41(2), 214-222.

- [65]. Yu I. K. M., Tsang D. C.W., 2017, "Conversion of biomass to hydroxymethylfurfural: A review of catalytic systems and underlying mechanisms", *Bioresource Technology*, 238, 716–732.
- [66]. Wang J., Liu X., Hu B., Lu G., Wang Y., 2012, "Efficient catalytic conversion of lignocellulosic biomass into renewable liquid biofuels *via* furan derivatives", East China University of Science and Technology, The Royal Society of Chemistry.
- [67]. Wolfrom M.L., Schuetz R.D., Cavalieri L.F., 1948, "Chemical Interactions of Amino Compounds and Sugars. HI.1 The Conversion of D-Glucose to 5- (Hydroxymethyl) -2-furaldehyde", Vol. 70, 514-517.
- [68]. Zhang Y., Zhang J., Su D., 2015, "5- Hydroxymethyl furfural: A key intermediate for efficient biomass conversion" *Journal of Energy Chemistry*, 24, 548–551.
- [69]. Zhang Y., Li N., Li M.F., Fan Y.M., 2016, "Highly efficient conversion of microcrystalline cellulose to 5-hydroxymethyl furfural in a homogeneous reaction system", *RSC Adv.*, 6, 21347.
- [70]. Zhou L., Liang R., Ma Z., Wu T., Wu Y., 2013, "Conversion of cellulose to HMF in ionic liquid catalyzed by bifunctional ionic liquids", *Bioresource Technology* 129, 450–455.
- [71]. Zhou L., Liu Z., Shi M., Du S., Su Y., Yang X., Xu J., 2013 "Sulfonated hierarchical H-USY zeolite for efficient hydrolysis of hemicellulose/cellulose", *Carbohydrate Polymers* 98, 146– 151.
- [72]. Zhou L., Heb Y., Maa Z., Lianga R., Wua T., Wua Y., 2015, "One-step degradation of cellulose to 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquid under mild conditions", *Carbohydrate Polymers*, 117, 694–700.
- [73]. Zhou L., Shi M., Cai Q., Wu L., Hu X., Yang X., Chen C., Xu J., 2013, "Hydrolysis of hemicellulose catalyzed by hierarchical H-USY zeolites – The role of acidity and pore structure", *Microporous and Mesoporous Materials*, 169, 54-59.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Esra SEZGİN
Doğum Yeri	Gaziosmanpaşa
Doğum Tarihi	02.11.1989
Uyruğu	<input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
Telefon	05062288122
E-Posta Adresi	esra.sez@hotmail.com
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Gazi Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Kimya Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	Tarih girmek için tıklayın veya dokununuz.

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü Adı	Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Proses ve Reaktör Tasarımı Programı

Makale ve Bildiriler	
Sezgin E., Esen M., Akmaz S., KOÇ S.N., Gürkaynak M.A., “The effect of ultrasound on the conversion of cellulose to 5-Hydroxymethylfurfural”, The Energy & Material Research Conference EMR2017, Lisbon, PORTEKİZ, 2017, pp.23-23	
Esen M., Sezgin E., Akmaz S., KOÇ S.N., Gürkaynak M.A., “Conversion of 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) to 2.5-Dimethylfuran (DMF) using Co based catalyst”, The Energy & Material Research Conference EMR2017, Lisbon, PORTEKİZ, 2017, pp.6-6	
Esen M., Sezgin E., Akmaz S., KOÇ S.N., Gürkaynak M.A., “En Efficient Heterogenous Cr-Zeolite Catalyst for Glucose to 5-Hydroxymethylfurfural Conversion”, NCC6-The 6th Catalysis Conference, Bursa, TÜRKİYE, 2016, pp.124-124	
Sezgin E., Esen M., Akmaz S., KOÇ S.N., Gürkaynak M.A., “The conversion of Cellulose to 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) with zeolite catalysts”, NCC6-The 6th Catalysis Conference, Bursa, TÜRKİYE, 2016, pp.113-113	